



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DISEÑO Y SÍNTESIS DE PORFIRINAS *TRANS*-A₂B₂ CON
CONJUGACIÓN EXTENDIDA UTILIZANDO UNIDADES
ETINIL-PIRENO Y ETINIL-CARBAZOL.**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA

HIRAM MANUEL CASTRO CRUZ



MÉXICO, D.F.

2015



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: M. EN C. JOSÉ MANUEL MÉNDEZ STIVALET

VOCAL: Q. F. B. ANA ADELA SÁNCHEZ MENDOZA

SECRETARIO: DRA. NORMA ANGÉLICA MACÍAS RUVALCABA

1er. SUPLENTE: DR. HÉCTOR GARCÍA ORTEGA

2° SUPLENTE: M. EN C. NORMA CASTILLO RANGEL

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA MOLECULAR, 4-F ANEXO, EDIFICIO A, FACULTAD DE QUÍMICA.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

DRA. NORMA ANGÉLICA MACÍAS RUVALCABA

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. ELIZABETH KATINKA GALVÁN MIRANDA

SUSTENTANTE:

HIRAM MANUEL CASTRO CRUZ

AGRADECIMIENTOS.

A la Dra. Norma y a Elizabeth por permitirme trabajar en el laboratorio 4-F Anexo y ayudar a terminar mi formación aportando todo su conocimiento, orientación, confianza y paciencia.

A los profesores del jurado por su aporte y tiempo a la revisión de la tesis.

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México por la formación brindada estos años.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPIIT, proyecto IN-213615 por el apoyo proporcionado al proyecto.

Al Departamento de Superación Académica por la beca otorgada a través del Subprograma 127 "Formación Básica en Investigación".

A la Q. Georgina Duarte Lisci y a la Dra. Minerva Monroy Barreto por su apoyo en la obtención de los espectros de caracterización de los compuestos de este trabajo y a la QFB Consuelo García Manrique por el equipo de microondas prestado para la parte experimental.

ÍNDICE.

LISTA DE ABREVIATURAS.	i
TABLA DE COMPUESTOS Y SU CLAVE.	iii
RESUMEN.	viii
1. INTRODUCCIÓN.	1
2. ANTECEDENTES.	3
2.1 Porfirinas.	3
2.1.1 Generalidades.	3
2.1.2 Síntesis de porfirinas.	5
2.1.2.1 Condensación del pirrol y el aldehído.	6
2.1.2.2 Mecanismo de reacción.	7
2.1.2.3 A partir de condensaciones con dipirrometenos, dipirrometanos y dipirrilcetonas.	9
2.1.2.3.1 Dipirrometenos.	9
2.1.2.3.2 Dipirrometanos.	10
2.1.2.3.3 Dipirrilcetonas.	11
2.1.2.4 Síntesis de porfirinas trans-A ₂ B ₂ .	12
2.1.3 Características de las porfirinas.	13
2.1.3.1 Sustitución electrofílica aromática (S _E Ar).	14
2.1.3.2 Resonancia Magnética Nuclear.	14
2.1.3.3 Espectro UV-Visible.	16
2.1.3.3.1 Porfirina base libre.	18
2.1.3.3.2 Porfirina metalada.	19
2.1.4 Porfirinas con conjugación extendida.	21
2.1.4.1 Síntesis.	23
2.2 Pireno y carbazol.	25
2.2.1 Pireno.	25
2.2.2 Carbazol.	26

3.	JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.	27
4.	SECCIÓN EXPERIMENTAL.	32
4.1	Materiales y Reactivos.	32
4.2	Equipos.	34
4.3	Experimental.	35
4.3.1	RUTA I.	35
4.3.1.1	Síntesis de 3-yodo-carbazol (A-czol).	35
4.3.1.2	Síntesis de 3-(3-carbazil)-2-propinol (B-czol).	35
4.3.1.3	Síntesis de 3-(3-carbazil)-2-propinal (C-czol).	36
4.3.1.4	Síntesis de ICN.	36
4.3.1.5	Síntesis de 1-yodo-pireno (A-pir).	37
4.3.1.6	Síntesis de 3-(1-pirenil)-2-propinol (B-pir).	38
4.3.1.7	Síntesis de 3-(1-pirenil)-2-propinal (C-pir).	38
4.3.1.8	Síntesis de 4-(octiloxi)-benzaldehído (D).	39
4.3.1.9	Síntesis de <i>meso</i> -[4-(octiloxi)-fenil]-2,2'- dipirrometano (E).	39
4.3.1.10	Síntesis alternativa de <i>meso</i> -[4-(octiloxi)- fenil]-2,2'-dipirrometano (E).	40
4.3.1.11	Síntesis de 5,15-bis[2-(1-pirenil)etnil]- 10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina (F-pir) a partir de los intermediarios C-pir y E .	41
4.3.2	RUTA IIa.	41
4.3.2.1	Síntesis de 2,2'-dipirrometano (G).	41
4.3.2.2	Síntesis de 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]- porfirina (H).	42
4.3.2.3	Síntesis de {5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]- porfirinato} zinc (II) (H-Zn).	42
4.3.2.4	Síntesis de {5,15-dibromo-10,20-bis- [4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (I-Zn).	43

4.3.2.5	Síntesis de {5,15-bis[2-(trimetilsilil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (J-Zn).	43
4.3.2.6	Síntesis de {5,15-bis-etnil-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (K-Zn).	44
4.3.2.7	Síntesis de {5,15-bis[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) [F-Zn(czol)] a partir de los intermediarios K-Zn y A-czol .	45
4.3.2.8	Síntesis de {5,15-bis-[2-(1-pirenil)etnil]-10,20-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) [F-Zn(pir)] a partir de los intermediarios K-Zn y A-pir .	45
4.3.3	RUTA IIb.	46
4.3.3.1	Síntesis de 3-[2-(trimetilsilil)etnil]-carbazol (L-czol).	46
4.3.3.2	Síntesis de 3-etnil-carbazol (M-czol).	46
4.3.3.3	Síntesis de {5,15-bis[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) F-Zn(czol) a partir de los intermediarios I-Zn y M-czol .	47
4.3.3.4	Síntesis de 1-[2-(trimetilsilil)etnil]-pireno (L-pir).	48
4.3.3.5	Síntesis de 1-etnil-pireno (M-pir).	48
4.3.3.6	Síntesis de {5,15-bis[2-(1-pirenil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) F-Zn(pir) a partir de los intermediarios I-Zn y M-pir .	49

5.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.	50
5.1	RUTA I.	50
5.1.1	Reacción de yodación del carbazol.	50
5.1.2	Acoplamiento de Sonogashira. Preparación de 3-(3-carbazil)-2-propinol (B-czol).	52
5.1.3	Oxidación del 3-(3-carbazil)-2-propinol.	56
5.1.4	Preparación de ICN.	57
5.1.5	Yodación del pireno con ICN.	57
5.1.6	Acoplamiento de Sonogashira. Preparación de 3-(1-pirenil)-2-propinol (B-pir).	59
5.1.7	Oxidación de 3-(1-pirenil)-2-propinol.	62
5.1.8	Alquilación de 4-hidroxibenzaldehído.	63
5.1.9	Preparación de <i>meso</i> -[4-(octiloxi)-fenil]-2,2'-dipirrometano (E) usando InCl_3 como catalizador.	66
5.1.10	Preparación de <i>meso</i> -[4-(octiloxi)-fenil]-2,2'-dipirrometano (E) usando I_2 como catalizador.	67
5.1.11	Condensación 2 + 2 de MacDonalld entre los intermediarios C-pir y E para obtener 5,15-bis-[(1-pirenil)etinil]-10,20-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina (F-pir).	68
5.2	RUTA IIa.	69
5.2.1	Preparación de 2,2'-dipirrometano (G).	69
5.2.2	Condensación 2 + 2 de MacDonalld entre los intermediarios G y D para obtener 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina (H).	70
5.2.3	Metalación de 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina.	75
5.2.4	Bromación de {5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II).	76
5.2.5	Acoplamiento de Sonogashira. Etilación de {5,15-bis-bromo-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II).	77

5.2.6	Desililación de {5,15-bis[2-(trimetilsilil)etinil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II).	83
5.2.7	Acoplamiento de Sonogashira entre la dietinilporfirina K-Zn y 3-yodo-carbazol (A-czol) ó 1-yodo-pireno (A-pir).	86
5.3	RUTA IIb.	87
5.3.1	Acoplamiento de Sonogashira. Etilación del 3-yodo-carbazol.	87
5.3.2	Desililación de 3-[2-(trimetilsilil)etinil]-carbazol.	89
5.3.3	Acoplamiento de Sonogashira entre los intermediarios dibromoporfirina I-Zn y 3-etinil-carbazol M-czol .	92
5.3.4	Acoplamiento de Sonogashira. Etilación del 1-bromo-pireno.	108
5.3.5	Desililación de 1-[2-(trimetilsilil)etinil]-pireno.	111
5.3.6	Acoplamiento de Sonogashira. entre los intermediarios dibromoporfirina I-Zn y el 3-etinil-pireno M-pir .	113
5.4	Espectros UV-Visible.	116
6.	CONCLUSIONES.	120
7.	PERSPECTIVAS.	122
8.	REFERENCIAS.	123
	ANEXO.	131

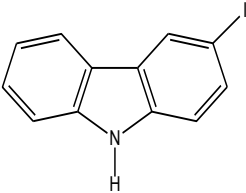
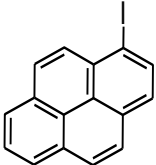
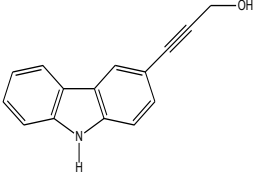
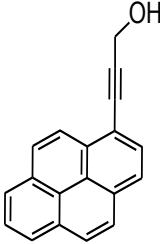
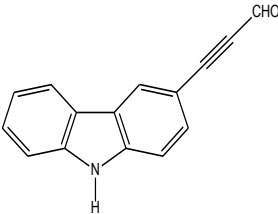
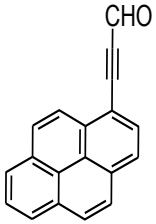
LISTA DE ABREVIATURAS.

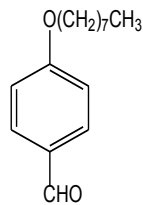
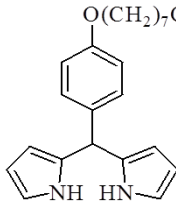
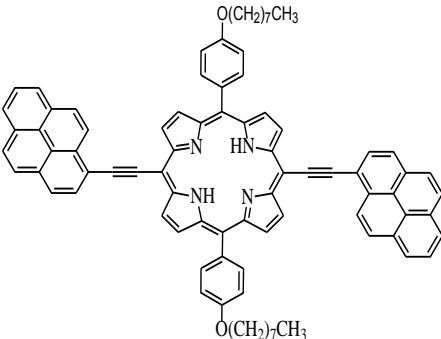
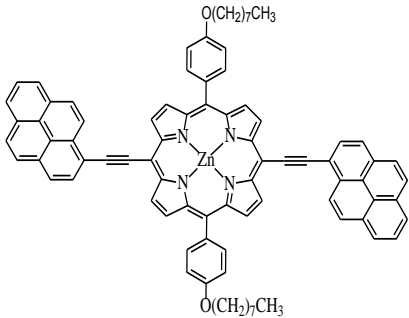
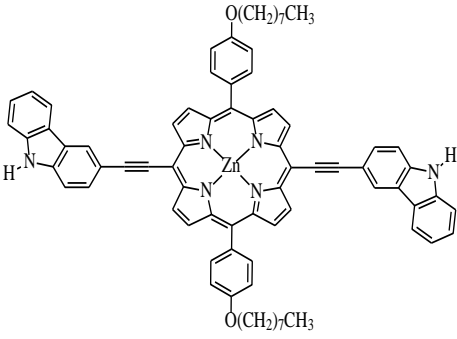
[M + 2]	Ión molecular más 2 unidades.
[MH] ⁺	Ión molecular positivo con hidrógeno.
AcOEt	Acetato de etilo.
AcOH	Ácido acético.
AIST	Por sus siglas en ingles Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología Industrial Avanzada.
Benceno-d ₆	Benceno deuterado.
BF ₃ Et ₂ O	Étereato de trifluoruro de boro.
br s	Señal simple ancha (Broad singlet).
C ¹³	Isótopo de carbono-13.
cc	Cromatografía en columna abierta.
ccf	Cromatografía en capa fina.
CDCl ₃	Cloroformo deuterado.
Cl ³⁵	Isótopo de cloro-35
COSY	Espectroscopia de Correlación (Correlation Spectroscopy).
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano.
d	Señal doble.
dd	Doble de dobles.
DDQ	2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona.
DMF	N,N-Dimetilformamida
dt	Doble de triples.
EM	Espectrometría de Masas
EM-CG	Espectrometría de Masas acoplada con Cromatografía de Gases
EM-FAB	Espectrometría de Masas con Bombardeo de Átomos Rápidos (Fast Atom Bombardment).
HOMO	Orbital Molecular más Alto Ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital).
H _β	Hidrógeno en la posición beta de la porfirina.

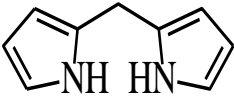
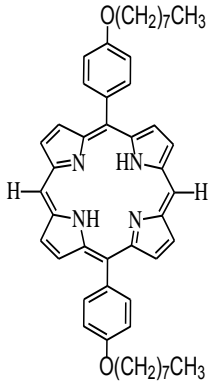
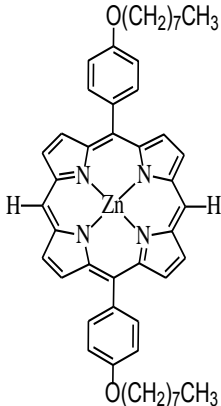
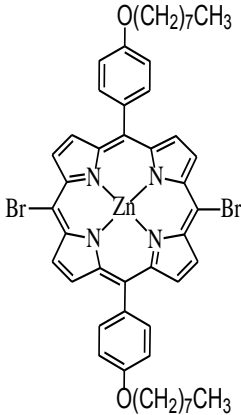
I^{127}	Isótopo de yodo-127.
J	Constante de acoplamiento.
LUMO	Orbital Molecular más Bajo no Ocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).
m	Señal múltiple
m/z	Relación masa/carga.
MeOH	Metanol
min	Minutos.
NBS	N-bromosuccinimida.
nm	Nanómetros.
NOESY	Espectroscopia de Efecto Nuclear Overhauser (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy).
PCC	Clorocromato de Piridinio.
$PdCl_2(PPh_3)_2$	Dicloruro de Bis(trifenilfosfina)paladio (II).
$Pd(PPh_3)_4$	Tetra(trifenilfosfina)paladio (0).
$Pd_2(dba)_3$	Tris(dibenzilideneacetona)dipaladio (0).
q	Señal quíntuple.
R _f	Relación de frentes o factor de corrimiento ^a
RMN- ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno.
RMN 2D	Resonancia Magnética Nuclear en dos dimensiones.
s	Señal simple.
S _E Ar	Sustitución Electrofílica Aromática.
t	Señal triple.
THF	Tetrahidrofurano.
THF-d ₈	Tetrahidrofurano deuterado.
Tolueno-d ₈	Tolueno deuterado.
δ	Desplazamiento químico.
λ	Longitud de onda.
λ _Q	Longitud de onda de las bandas Q.
λ _{Soret}	Longitud de onda de la banda Soret.

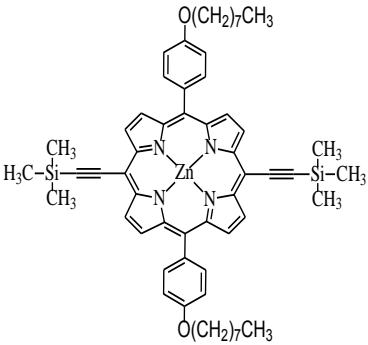
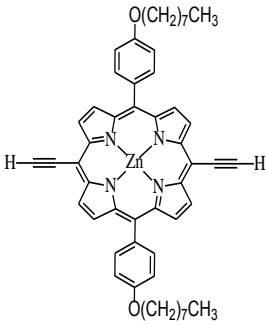
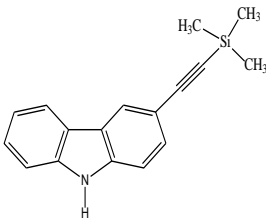
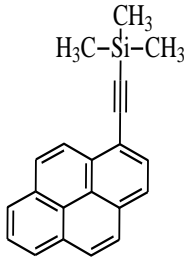
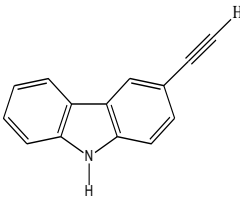
^a es una relación de distancias, y se expresa como el cociente entre la distancia recorrida por la sustancia y la distancia recorrida por el disolvente hasta el frente del eluyente.

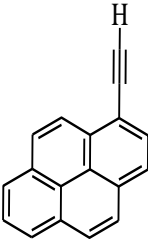
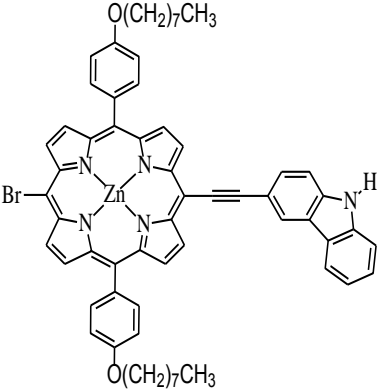
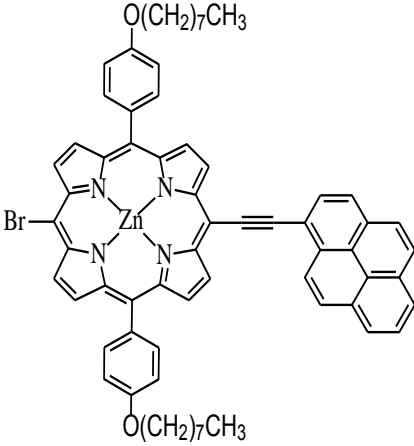
TABLA DE COMPUESTOS Y SU CLAVE.

Clave	Nombre	Estructura
A-czol	3-yodo-carbazol	
A-pir	1-yodo-pireno	
B-czol	3-(3-carbazil)-2-propinol	
B-pir	3-(1-pirenil)-2-propinol	
C-czol	3-(3-carbazil)-2-propinal	
C-pir	3-(1-pirenil)-2-propinal	

Clave	Nombre	Estructura
D	4-(octiloxi)-benzaldehído	
E	<i>meso</i> -[4-(octiloxi)-fenil]-2,2'-dipirrometano	
F-pir	5,15-bis[2-(1-pirenil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina	
F-Zn(czol)	{5,15-bis[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II)	
F-Zn(pir)	{5,15-bis-[2-(1-pirenil)etnil]-10,20-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II)	

Clave	Nombre	Estructura
G	2,2'-dipirrometano	
H	5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina	
H-Zn	{5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II)	
I-Zn	{5,15-dibromo-10,20-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II)	

Clave	Nombre	Estructura
J-Zn	{5,15-bis[2-(trimetilsilil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II)	
K-Zn	{5,15-bis-etnil-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II)	
L-czol	3-[2-(trimetilsilil)etnil]-carbazol	
L-pir	1-[2-(trimetilsilil)etnil]-pireno	
M-czol	3-etnil-carbazol	

Clave	Nombre	Estructura
M-pir	1-etinil-pireno	
N-Zn(czol)	<p>{5-bromo-15-[2-(3-carbazil)etinil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II)</p>	
N-Zn(pir)	<p>{5-bromo-15-[2-(1-pirenil)etinil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II)</p>	

RESUMEN.

Se probaron dos rutas sintéticas para la obtención de dos porfirinas de Zn tipo *trans*-A₂B₂ conteniendo octiloxi-fenilos en las posiciones 10-, 20- y carbazil-etinilo o pirenil-etinilo en las posiciones 5-,15-.

En la primer ruta se sintetizaron 1-yodo-pireno y 3-yodo-carbazol por medio de una sustitución electrofílica aromática de pireno y carbazol con agentes yodantes. Los compuestos yodados se sometieron a una reacción de acoplamiento de Sonogashira con 2-propin-1-ol y posteriormente se oxidaron con clorocromato de piridinio (PCC) para obtener el correspondiente aril-propinal. Sin embargo, el carbazil-propinal es inestable y no pudo completarse la ruta con esta unidad aromática.

Por otro lado, a partir de 4-hidroxibenzaldehído y 1-bromo-octano se sintetizó 4-(octiloxi)-benzaldehído, el cual se hizo reaccionar con pirrol para obtener el dipirrometano sustituido en la posición *meso*- con el octiloxi-fenilo. Se realizó la condensación 2 + 2 de MacDonald entre el *meso*-octiloxi-dipirrometano y el pirenil-propinal obteniéndose una mezcla compleja de productos de la cual no se logró aislar la porfirina de interés.

En la segunda ruta se sintetizó 2,2'-dipirrometano a partir de paraformaldehído y pirrol usando cloruro de indio (III) como catalizador. Se realizó la condensación 2 + 2 de MacDonald entre este dipirrometano y 4-(octiloxi)-benzaldehído; la mezcla se oxidó con 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) para obtener 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina. Esta porfirina fue metalada con Zn (II) y se bromó en las posiciones *meso*- con N-bromosuccinimida (NBS). Posteriormente se realizó una reacción de acoplamiento de Sonogashira entre la porfirina dibromada y trimetilsililacetileno. Se eliminó la unidad trimetilsilano con carbonato de potasio en benceno-metanol para obtener {5,15-bis-etinil-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II). El acoplamiento final con 1-yodo-pireno y 3-yodo-carbazol no tuvo éxito debido a que la porfirina presentó una reacción secundaria de homoacoplamiento en presencia de los catalizadores de Pd y CuI que se utilizan en la reacción de Sonogashira.

Se probó una variación de la segunda ruta que consistió en el acoplamiento de Sonogashira entre la porfirina dibromada y dos equivalentes de etinil-arilo (1-etinil-

pireno o 3-etinil-carbazol). Los compuestos de etinil-arilo se sintetizaron por medio de una reacción de acoplamiento de Sonogashira entre el compuesto aromático halogenado correspondiente (1-bromo-pireno ó 3-yodo-carbazol) y etiniltrimetilsilano, seguido de eliminación del grupo protector con carbonato de potasio en benceno-metanol.

Como productos de la reacción de acoplamiento de Sonogashira entre la porfirina dibromada y el etinil-arilo se obtuvieron las dos porfirinas de interés: 5,15-bis[2-(3-carbazil)etinil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) **F-Zn(czol)** y {5,15-bis[2-(1-pirenil)etinil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) **F-Zn(pir)**. Además de las correspondientes porfirinas monosustituidas: {5-bromo-15-[2-(3-carbazil)etinil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) **N-Zn(czol)** y {5-bromo-15-[2-(1-pirenil)etinil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) **N-Zn(pir)**.

Todos los compuestos sintetizados, así como los diferentes intermediarios de reacción de ambas rutas, se caracterizaron por Resonancia Magnética Nuclear de protones RMN-¹H, Espectrometría de Masas (EM) y espectroscopia UV-visible. Para los productos finales se realizaron también estudios de resonancia en dos dimensiones. Los espectros UV-visible muestran que la introducción de entidades de carbazol y pireno provoca desplazamientos batocrómicos cuando se comparan con las porfirinas sintetizadas que no contienen estas entidades. Estos resultados indican una reducción en la diferencia energética entre los orbitales HOMO y LUMO de la porfirina y demuestran que la presencia del puente etino entre el anillo de porfirina y las entidades de pireno y carbazol contribuye a extender la conjugación del centro porfirínico.

1. INTRODUCCIÓN.

Las porfirinas son compuestos macrocíclicos altamente coloridos que por sus propiedades ópticas, electrónicas y redox participan en dos de los procesos fundamentales para la existencia de la vida: la fotosíntesis de las plantas y la respiración de los organismos aeróbicos.

A partir de los trabajos de Hans Fischer sobre el aislamiento, caracterización estructural y síntesis de porfirinas, se han buscado y encontrado las mejores condiciones de síntesis y se han ideado varias rutas para su preparación. Esto ha permitido el diseño de estructuras novedosas. Las porfirinas se han sometido también a reacciones de sustitución en las posiciones *meso*- y β - para modificar sus propiedades ópticas, electrónicas y redox con el fin de aprovecharlas en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, como compuestos captadores de luz en celdas fotovoltaicas o en terapia fotodinámica.

Para cumplir con los requisitos que deben tener las estructuras, principalmente para aplicaciones fotovoltaicas, los sustituyentes en la periferia de la porfirina deben disminuir la brecha energética de los niveles HOMO – LUMO, lo que se refleja en un desplazamiento batocrómico de la longitud de onda (λ) de las bandas características del espectro UV-Visible.

En este trabajo se incluye el diseño y preparación de dos nuevas porfirinas de Zn conteniendo entidades aromáticas de pireno y carbazol unidas en posiciones 5,15- por medio de puentes etino. La utilización del puente etino tiene el propósito de evitar la interacción estérica entre los anillos de porfirina y las entidades aromáticas, y así favorecer la planaridad del sistema para lograr una mejor comunicación electrónica entre ambos sistemas.

Para lograr el objetivo se idearon dos rutas de síntesis. La primera ruta involucró la preparación de varios intermediarios de pireno y carbazol, que fueron precursores para la preparación de los ariletinilaldehídos, los que junto con el *meso*-[4-(octiloxi)-fenil]-dipirrometano, sirvieron como materiales de partida para la condensación 2 + 2 de MacDonald.

Para la segunda ruta se planeó obtener la porfirina con las posiciones 5,15- disponibles para modificar por reacciones de sustitución. Por medio de la condensación 2 + 2 de MacDonald entre el 2,2'-dipirrometano y el 4-(octiloxi)-

benzaldehído se obtuvo la 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina. Con el fin de aumentar la reactividad de las posiciones *meso*- libres, y evitar la metalación con el Pd^{II} que se utiliza en reacciones subsiguientes, la porfirina fue metalada con Zn. El tratamiento con N-bromosuccinimida permitió obtener la porfina dibromada en las posiciones *meso*-, la cual sirvió como precursora para la incorporación de las entidades de etinil-pireno y etinil-carbazol. Inicialmente se intentó la siguiente secuencia de reacciones: acoplamiento de Sonogashira entre la dibromoporfirina y el etiniltrimetilsilano, eliminación del trimetilsilano protector y acoplamiento de Sonogashira con la unidad yodo-aromática correspondiente (yodo-carbazol o yodo-pireno). En segundo lugar se probó el acoplamiento de Sonogashira entre la dibromoporfirina metalada y unidades de etinil-pireno y etinil-carbazol. Además de las dos porfirinas disustituidas de interés, en esta reacción se aislaron dos nuevos compuestos, correspondientes al producto de monoacoplamiento entre la dibromoporfirina con etinil-carbazol y etinil-pireno.

Los estudios de espectrofotometría UV-Visible muestran que existe desplazamiento batocrómico de todas las bandas de absorción en las porfirinas mono y disustituidas, lo cual manifiesta que el puente etino conecta las entidades de pireno o carbazol con el anillo de porfirina y permite una eficiente comunicación electrónica en ambos sistemas.

2. ANTECEDENTES.

2.1 Porfirinas.

2.1.1 Generalidades.

Las porfirinas son un conjunto de compuestos coloridos que tienen como base un anillo macrocíclico altamente conjugado compuesto a su vez por cuatro anillos de pirrol unidos por puentes metino.

Los macrociclos de porfirina se encuentran en la naturaleza y participan en dos de los procesos biológicos más importantes para el desarrollo de la vida¹:

- a) La clorofila (Fig. 1a), que es una porfirina reducida de magnesio presente en las hojas de las plantas; tiene la tarea de captar los fotones de la luz solar y convertirlos en energía química para transformar dióxido de carbono en glucosa. Además, uno de los productos secundarios obtenidos es el oxígeno, que es vital para los seres aeróbicos.
- b) El grupo hemo, una porfirina de hierro que se encuentra en la sangre (Fig. 1b), almacena y transporta el oxígeno desde los pulmones a todas las partes del cuerpo donde se requiere para oxidar la glucosa y obtener la energía que requieren los seres vivos. En 1929, el grupo hemo fue sintetizado y su estructura caracterizada por difracción de rayos X, ayudando a entender cómo están distribuidos los átomos del macrociclo^{1,2}.

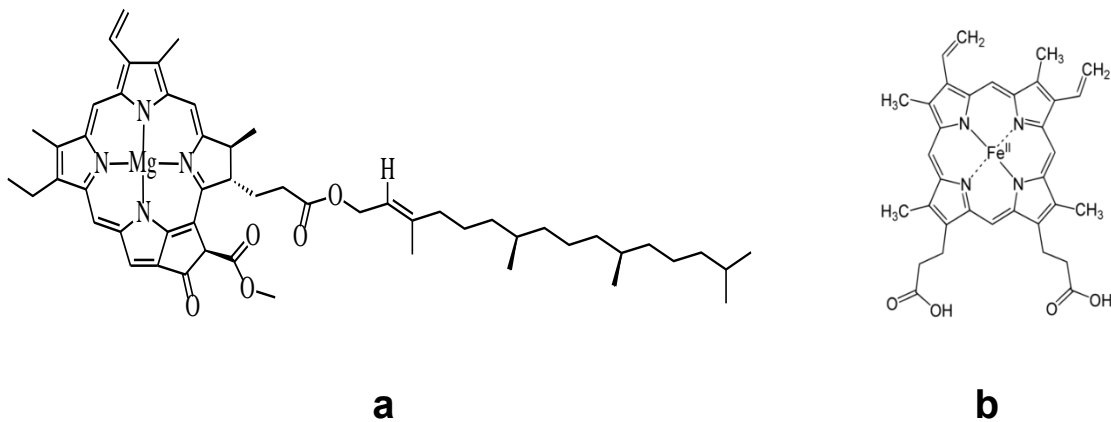


Fig. 1. Estructura de la clorofila (a) y el grupo hemo (b).

Se han encontrado compuestos de porfirina en el petróleo; a diferencia de las porfirinas existentes en los seres vivos, esta clase de porfirinas tiene cationes de níquel y vanadio y han perdido grupos funcionales periféricos, como el grupo fitol de la clorofila³. Debido a que son compuestos naturales estables, se utilizan como indicadores del grado de contaminación en el petróleo.

La porfirina tiene 20 átomos de carbono, que se pueden clasificar y distinguir de acuerdo a su posición en el anillo en α , β - y *meso*-^{1,4,5} (Fig. 2).

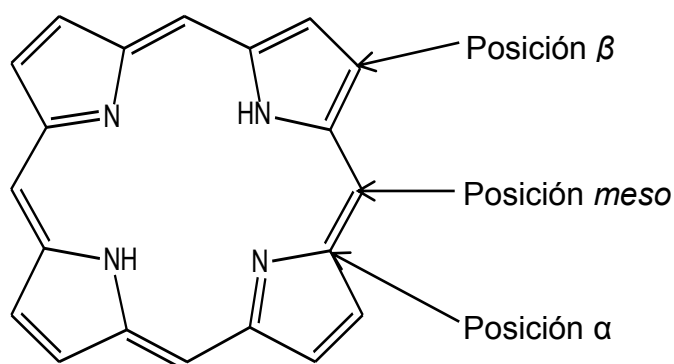


Fig. 2. Identificación de los átomos de carbono.

Las porfirinas encontradas en la naturaleza tienen sustituyentes en las posiciones β -, mientras que las porfirinas con sustituyentes en las posiciones *meso*- se obtienen de manera sintética y tienen gran potencial para emplearlas en dispositivos novedosos¹.

Nomenclatura. Muchas porfirinas recibieron nombres triviales por la fuente de la naturaleza en que se encontraron, como las uroporfirinas; otras por tener sustituyentes iguales en posiciones equivalentes se les dieron nombres simples, como la octaetilporfirina y la tetrafenilporfirina. El primer sistema para nombrar las porfirinas fue diseñado por Hans Fisher¹, el cual consistió en numerar de 1 al 8 las posiciones carbono- β de las porfirinas y a las posiciones *meso*- les dio las letras griegas α , β -, γ y δ (Fig. 3a).

Con el descubrimiento de isómeros de porfirinas con sustituyentes en diferentes posiciones, se complicó la identificación de cada porfirina, por lo que la IUPAC diseñó un sistema de nomenclatura en la que numeró todas las posiciones de carbono que hay en el anillo del 1 al 20, e incluyó a los átomos de nitrógeno con la

numeración del 21 – 24⁵ (Fig. 3b). Las posiciones β - se numeraron con 2-3, 7-8, 12-13 y 17-18, mientras que las posiciones *meso*- quedaron con los números 5, 10, 15 y 20.

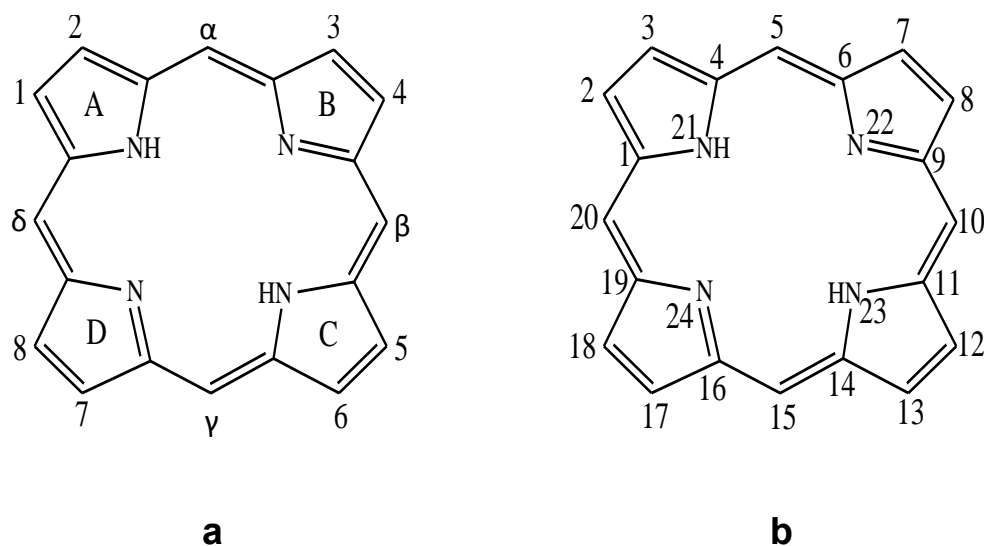


Fig. 3. Nomenclatura de Fischer (a) y de la IUPAC (b) de porfirinas.

2.1.2 Síntesis de porfirinas.

Las porfirinas pueden obtenerse a partir de vegetales con alto contenido de clorofila, como las espinacas, el brócoli, los espárragos, o extraerse de la sangre de animales de consumo, como la res y el cerdo. Sin embargo, la estructura definida de esta clase de porfirinas no permite realizar muchas modificaciones sobre ella y obtenerla implica mucho trabajo y materia prima^{1,6}.

Por medio de síntesis se puede diseñar la estructura de la porfirina cuyas propiedades se desea explorar. Se han encontrado una enorme variedad de métodos de síntesis, que se resumirán a continuación^{1,2,6-10}.

2.1.2.1 Condensación del pirrol y el aldehído.

La forma más simple de obtener porfirinas es a partir de cantidades equivalentes de pirrol y aldehído. En 1935 Rothmund encontró que al colocar estos reactivos en vasos sellados a concentraciones altas y temperaturas superiores a 200 °C en piridina se obtuvieron las porfirinas correspondientes, pero con bajos porcentajes de rendimiento y también productos secundarios como las clorinas.

En 1960, Adler y Longo modificaron las condiciones de Rothmund con la adición de un disolvente orgánico ácido como el ácido acético o el ácido propiónico, redujeron la temperatura a los puntos de ebullición de dichos disolventes y dejaron el matraz en atmósfera normal. Se obtuvieron mejores rendimientos, pero algunos aldehídos no son estables en estas condiciones de reacción.

Con el objetivo de ampliar la síntesis de porfirinas hacia aldehídos poco estables en las condiciones de reacción anteriores, en 1986 Lindsey propuso condiciones más suaves de síntesis de porfirinas a partir de las siguientes observaciones⁸:

1. El pirrol es muy reactivo a la sustitución electrofílica aromática (S_{EAr}) y el aldehído posee un carbono electrofílico muy reactivo, por lo que no deben requerir altas temperaturas de reacción.
2. Se había encontrado que la biosíntesis de porfirinas (clorofila-grupo hemo) procede por medio de un intermediario pirrólico llamado porfobilinógeno (Fig. 4a), que se autocondensa con otras 3 unidades para dar el intermediario reducido de porfirina denominado uroporfirinógeno III (Fig. 4b). Este intermediario necesita reacciones adicionales en las cadenas laterales y finalmente se oxida a la porfirina. De esta forma, la síntesis biomimética de porfirinas debe realizarse en dos pasos: la formación del porfirinógeno (porfirina reducida) a partir de la condensación de pirrol y aldehído y su posterior oxidación.
3. La acidificación de una disolución etanólica de acetona y pirrol dio el porfirinógeno con la apariencia de un precipitado blanco a temperatura ambiente, lo cual demostró la formación de porfirinógenos con catalizador ácido en el laboratorio.
4. La teoría de Jacobson-Stockmayer sobre la condensación-polimerización de un monómero predice que en la dilución total, el producto favorecido

cuantitativamente es el que forma un ciclo, el porfirinógeno, sobre la extensión de la cadena pirrol-aldehído.

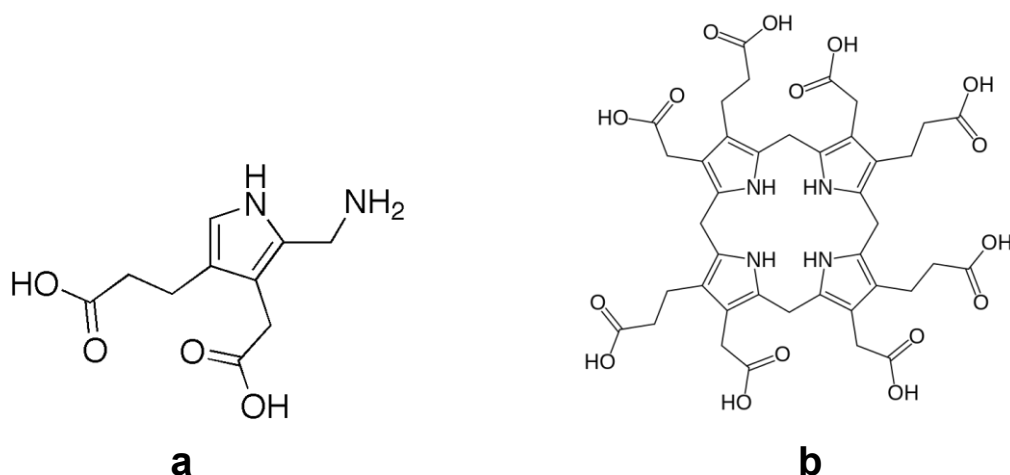


Fig. 4. Estructuras del porfobilinógeno (a) y uroporfirinógeno III (b).

A partir de estas observaciones, Lindsey desarrolló su método de dos pasos en un solo recipiente, que consistió en mezclar cantidades equivalentes de pirrol y aldehído disueltos en CHCl₃ o CH₂Cl₂ con una cantidad catalítica de ácido a temperatura ambiente para formar el porfirinógeno que posteriormente se oxida, generalmente con DDQ. Obtuvo rendimientos más altos y logró obtener porfirinas a partir de aldehídos que no son estables en las condiciones del método de Adler y Longo.

2.1.2.2 Mecanismo de reacción.

El aldehído protonado reacciona con el carbono-2 del pirrol por medio de una S_EAr, formando un compuesto de pirrol-carbinol (**1**). Posteriormente se adiciona otra molécula de pirrol para formar un dipirrometano (**2**). Las posiciones 1 y 9 del dipirrometano siguen siendo reactivas a S_EAr con aldehídos protonados, por lo que pueden formar estructuras tetrapirrólicas (**3**) que al ciclar forman el porfirinógeno (**4**). Finalmente, la adición de tres equivalentes de un agente oxidante, como el DDQ, permite oxidar el porfirinógeno a porfirina (**5**)^{1,7,8,11,12} (Fig. 5).

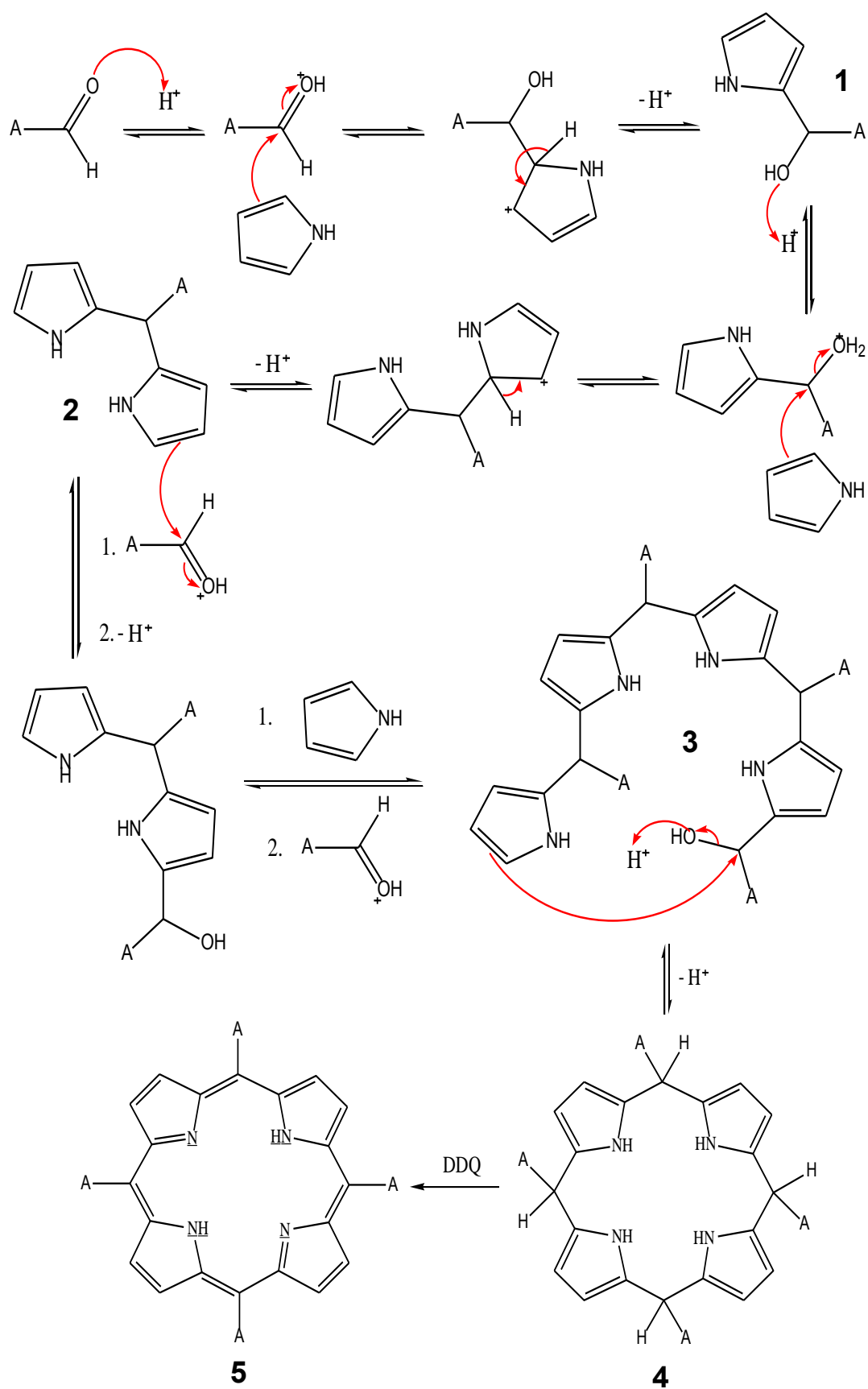


Fig. 5. Mecanismo de reacción de la formación de porfirina.

2.1.2.3 A partir de condensaciones con dipirrometenos, dipirrometanos y dipirrilcetonas.

Otro método propuesto para sintetizar porfirinas es a partir de intermediarios dipirrólicos, entre los cuales se encuentran el dipirrometano (Fig. 6a) y sus formas oxidadas, el dipirrometeno (Fig. 6b) y la dipirrilcetona (Fig. 6c).

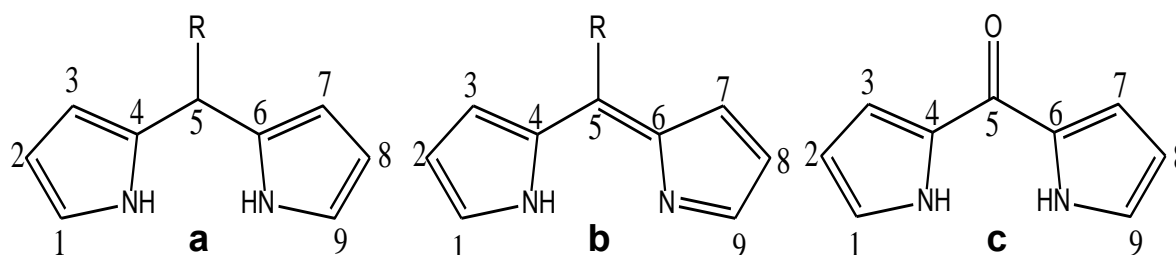


Fig. 6. Dipirrometano (a), dipirrometeno (b) y dipirrilcetona (c).

2.1.2.3.1 Dipirrometenos.

Hans Fisher obtuvo porfirinas por medio de la autocondensación de sales de dipirrometenos con bromos en las posiciones 1 y 9 y otro con metilos en las mismas posiciones^{1,2,6} (Fig. 7). Las principales desventajas de los dipirrometenos son las condiciones drásticas de reacción y los bajos rendimientos obtenidos.

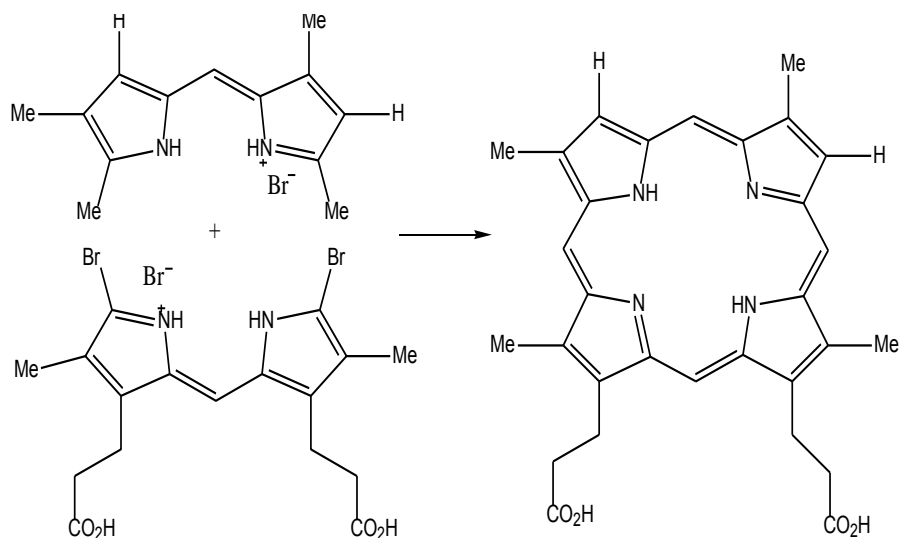


Fig. 7. Síntesis de porfirinas a partir de dipirrometenos.

2.1.2.3.2 Dipirrometanos.

Los dipirrometanos son unidades de construcción de compuestos porfirínicos muy importantes¹³ ya que son reactivos a S_EAr con aldehídos en medio ácido o con intermediarios de reacciones de condensación como el pirrol-carbinol (Fig. 5).

En 1960 MacDonald¹⁴ propuso la síntesis de porfirinas a partir de la condensación en medio ácido de dos diferentes dipirrometanos, uno conteniendo grupos formilo en las posiciones 1- y 9-, y el otro teniendo libres estas posiciones (Fig. 8). El 1,9-diformildipirrometano se obtiene por medio de una formilación Vilsmeier-Haack.

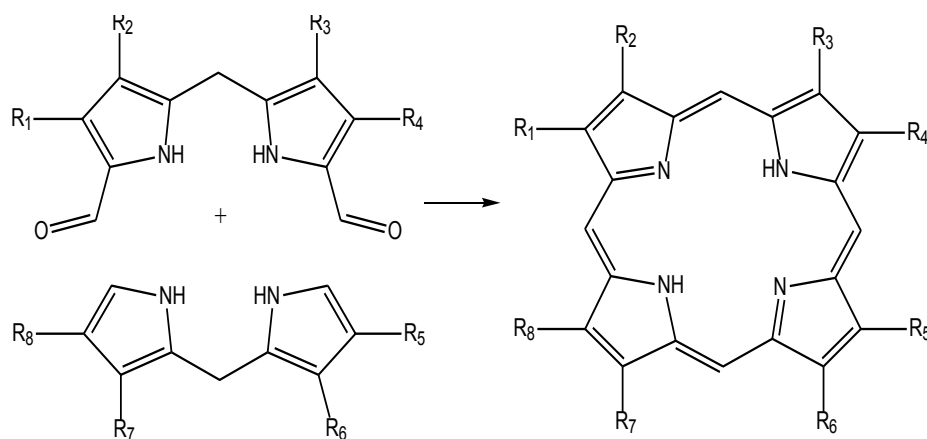


Fig. 8. Condensación de dos diferentes dipirrometanos

En la década de 1980 Lindsey encontró que la reacción entre aldehído y pirrol en exceso, incluso como disolvente, con catalizador ácido obtiene dipirrometano con una pequeña cantidad de tripirrano, el cual se puede separar por medio de una columna de cromatografía con previa eliminación del pirrol por medio de destilación⁸.

Por otra parte, a partir de la condensación de dos dipirrometanos con un solo equivalente de aldehído se generan intermediarios tetrapirrólicos de cadena abierta, unidos con tres puentes metileno, conocidos como bilanos, los que pueden también oxidarse formando a-bilenos, b-bilenos y a,c-biladienos. Estas cadenas tetrapirrólicas son vistos como otro tipo de intermediarios muy comunes en la síntesis de porfirinas, ya que al reaccionar con otro equivalente de aldehído en presencia de un catalizador ácido dan lugar a la formación del porfirinógeno.

2.1.2.3.3 Dipirrilcetonas.

Una variación del método de MacDonald es oxidar el 1,9-diformildipirrometano para obtener la correspondiente dipirril-5-cetona, la cual condensa con el dipirrometano sin sustituyentes en las posiciones 1- y 9-, para obtener una oxoflorina, que posteriormente es reducida a porfirina¹. Es necesario tener dipirrilcetonas con el grupo formilo en las posiciones 1- y 9- debido a que la reactividad de otro tipo de dipirrilcetonas en dichas posiciones hacia la S_EAr es nula, dificultando acoplamiento con dipirrometanos. Otro inconveniente de este tipo de compuestos es que aumenta el número de pasos para llegar a la porfirina, porque implica reducir la oxoflorina (Fig. 9).

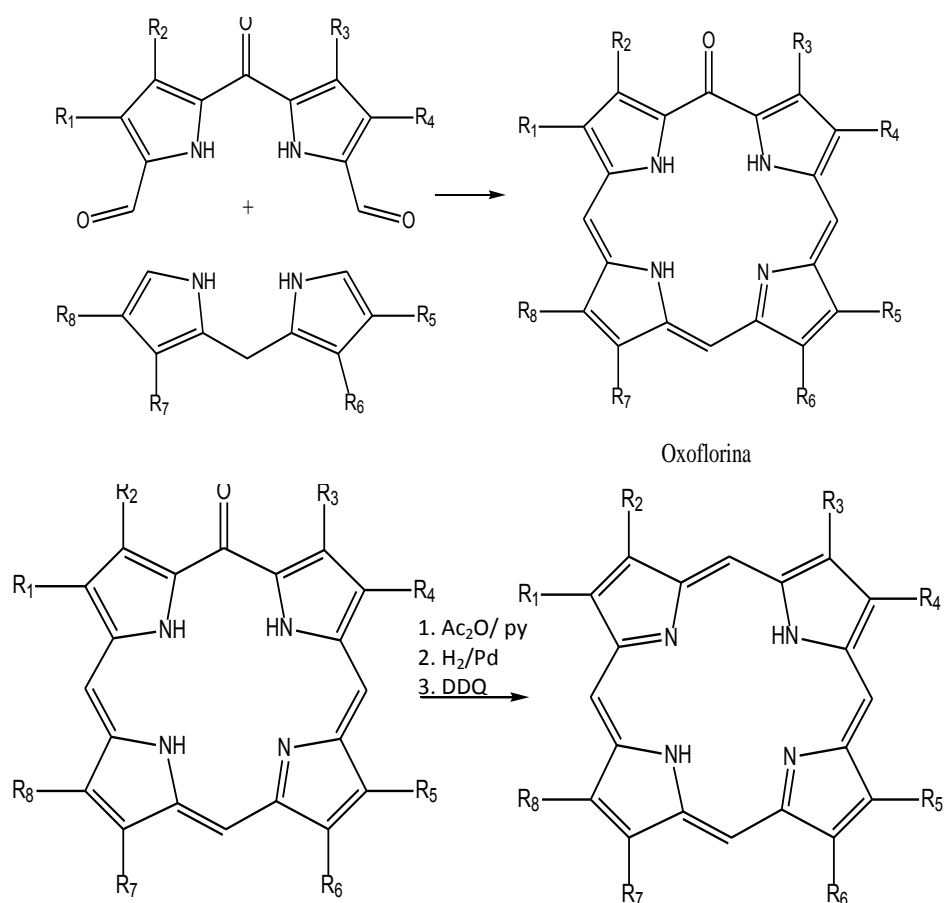


Fig. 9. Condensación de dipirrometano con una dipirrilcetona para obtener la oxoflorina.

2.1.2.4 Síntesis de porfirinas $trans\text{-}A_2B_2$.

Las porfirinas $trans\text{-}A_2B_2$ son compuestos con mucho potencial para desarrollar dispositivos debido a que¹⁵:

- La disposición de los sustituyentes permite generar una cadena de varias entidades con propiedades de interés en una dirección definida.
- La presencia de los sustituyentes arilo en las posiciones 10,20- incrementa la densidad electrónica en el sistema electrónico π de la porfirina, facilitando la reacción de S_EAr .

Al colocarse una mezcla de dos aldehídos A y B en cantidades iguales con pirrol para obtener porfirinas con dos sustituyentes *meso*- diferentes, se espera obtener una distribución binomial de productos, en este caso, una mezcla de seis porfirinas con diferentes proporciones (asumiendo que los aldehídos A y B tienen la misma reactividad): A_4 (6.25%), A_3B (25%), *cis*- A_2B_2 (25%), *trans*- A_2B_2 (12.5%), AB_3 (25%) y B_4 (6.25%)⁸. La mezcla presenta dificultades para separarse, incluso en columna de cromatografía.

Por sus propiedades y utilidad se vuelve prioritario obtener una ruta de síntesis que permita obtener una mayor cantidad de porfirina *trans*- A_2B_2 . Los dipirrometanos son la clave para lograr ese objetivo, ya que permiten llevar en su estructura el sustituyente distinto al que porta el aldehído con el que reacciona por medio de la condensación 2 + 2 de MacDonald (Fig. 10).

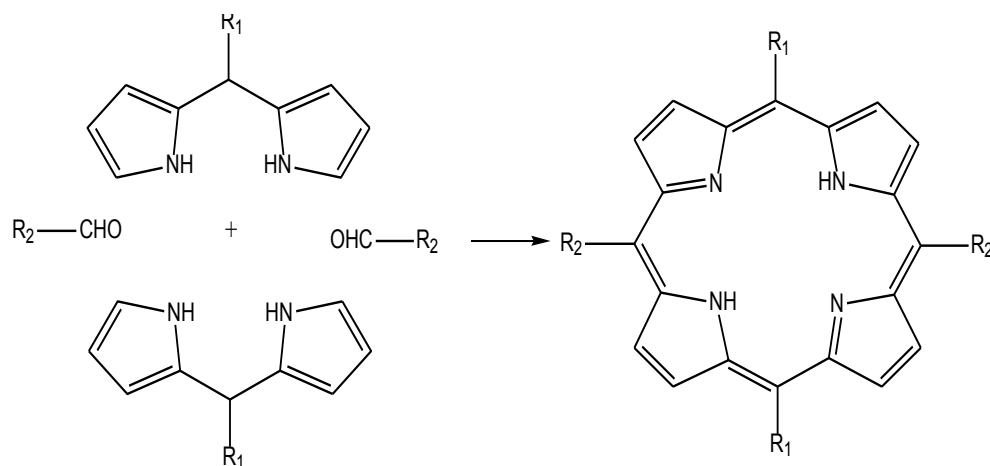


Fig. 10. Síntesis 2 + 2 de MacDonald de una porfirina *trans*- A_2B_2 .

2.1.3 Características de las porfirinas.

La porfirina cumple con las características de un sistema aromático^{1,16}:

- Anillo compuesto con enlaces sencillos y dobles alternados con estructuras resonantes equivalentes.
- Sistema cíclico cerrado y coplanar.
- Cumple con la regla de Hückel: para $n=4$, $4n+2=18$ electrones π .

El anillo de porfirina tiene en realidad 22 electrones π disponibles, pero solamente 18 participan en el sistema conjugado en los átomos del anillo¹⁷ (Fig. 11). Los compuestos reducidos de porfirinas, es decir, las clorinas y las bacterioclorinas también presentan características de sistemas aromáticos (Fig. 12).

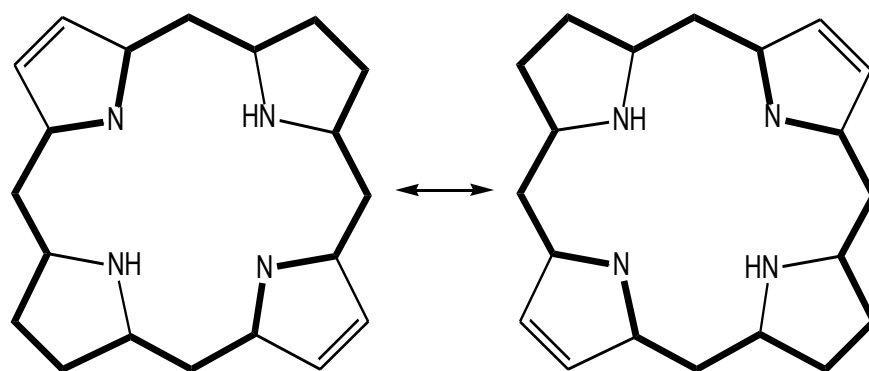


Fig. 11. Átomos que participan en la conjugación.

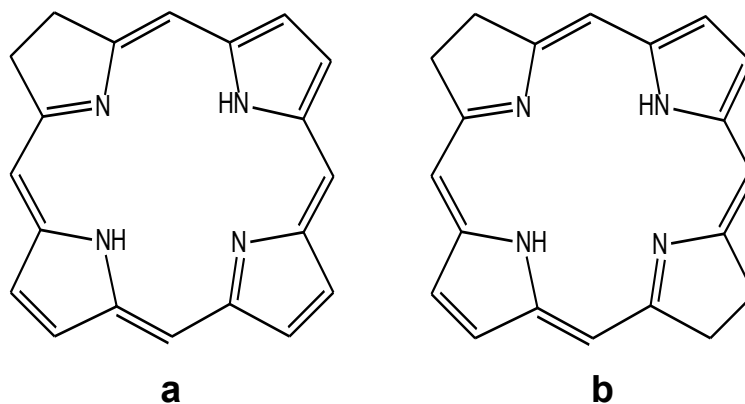


Fig. 12. Clorina (a) y bacterioclorina (b).

La porfirina y el benceno guardan características distintivas de sistemas aromáticos¹. Mucho de lo que se sabe del benceno ayuda a entender las características químicas y espectroscópicas de las porfirinas.

2.1.3.1 Sustitución electrofílica aromática (S_{EAr}).

Al igual que el benceno, la porfirina se somete a todas las reacciones de S_{EAr} ^{1,15,18}, es decir, a la nitración, halogenación, sulfonación, formilación, acilación y deuterización. La reactividad hacia la S_{EAr} de las posiciones β - y *meso*- es diferente y se puede modificar de acuerdo a los sustituyentes que tenga la porfirina.

Cuando la porfirina se somete a una reacción de metalación, es decir, se sustituyen los dos hidrógenos del interior de la porfirina por un catión metálico, la reactividad de la porfirina se modifica hacia la S_{EAr} ^{1,15,17}. Generalmente, los cationes metálicos con carga 2+ hacen más electronegativo el esqueleto de la porfirina y favorece la sustitución en la posición *meso*-, mientras que la porfirina metalada con cationes de mayor carga, como el Sn^{IV} , tienen menor electronegatividad y la reactividad de la posición β - se ve más favorecida hacia la S_{EAr} . Las porfirinas base libre también tienen una mayor reactividad en la posición β -.

2.1.3.2 Resonancia Magnética Nuclear.

El campo magnético externo aplicado perpendicularmente sobre el plano de la nube electrónica deslocalizada de la porfirina genera corrientes de anillo diamagnéticas que influyen notablemente en el desplazamiento químico, δ , de los hidrógenos^{1,16,19} (Fig. 13). Como en el benceno, los hidrógenos que son externos al anillo presentan δ a campo bajo debido a que el campo magnético generado por la corriente tiene la misma dirección que la del campo magnético externo, generando una desprotección en el ambiente electrónico sobre estos hidrógenos (Figs. 14a y 14c).

A diferencia del benceno, la porfirina base libre contiene dos hidrógenos unidos a nitrógeno en el interior del anillo, por lo que su ambiente electrónico es distinto al de los hidrógenos externos; la corriente de anillo genera campos magnéticos que

tienen la dirección contraria al campo magnético externo, por lo que protegen a los hidrógenos y éstos salen a valores negativos de δ (Figs. 13, 14b y 14c).

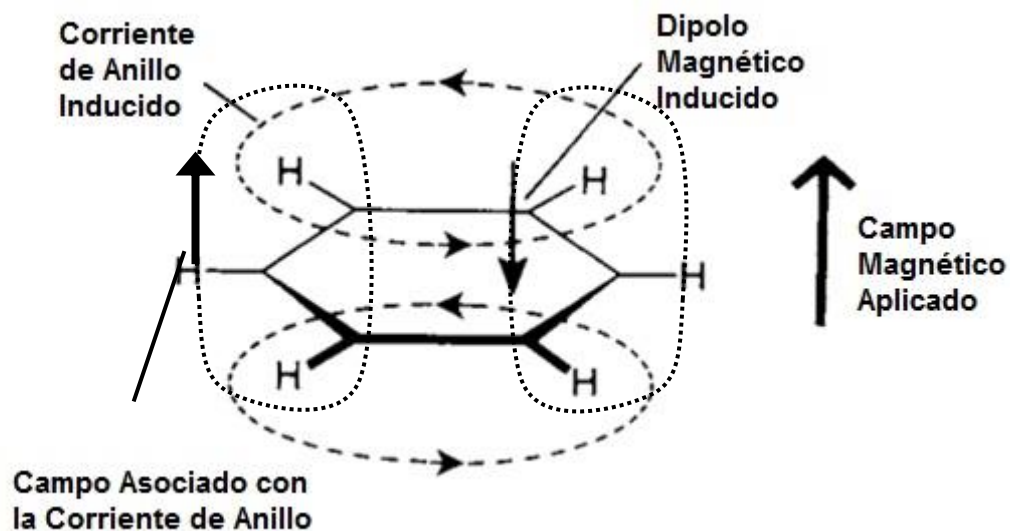


Fig. 13. Efecto del campo magnético aplicado sobre una molécula aromática¹.

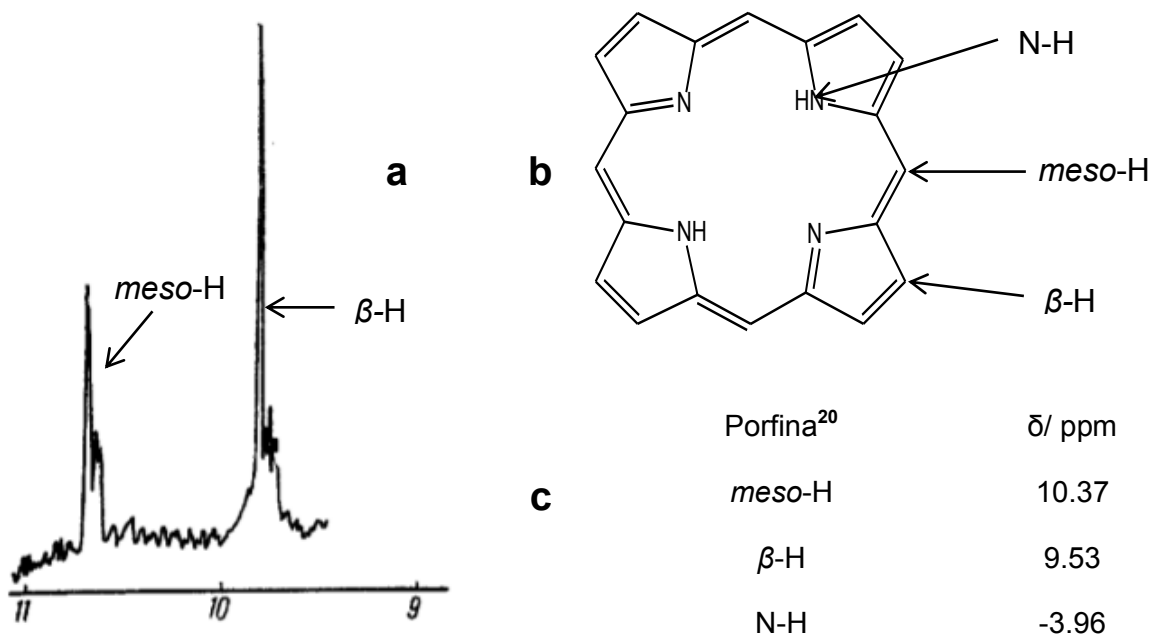


Fig. 14. Campo bajo del espectro de RMN-¹H²¹ de la porfina, y los valores de δ^{20} obtenidos.

2.1.3.3 Espectro UV-Visible.

La coloración intensa es una de las características más interesantes que tienen estos compuestos. Es modificable en función de los sustituyentes que tenga la periferia del anillo, del disolvente, del pH y del tipo de catión metálico²².

El espectro UV-Visible de estos compuestos tiene un patrón definido por dos tipos de bandas (Fig. 15):

- La banda Soret (también denominada banda B) en la región de 380 – 450 nm es la transición más energética y está permitida por espín y por simetría, por lo que su coeficiente de absorptividad es del orden de $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.
- Las bandas Q son una serie de transiciones con menor intensidad en la región de 550 a 700 nm que están permitidas por espín pero no por simetría; tienen coeficientes de absorptividad de $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y surgen porque la transición electrónica tiene asociada cambios en el modo vibracional que permite un acoplamiento vibrónico.

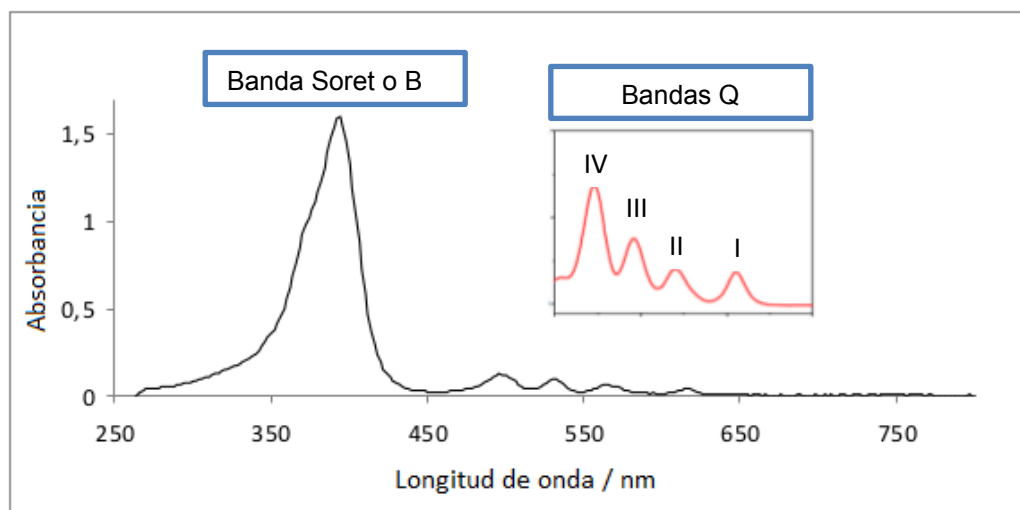


Fig. 15. Representación esquemática de un espectro UV-Visible de una porfirina base libre²².

Esta serie de bandas tiene una explicación en base al modelo de los cuatro orbitales propuesto por Martin Gouterman en 1961. Este modelo fue construido a través de la Teoría de Electrones Libres, la Teoría de los Polienos Cíclicos y la Teoría de Hückel^{1,23}. Cada una tiene aciertos y errores en la explicación de las

bandas características del espectro UV-Visible de las porfirinas, por lo que Gouterman tomó lo útil de cada teoría y dio forma al modelo.

El modelo de los cuatro orbitales se basa en que las transiciones que tienen las porfirinas son del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ que involucra los dos últimos niveles HOMO y los 2 primeros niveles LUMO, que son degenerados, de la porfirina^{23,24}. Como se observa en la Fig. 16, ocurren dos transiciones desde cada nivel HOMO al nivel LUMO correspondiente por simetría (Fig. 16a). Por un proceso de operaciones llamado Interacción configuracional (IC)^{1,24} se genera una transición de mayor energía y es permitida por espín y electrónicamente desde el estado basal S_0 al estado S_2 , que es la banda B; esto es resultado de la suma constructiva de las transiciones HOMO-LUMO (Fig. 16b). Las bandas Q son las generados por la transición del estado basal S_0 al estado S_1 , que es permitida por espín, pero no electrónicamente, además de que proceden de la resta destructiva de las transiciones HOMO-LUMO. Es necesario mencionar que los niveles HOMO son degenerados en las porfirinas base libre. Sin embargo las transiciones electrónicas tienen asociadas cambios en el modo de vibración, esto es, se deforma el anillo de porfirina que tenga la simetría adecuada para permitir tenuemente este tipo de transición. Esto también ocurre con el benceno, con una serie de bandas que sirven de identificación llamadas bandas bencenoides²⁵ (Fig. 17).

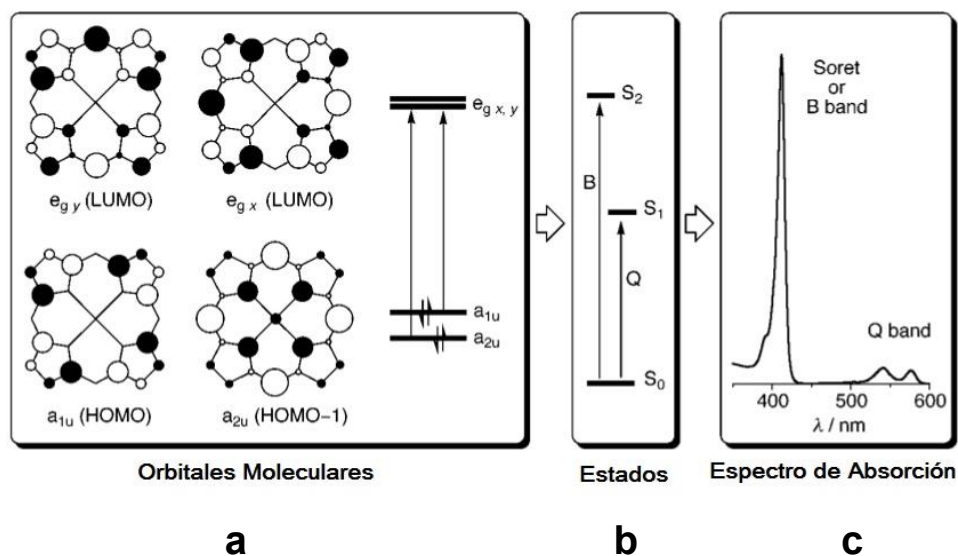
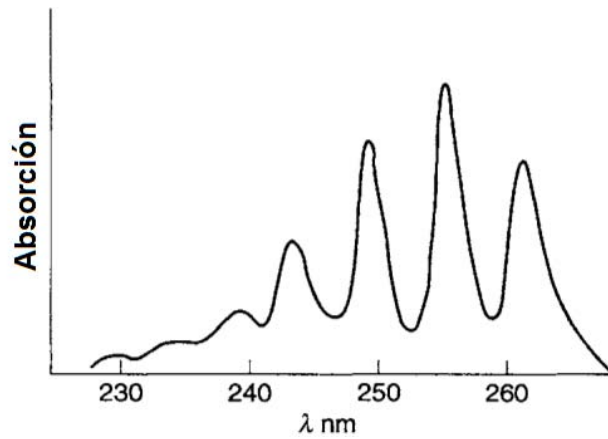
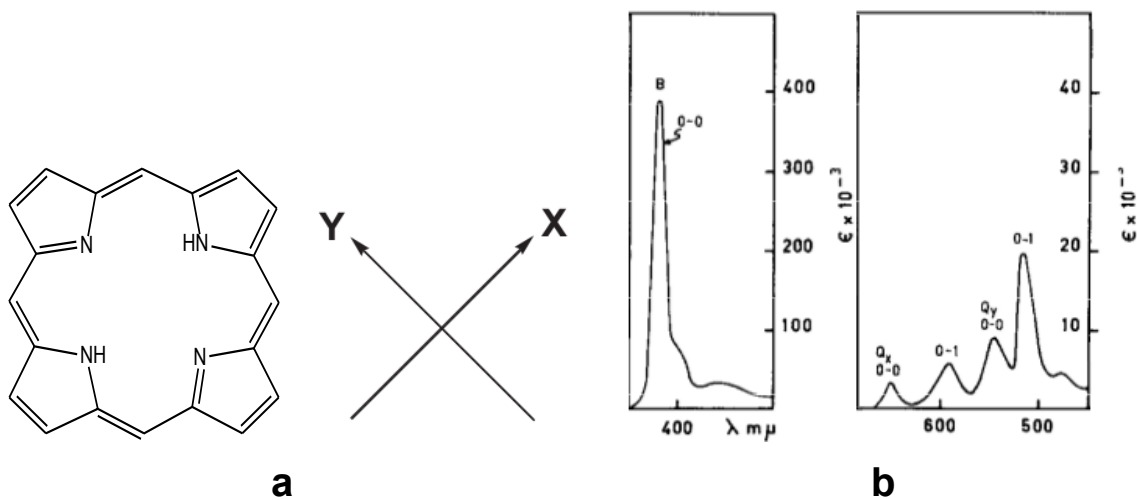


Fig. 16. Orbitales moleculares de porfirinas, los estados generados por IC y el espectro de absorción de una porfirina²⁴.

Fig. 17. Bandas bencenoides²⁵.

2.1.3.3.1 Porfirina base libre.

Para explicar la multiplicidad de las bandas hay que remitirse al tipo de estructura de la porfirina estudiada. Las porfirinas base libre tienen dos hidrógenos unidos a nitrógenos no adyacentes en el interior del anillo que definen dos diferentes ejes: uno llamado eje X que transcurre a lo largo de los hidrógenos internos y un eje Y perpendicular al eje X (Fig. 18a). La definición de estos ejes es importante porque cuando ocurre una transición electrónica, la polaridad generada por esta estructura redistribuye la carga sobre la porfirina, generando la llamada transición de dipolo. Por lo tanto, se generan las bandas $Q_x - Q_y$ y las bandas $B_x - B_y$ ^{1,23} (Fig. 18b).

Fig. 18. Dirección de los dipolos y espectro de una porfirina²³.

En la porfirina base libre el espectro tiene una banda B que es el resultado de la suma de las bandas B_x y B_y mientras que las bandas Q_x y Q_y se separan y además cada una tiene asociada una banda por transición vibrónica, que es la transición electrónica asociada con cambios en los modos de vibración.

Las bandas Q son numeradas del I al IV (Fig. 15) y se designan desde la banda de menor energía a la de mayor energía, respectivamente. Dependiendo de los sustituyentes de la periferia, cambia la intensidad de cada banda y reciben nombres especiales^{1,22}:

- a) Espectro tipo Etio: El orden descendente de intensidad es de $IV > III > II > I$ y lo presentan porfirinas con seis o más sustituyentes alquílicos en las posiciones β -.
- b) Espectro tipo Rodo: El orden descendente de intensidad es de $III > IV > II > I$ y lo presentan porfirinas con sustituyentes electroattractores en una posición β -.
- c) Espectro tipo Oxo-Rodo: El orden descendente de intensidad es de $II > III > IV > I$ y lo presentan porfirinas con dos sustituyentes electroattractores en posiciones β - de dos pirroles opuestos en la porfirina.
- d) Espectro tipo Filo: El orden descendente de intensidad es de $IV > II > III > I$ y lo presentan porfirinas con algunos sustituyentes alquílicos en las posiciones β -, o un sustituyente en posición *meso*-.

2.1.3.3.2 Porfirina metalada.

Cuando se coordina un catión metálico con los cuatro átomos de nitrógeno en el interior de la porfirina, la estructura adquiere mayor grado de simetría al pasar de D_{2h} a D_{4h} y desaparece la diferencia entre un eje X y un eje Y. Esto se ve reflejado en el espectro de UV-Visible, donde hay una disminución de cuatro bandas a dos bandas en la región Q y aumenta la intensidad de cada banda^{1,23} (Fig. 20). Esto se debe a que hay un aumento en la diferencia energética que existe entre los dos niveles HOMO (Fig. 19) porque la inserción del metal afecta a uno de los niveles HOMO por interactuar con los nitrógenos que tienen participación en el (a_{2u}) (Fig. 16), mientras que el otro nivel HOMO (a_{1u}) no hay tal interacción¹. Así, la

resta destructiva no se vuelve cero y las bandas Q son más permitidas e incrementan su intensidad.

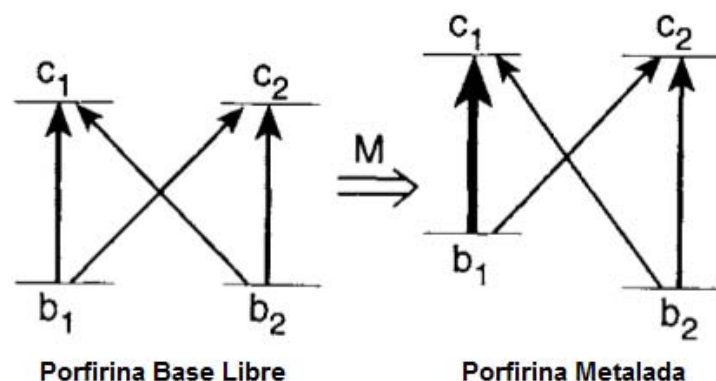


Fig. 19. Rompimiento de la degeneración de los orbitales HOMO en una porfirina metalada¹.

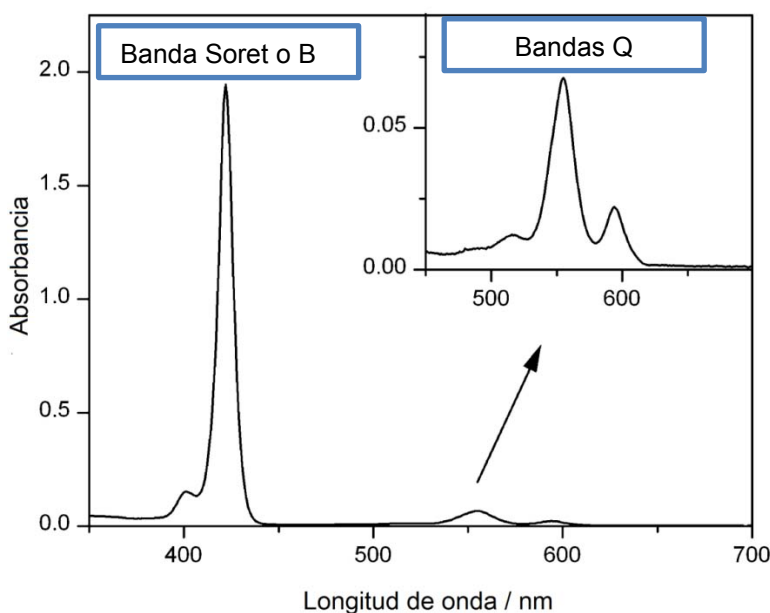


Fig. 20. Representación esquemática de un espectro UV-Visible de una metaloporfirina.

Dependiendo del tipo de catión metálico introducido la porfirina puede tener un espectro regular o irregular^{1,22}:

- 1) Las metaloporfirinas con cationes metálicos con configuración d^1 o d^{10} no presentan variaciones en la forma de su espectro debido a que las capas d de los cationes no interactúan con los orbitales HOMO de la porfirina.
- 2) Las metaloporfirinas con cationes metálicos que tienen configuración d^6 a d^9 presentan en sus espectros desplazamientos hipsocrómicos, es decir, se desplazan hacia menores λ , debido a que el orbital d del catión tiene la

energía suficiente para interactuar por medio de retrodonación con los orbitales HOMO de la porfirina, haciendo que aumenten en energía y reflejándose en la disminución del valor de λ .

Las dos bandas Q son denominadas α y β , siendo α la de menor energía. La relación de intensidades permite prever si el complejo es estable: si $\alpha > \beta$, el catión metálico forma un complejo tipo cuadrado planar estable con la porfirina, mientras que si $\alpha < \beta$, el catión puede ser desplazado fácilmente en medio ácido¹ (Fig. 21).

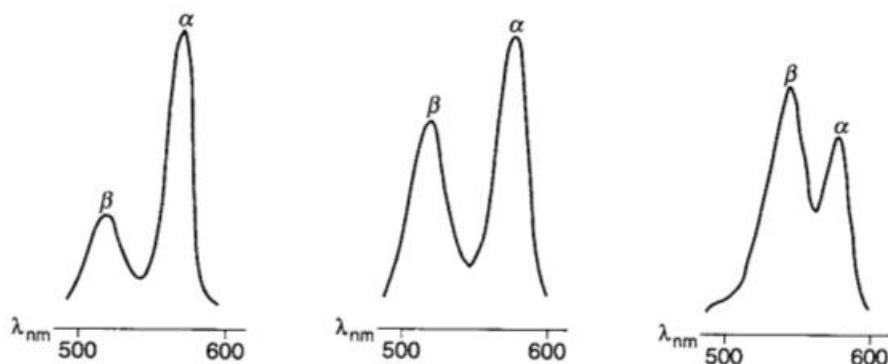


Fig. 21. Formas de las bandas Q en algunas metaloporfirinas¹.

2.1.4 Porfirinas con conjugación extendida.

Desde el inicio de la síntesis de porfirinas con sustituyentes arílicos en posiciones *meso*-, se encontró que existe un desplazamiento batocrómico debido a un traslape de las nubes π entre las dos entidades aromáticas, pero el sustituyente arílico es muy voluminoso, por lo que normalmente se encuentra perpendicular al plano de la porfirina²⁶⁻³⁰ (Fig. 22).

Para lograr un mejor traslape se propuso colocar un espaciador de eteno o etino que pueda extender la conjugación de la porfirina hacia la unidad aromática sin que exista impedimento estérico (Fig. 23). Se encontró que las porfirinas con puentes de etino logran este objetivo, reflejándose en la modificación del espectro UV, con el desplazamiento hacia el rojo y abriendo un nuevo campo de síntesis y estudio de propiedades de este tipo de porfirinas.

Este tipo de porfirinas tiene mucho potencial para aplicaciones relacionadas con sistemas fotovoltaicos, dispositivos con óptica no lineal y para terapia fotodinámica²³⁻²⁷.

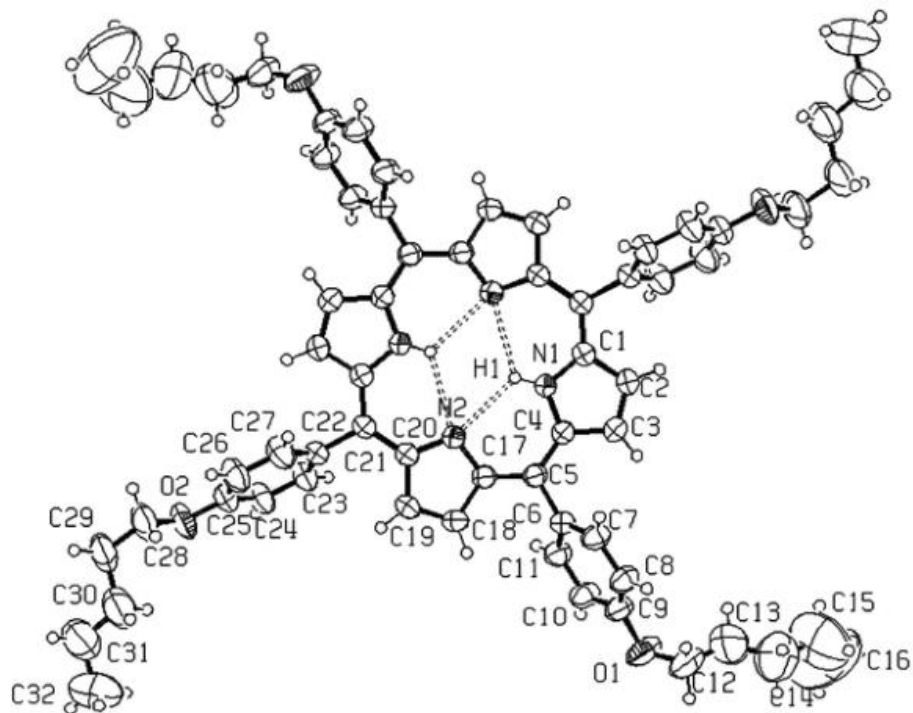


Fig. 22. Estructura de rayos X de una porfirina *trans*-A₂B₂ con *meso*-sustituyentes arilo³¹.

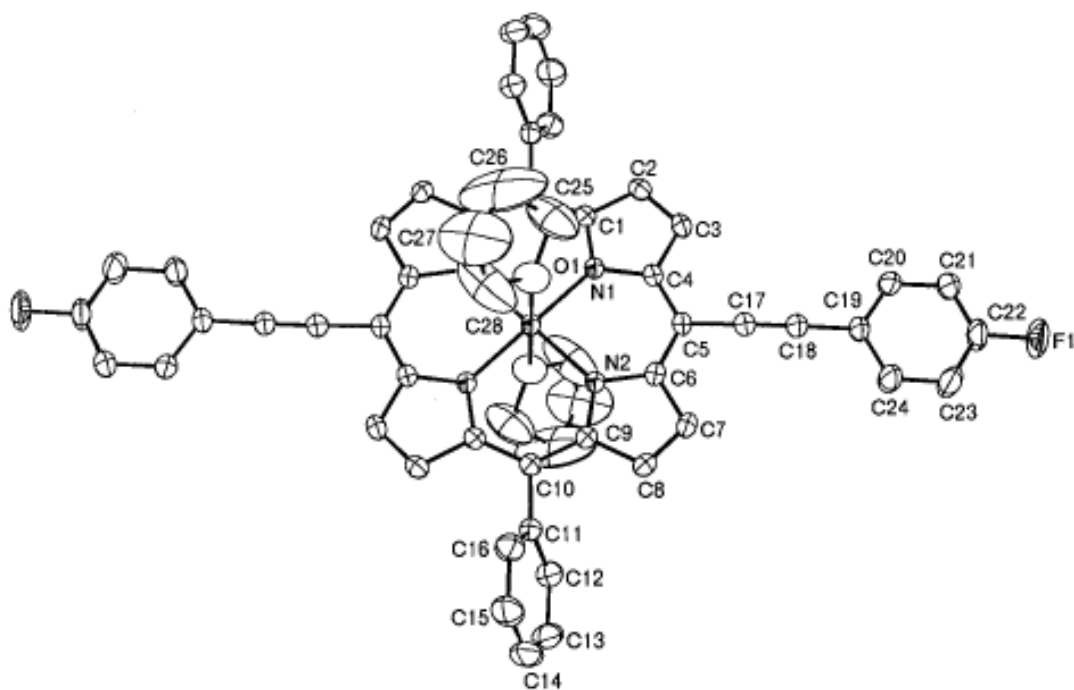


Fig. 23. Estructura de rayos X de una porfirina *trans*-A₂B₂ con sustituyentes unidos por un puente de etino²⁷.

2.1.4.1 Síntesis.

Con la existencia de muchas rutas para sintetizar porfirinas, se han propuesto dos rutas de síntesis, considerando la condensación 2 + 2 MacDonald y las condiciones de Lindsey:

- I. Una condensación entre el dipirrometano que contiene el grupo etino y el arilaldehído elegido (Fig. 24): Se ha encontrado que esta condensación se debe realizar en condiciones muy suaves, utilizando $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ como catalizador a temperaturas de -25°C , pero generalmente se obtienen rendimientos bajos. Desde la síntesis del dipirrometano con el ariletinilaldehído se requieren este tipo de condiciones, debido a que el grupo etinilo es muy sensible a reacciones secundarias en las condiciones ácidas de la reacción⁸.

Una variante de esta reacción es la condensación del ariletinilaldehído con el dipirrometano *meso*-sustituido. En la literatura se ha reportado la condensación de 5-arildipirrometano con trimetilsililetinilaldehído³², fenilpropinaldehído^{33,34} u otro tipo de arilpropinaldehídos³⁵ pero se ha encontrado que a gran escala estas condiciones no son satisfactorias, ya que se obtienen mezclas complejas de porfirinas, cuya separación es muy difícil²⁹, o con bajos rendimientos.

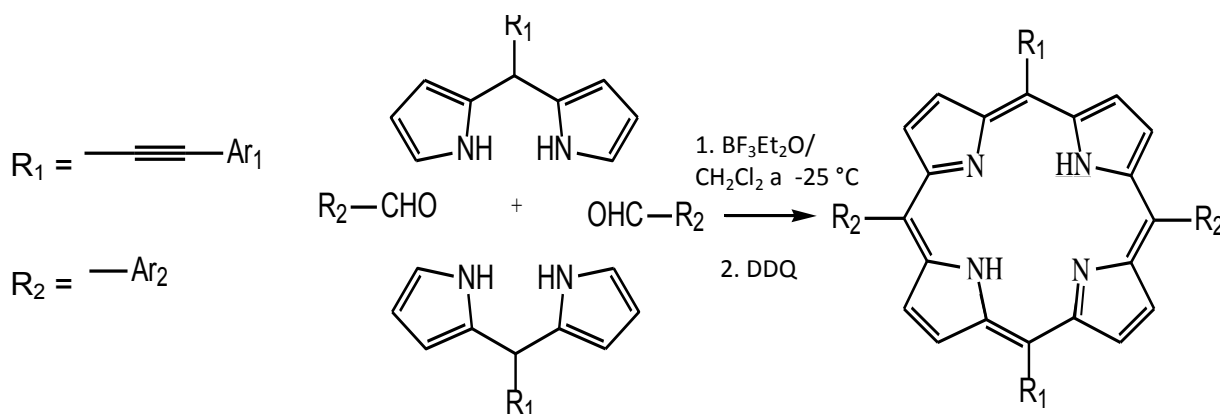


Fig. 24. Ruta I propuesta para síntesis de porfirinas con conjugación extendida.

II. Síntesis de la porfirina *trans*-A₂B₂ a partir de la condensación de MacDonald entre un aldehído y un dipirrometano no sustituido en la posición 5- (Fig. 10), seguido de metalación y bromación (Fig. 25). Finalmente, la dibromoporfirina obtenida se somete a una reacción de acoplamiento de Sonogashira con el ariletinilo correspondiente^{27,36-38} (Fig. 25).

Las ventajas de este tipo de síntesis son: a) la síntesis del dipirrometano no sustituido es relativamente fácil; b) la reactividad hacia las posiciones 5,15- del anillo de la porfirina aumenta con la presencia de grupos arilo en las otras dos posiciones *meso*-, así como por la metalación del núcleo de porfirina; c) la bromación se realiza fácilmente con NBS; y d) las condiciones del acoplamiento de Sonogashira no afectan a la dibromoporfirina. Aunque desafortunadamente, bajo las condiciones de Sonogashira ocurren otras reacciones secundarias, principalmente el homoacoplamiento del compuesto ariletinílico^{36,38,39}.

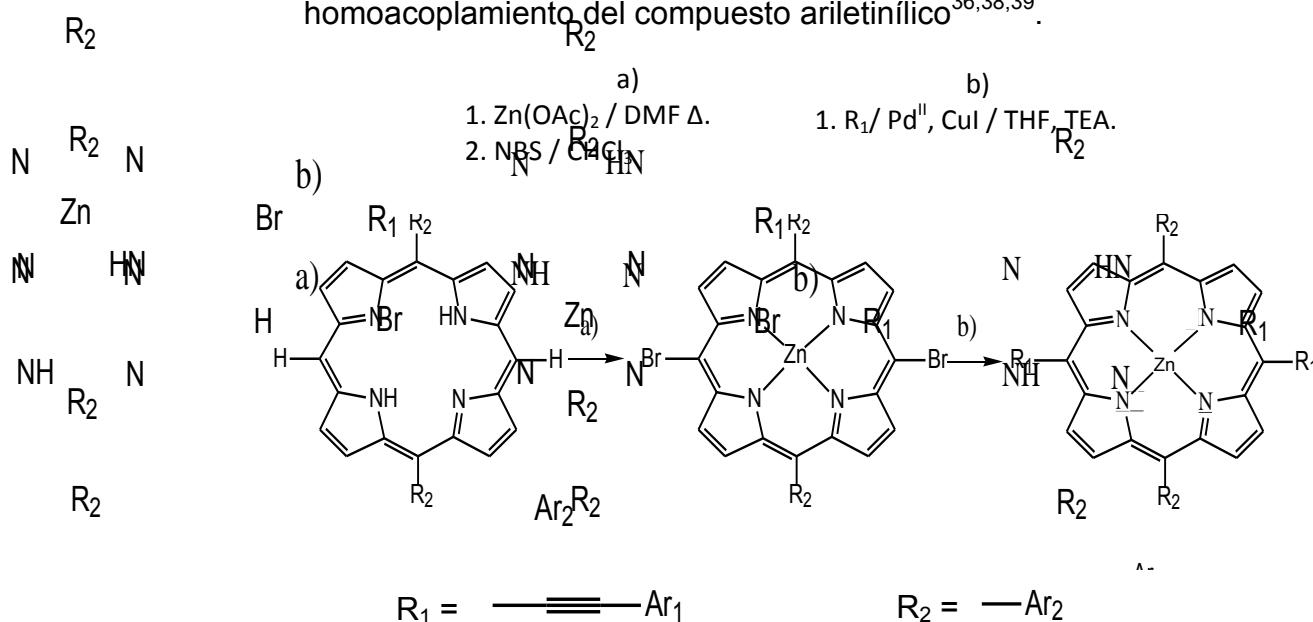


Fig. 25. Ruta II propuesta para síntesis de porfirinas con conjugación extendida.

2.2 Pireno y carbazol.

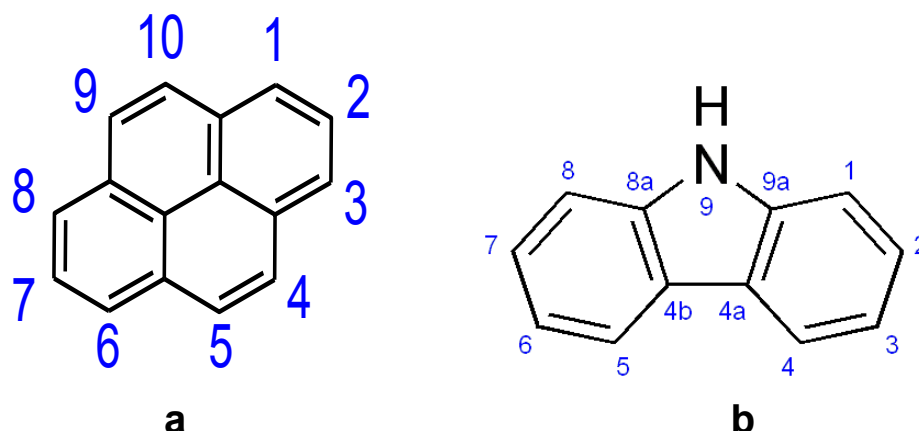


Fig. 26. Estructura del pireno (a) y del carbazol (b).

2.2.1 Pireno.

El pireno es un hidrocarburo policíclico aromático que consta de cuatro anillos de benceno fusionados entre sí (Fig. 26a). El compuesto cuenta con 16 electrones π por lo que no cumple con la regla de Hückel¹⁶; sin embargo es una molécula cerrada y plana, con enlaces conjugados y aromática⁴⁰. Tiene la apariencia de cristales blancos y cuando se encuentra impuro presentan una coloración amarilla. Es un compuesto que ha sido objeto de investigación por sus propiedades fluorescentes en polímeros solubles en agua como un marcador⁴¹. En 1954 Förster y Kasper reportaron la observación de excímeros intermoleculares, es decir, un dímero de corta vida o una molécula heterodimérica que está compuesta por dos moléculas donde una de ellas se encuentra en su estado excitado.

Otras de las propiedades que tiene este compuesto son: a) largos tiempos de duración en estado excitado; b) alto rendimiento de fluorescencia cuántica; y c) sensibilidad en su espectro de excitación a pequeños cambios en su ambiente químico. Todo esto lo ha convertido en un compuesto de gran interés para dispositivos electrónicos de tipo orgánico.

2.2.2 Carbazol.

El carbazol es un compuesto aromático heterocíclico que consta de dos anillos de benceno fusionados a cada uno de los lados de un anillo de cinco miembros que contiene un átomo de nitrógeno (Fig. 26b). El compuesto es plano, tiene enlaces conjugados y cuenta con 14 electrones π que cumplen con la regla de Hückel, por lo que se considera aromático.

Se ha utilizado como pigmento y en la fabricación de placas fotográficas sensibles a la luz ultravioleta. Con el descubrimiento de los polímeros orgánicos conductores se desarrolló un nuevo campo de investigación en la búsqueda de fabricar dispositivos electrónicos igual de eficientes y más baratos que los compuestos inorgánicos.

Entre ellos se encuentran los polímeros de 3,6-carbazol y 2,7-carbazol. Una de las características que distinguen a estos polímeros es que tiene enlaces deslocalizados. El carbazol presenta varias ventajas por ser una unidad aromática que provee una mejor estabilidad química al polímero y cuyo puente bifenilo permite tener una menor diferencia de energía entre sus niveles HOMO-LUMO comparado con polímeros de poli(*p*-fenilenos), además de ser un compuesto barato⁴².

3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.

En este trabajo se propone diseñar y sintetizar nuevas moléculas de porfirina conteniendo unidades aromáticas que contribuyan a extender la conjugación del sistema porfirina. Este tipo de moléculas es particularmente importante por su posible aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Las porfirinas, debido a su extenso sistema π -conjugado, pueden funcionar como especies captadoras de luz pero desafortunadamente, su máximo de absorción no coincide con la región de máxima incidencia solar. Así, para poder aplicarlas en dispositivos fotovoltaicos eficientes es necesario desplazar su máximo de absorción hacia la región de máxima incidencia solar. Una manera de lograr esto, es extendiendo la conjugación del sistema porfirina a través de la sustitución de entidades aromáticas en las posiciones *meso*-. Dado que la sustitución directa de anillos aromáticos provoca interacciones estéricas entre los protones de los anillos de pirrol y los de la unidad aromática, en este trabajo se propuso utilizar un puente etino, para conectar las entidades aromáticas al núcleo de porfirina. La presencia del puente etino entre las unidades aromáticas y el anillo de porfirina, tiene la función de evitar la interacción estérica y pérdida de coplanaridad entre ambos anillos, para permitir una deslocalización electrónica más eficiente. Así, el objetivo del presente trabajo consiste en sintetizar y caracterizar espectroscópicamente dos porfirinas tipo *trans*-A₂B₂ conteniendo unidades aromáticas de pireno y carbazol unidas a través de un puente etino en las posiciones 5- y 15- del anillo de porfirina (Fig. 27). Las cadenas hidrocarbonadas sobre los grupos fenilo de las posiciones 10- y 20- tienen el propósito de conferir solubilidad al compuesto para facilitar su caracterización y aplicación práctica.

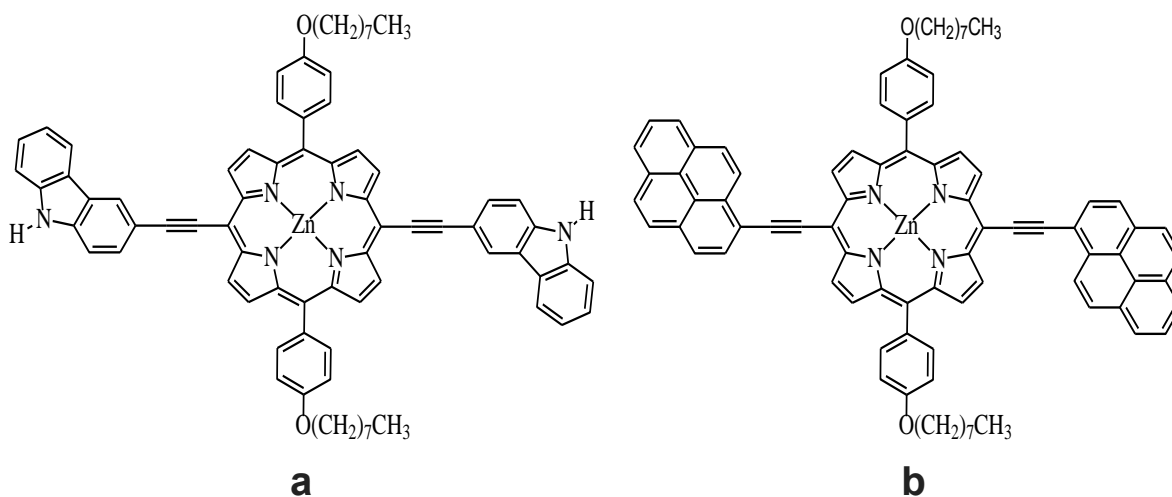


Fig. 27. Estructura química de las porfirinas: a) {5,15-bis[2-(3-carbozil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) y b) {5,15-bis[2-(1-pirenil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II).

Para lograr la síntesis de las porfirinas mencionadas, se plantearon dos rutas. En la ruta I se propuso realizar la condensación entre el ariletinilaldehído y el *meso*-octiloxi-fenil-dipirrometano (Fig. 28). En la ruta II se planteó la condensación 2 + 2 de MacDonald entre el octiloxi-benzaldehído y el 2,2'-dipirrometano con el fin de obtener la porfirina no sustituida en las posiciones 5- y 15-. La sustitución con las unidades aromáticas consideró dos alternativas: a) el acoplamiento de Sonogashira entre la dibromoporfirina y trimetilsililacetileno, seguido por desililación y acoplamiento de Sonogashira con el correspondiente haluro de arilo (Fig. 29) y b) el acoplamiento de Sonogashira entre la dibromoporfirina y el correspondiente etinilarilo (Fig. 30).

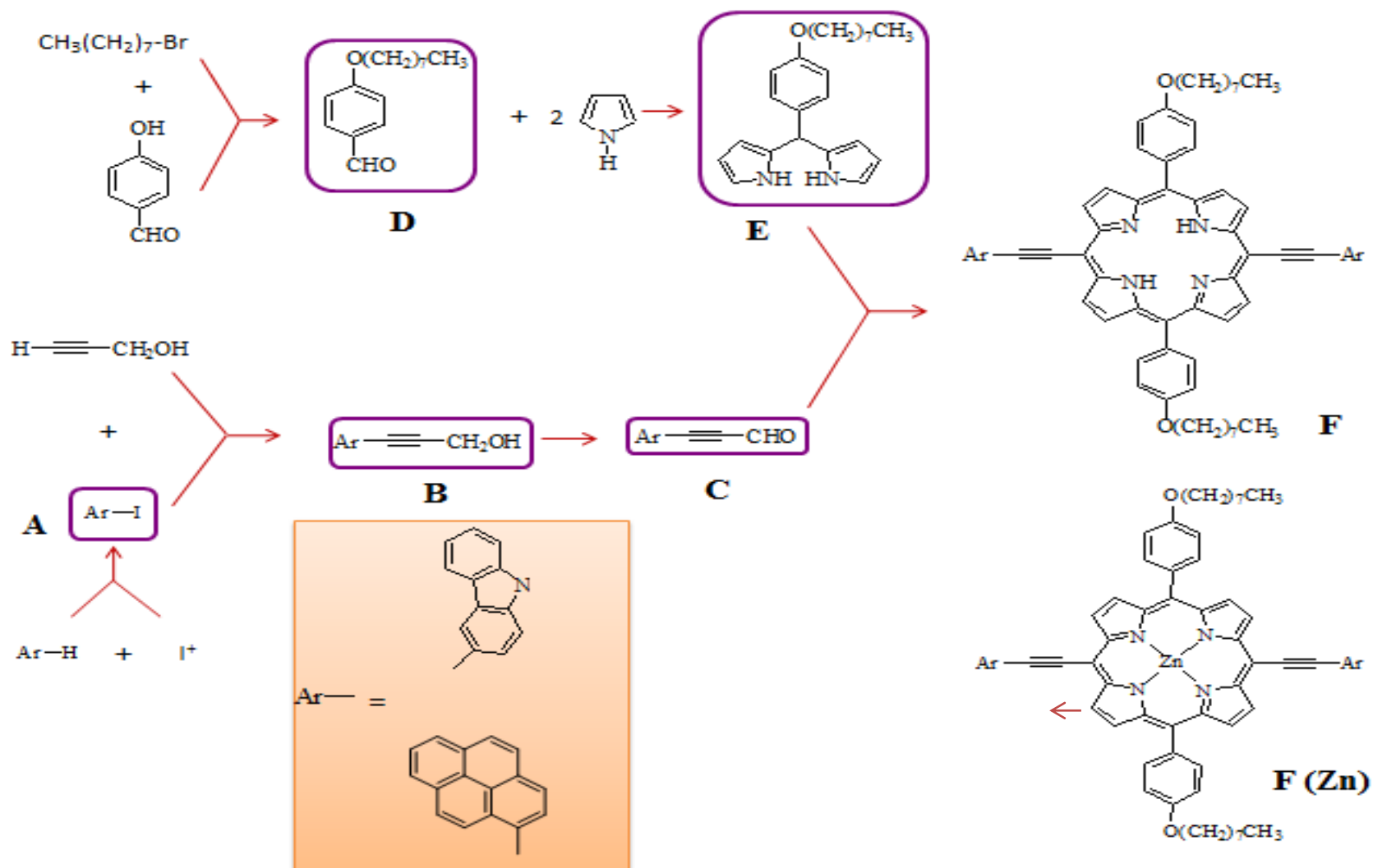


Fig. 28. Ruta I.

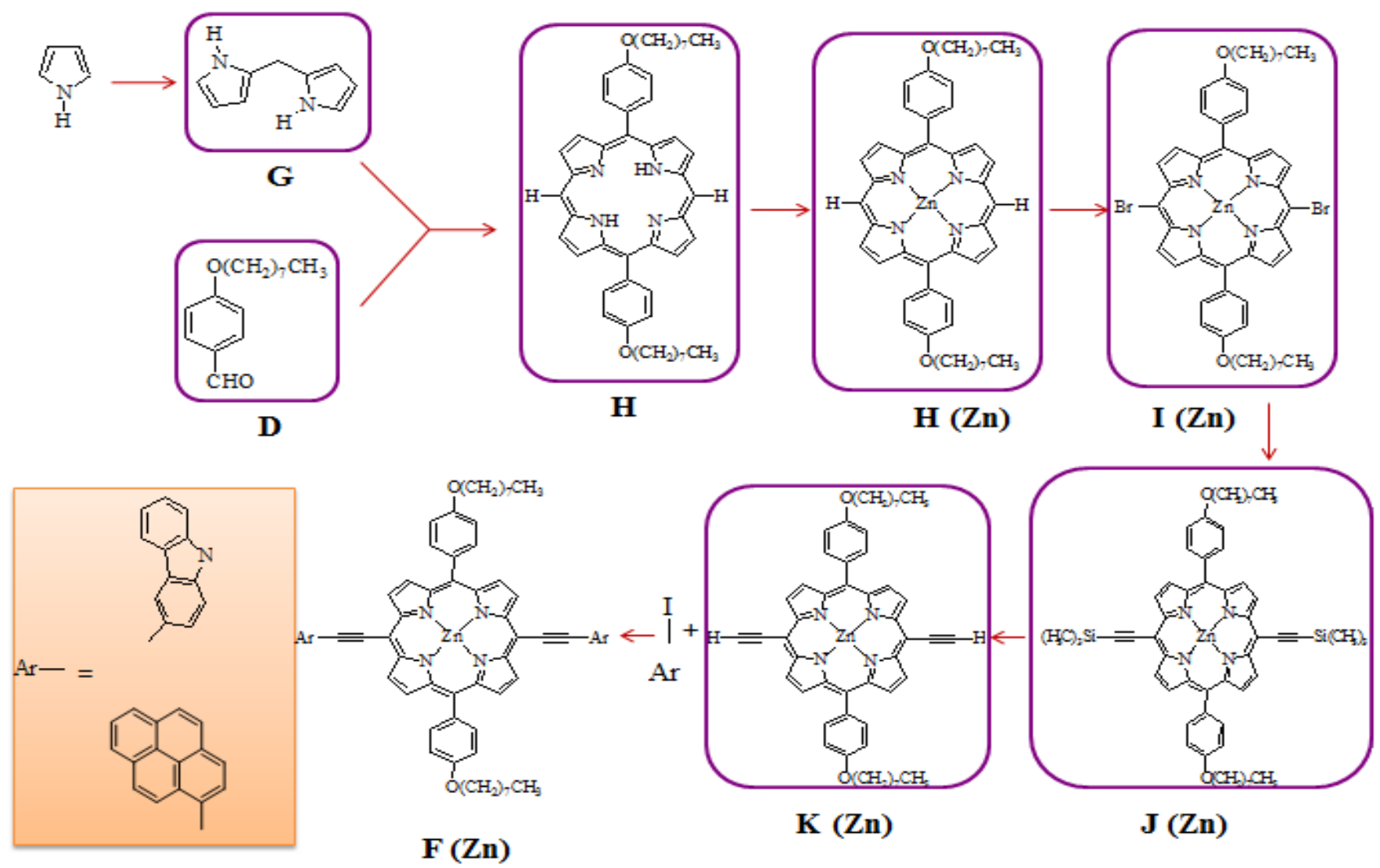


Fig. 29. Ruta IIa.

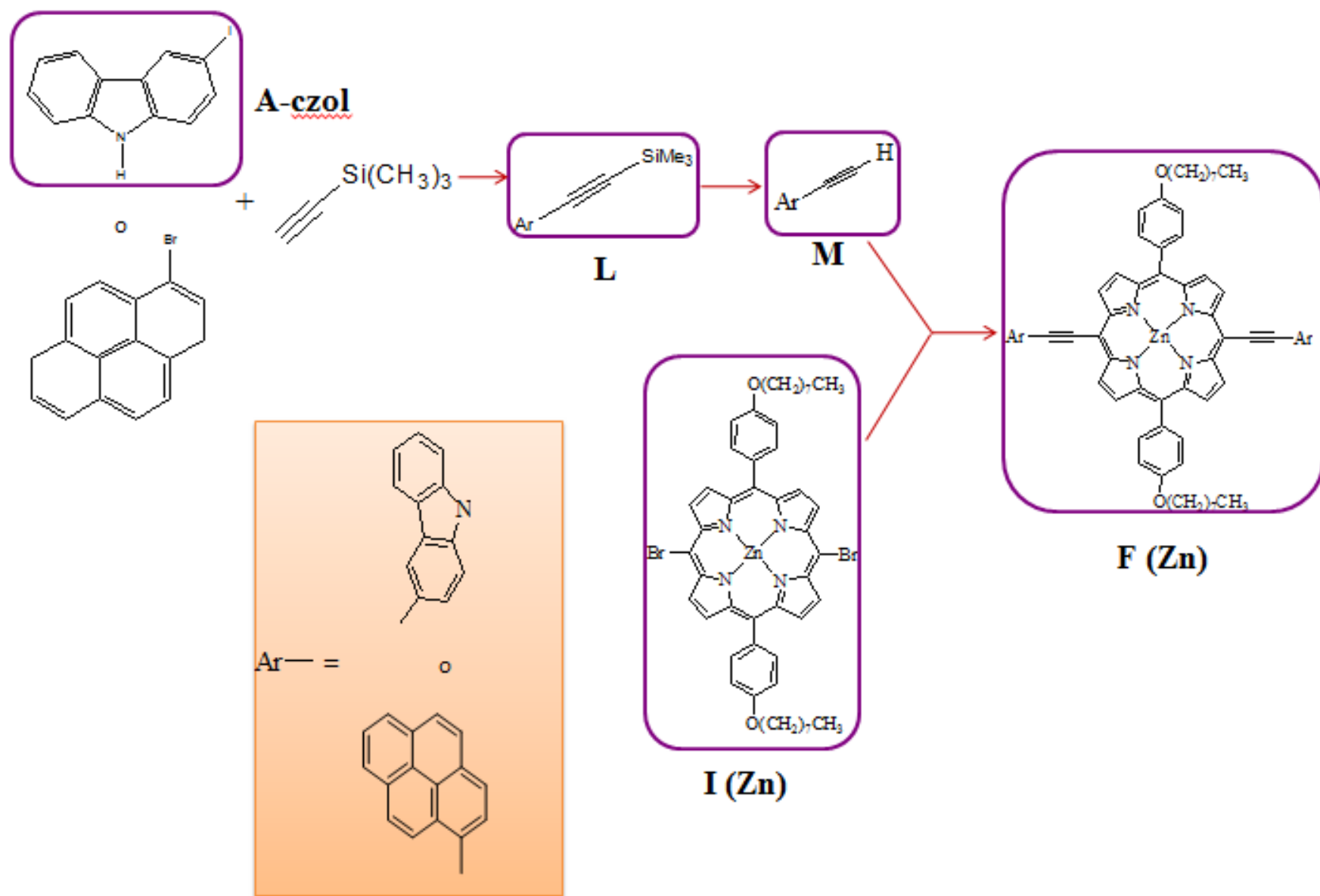


Fig. 30. Ruta IIb.

4. SECCIÓN EXPERIMENTAL.

4.1 Materiales y Reactivos.

En la Tabla 1 se enlistan los diferentes reactivos y disolventes utilizados para la síntesis, incluyendo la marca y pureza de cada uno de ellos.

Tabla 1. Disolventes y reactivos utilizados.

Reactivo o disolvente.	Marca.	Pureza.
Pirrol	Sigma – Aldrich	> 98%
Paraformaldehído	Sigma – Aldrich	Grado reactivo
InCl_3	Sigma – Aldrich	98%
NaOH	J. T. Baker	98.8%
1-Bromo-octano	Sigma – Aldrich	99%
4-hidroxibenzaldehído	Sigma – Aldrich	98%
K_2CO_3	Sigma – Aldrich	$\geq 99.0\%$
MgSO_4	Sigma – Aldrich	Anhidro
Ácido trifluoroacético	Sigma – Aldrich	99%
DDQ	Sigma – Aldrich	98%
Trietilamina	Sigma – Aldrich	$\geq 99.0\%$
N-bromosuccinimida	Sigma – Aldrich	99%
CuI	Sigma – Aldrich	98%
$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	Sigma – Aldrich	98%
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Sigma – Aldrich	99%
Etiniltrimetilsilano	Sigma – Aldrich	98%
Carbazol	Sigma – Aldrich	$\geq 95\%$
1-Bromo-pireno	Sigma – Aldrich	96%
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Sigma – Aldrich	$\geq 99.0\%$
Alcohol propargílico	Sigma – Aldrich	99%
KI	J. T. Baker	Reactivo Baker (99.9%)
KIO_3	Sigma – Aldrich	99.5%
Ácido acético glacial	Sigma – Aldrich	99+%

Reactivo o disolvente.	Marca.	Pureza.
Pireno	Sigma – Aldrich	98%
KCN	Sigma – Aldrich	≥ 97.0%
I ₂	Baker	99.8%
AlCl ₃	Merck	97%
Na ₂ S ₂ O ₃	Sigma – Aldrich	99%
PCC	Sigma – Aldrich	98%
BF ₃ Et ₂ O	Sigma – Aldrich	Purificado y redistilado
NH ₄ Cl	Reproquifin	99.5%
Cloroformo	J. T. Baker	99.95%
Diclorometano	J. T. Baker	99.8%
Metanol	J. T. Baker	99.95%
Hexano	J. T. Baker	99.6%
Acetato de etilo	J. T. Baker	≥ 99.9%
DMF	Sigma – Aldrich	99+%
THF	Sigma – Aldrich	99.9%
Éter dietílico	Analytyka	99.4%
Nitrometano	Sigma – Aldrich	96%
Agua destilada	-	-
Acetona	J. T. Baker	99.7%
Tolueno	J. T. Baker	99.97%
Benceno	Laboratorios Monterrey	-
Sílica gel tamaño de poro de 60 A	Merck	-
N ₂	Infra	99.997%

Algunos de los disolventes utilizados para las columnas cromatográficas, tales como: diclorometano, cloroformo, acetato de etilo, tolueno, hexano, benceno y nitrometano fueron grado de pureza QP, por lo que previo a su utilización fueron bidestilados. El pirrol y $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ se purificaron por destilación fraccionada con columna Vigreux. El AlCl_3 se secó previamente en un horno con vacío. Todos los demás reactivos se utilizaron sin posterior purificación. El agua destilada se obtuvo en el laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad.

4.2 Equipos.

La obtención de los espectros de RMN- ^1H se hizo en un equipo Agilent modelo 400 MR de 400 MHz. Para obtener los espectros de masas se usaron dos equipos, dependiendo del tipo de molécula y la disponibilidad del equipo: un Thermo-Electron modelo DFS (Double Focus Sector) con analizador másico doble sector (magnético y eléctrico, geometría inversa), con dos modalidades de EM: a) *introducción directa-impacto electrónico* con sonda de introducción directa y velocidad de calentamiento de $100^\circ\text{C}/\text{min}$ y b) *Bombardeo de Átomos Rápidos (FAB)* que utilizó bombardeo de iones de cesio, con temperatura de la cámara menor a 50°C y la detección de iones positivos; el Espectrómetro de Masas marca LECO modelo Pegasus 4D con analizador másico TOF (Tiempo de Vuelo) acoplado a un Cromatógrafo de Gases marca Agilent modelo 6890N que usa una columna capilar fase DB-5MS (5% Fenil-metilsilicón) cuyas dimensiones son de 10 m, D.I. de 0.18 mm y espesor de película de 018 μm .

Para la obtención de los espectros UV-Visible se usó un espectrofotómetro UV-visible Agilent modelo 8453. Se empleó una celda de cuarzo con capacidad de 3 mL y paso óptico de 10 mm.

El horno de microondas es de la marca CEM modelo Discover, modelo 908005. Su frecuencia es de 50/60 Hz y su máximo poder es de 700 W. El aparato de Fisher- Jones para obtener los puntos de fusión es de la marca Fisher Scientific Co., sin modelo, con un termómetro de 20 a 300°C .

4.3 Experimental.

4.3.1 RUTA I.

4.3.1.1 Síntesis de 3-yodo-carbazol⁴³ (**A-czol**).

En un matraz bola de dos bocas de 100 mL se añadieron 2.50 g (15 mmol) de carbazol, 1.66 g (10 mmol) de KI y 41 mL de ácido acético glacial. Se agitó y calentó a 100 °C. Posteriormente, se añadieron 1.64 g (7.7 mmol) de KIO₃ y se mantuvo por 2 horas a reflujo. Se monitoreó cada media hora por medio de cromatografía en capa fina (ccf) usando como eluyente hexano/acetato de etilo 9:1. Se observó la formación de dos productos mayoritarios, cuyos valores de Rf fueron 0.233 y 0.141.

La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadió agua fría; obteniendo un precipitado, el cual se filtró y lavó con agua fría (400 mL). Se obtuvieron 3.81 g de un precipitado sólido color marrón. Se purificó 1.00 g de este sólido por cromatografía en columna abierta (cc) usando como eluyente hexano/acetato de etilo 9:1. Se recuperaron 461.1 mg de **A-czol** como un sólido cristalino blanco cuyo valor de Rf es de 0.233 en hexano/acetato de etilo 9:1 y un rendimiento de 40.0%. No se identificó el otro compuesto mayoritario.

4.3.1.2 Síntesis de 3-(3-carbazil)-2-propinol^{36,44} (**B-czol**).

La preparación del **B-czol** se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Kanai, *et al*⁴⁴ modificado. En un matraz bola de tres bocas de 50 mL se colocaron 403.6 mg (1.4 mmol) de 3-yodo-carbazol (**A-czol**), 15.3 mg (80.3 µmol) de CuI y 58.4 mg (83.2 µmol) de PdCl₂(PPh₃)₂ en 9.1 mL de THF y 906 µL de trietilamina. Se burbujeó con N₂ por 15 minutos y se añadieron 239 µL (4.1 mmol) de alcohol propargílico. Se agitó por una hora a temperatura ambiente y se monitoreó por ccf usando como eluyente hexano/acetato de etilo 8:2. Después de una hora todo el 3-yodo-carbazol se había consumido por completo y se observó la formación de un compuesto cuyo valor de Rf fue de 0.195. La reacción se terminó con la evaporación del THF y la trietilamina. El crudo se disolvió en CH₂Cl₂ y se filtró a través de una columna corta con sílica;

posteriormente se eliminó el CH_2Cl_2 con el rotavapor, obteniendo un producto sólido naranja. Se realizó una cc con sílica gel usando como eluyente hexano/acetato de etilo 7:3 y se obtuvieron 152.4 mg de **B-czol** como un sólido anaranjado pálido, con 50.0% de rendimiento.

4.3.1.3 Síntesis de 3-(3-carbazil)-2-propinal⁴⁵ (**C-czol**).

En un matraz bola de dos bocas de 50 mL se añadieron 14.4 mg (65 μmol) de 3-(3-carbazil)-2-propinol (**B-czol**), 23.1 mg (107.2 μmol) de PCC, 2 mL de CH_2Cl_2 , 1.5 mL de acetato de etilo y 3 puntas de espátula de celita. La mezcla de reacción se agitó a 0 °C en un baño de hielo y se monitoreó por medio de ccf usando como eluyente hexano/acetato de etilo 7:3. Después de 1.75 horas se observó la formación de un producto con valor de Rf de 0.605, pero el **B-Czol** no se había consumido completamente. Entonces se añadieron 2 mL más de CH_2Cl_2 y 23.2 mg de PCC (107.6 μmol). Después de 4 horas todo el **B-czol** se había consumido.

La mezcla de reacción se filtró a través de una columna corta con sílica usando CH_2Cl_2 como eluyente. Se evaporó el CH_2Cl_2 , una parte del crudo se purificó por cc con sílica gel usando como eluyente hexano/acetato de etilo 7:3 pero se descompuso en la columna. Otra pequeña parte se purificó por placa preparativa utilizando el mismo sistema de elución pero el sólido obtenido de esta manera es inestable y no se pudo caracterizar.

4.3.1.4 Síntesis de ICN⁴⁶.

En un vaso de precipitados de 30 mL sumergido previamente en un baño de hielo se disolvieron 2.18 g (33.4 mmol) de KCN en 8 mL de agua fría (0 – 5 °C). Se añadieron poco a poco 7.62 g (30 mmol) de I_2 durante un periodo de 10 minutos, mientras la mezcla se agitó con una varilla de vidrio. Conforme se añadía el I_2 se formó una suspensión con un sólido marrón y al finalizar la adición, se agitó por 5 minutos más.

Se añadieron 4 mL de éter para disolver el sólido y se separaron las fases utilizando un embudo de extracción frío. La fase acuosa se lavó con dos porciones de 4 mL de éter y se juntaron los extractos. Al evaporar el éter se

obtuvo un sólido marrón, el cual se disolvió con CHCl_3 caliente; los sólidos insolubles se eliminaron por filtración, utilizando un embudo caliente con un filtro de fibra de vidrio. El filtrado se colocó en un matraz Erlenmeyer y se dejó enfriar lentamente hasta que se observó la formación de cristales. Una vez recristalizado, se filtró a través de un embudo Büchner y se lavaron los cristales con CHCl_3 frío, obteniendo un sólido en forma de agujas blancas, con un rendimiento de 49.3%.

4.3.1.5 Síntesis de 1-yodo-pireno⁴⁷ (**A-pir**).

Se pesaron 2.7 g (13.3 mmol) de pireno y 2.52 g (16.5 mmol) de ICN en un matraz bola de tres bocas de 250 mL; se añadieron 26 mL de éter y 79 mL de nitrometano recién destilado. La mezcla de reacción se tapó y se agitó por 10 minutos. Posteriormente, se adicionó una suspensión de 2.05 g (15.4 mmol) de AlCl_3 en 20 mL de nitrometano, y se agitó por 72 horas a temperatura ambiente en atmósfera de N_2 . Se monitoreó cada 24 horas mediante ccf usando hexano como eluyente. Se formó un compuesto cuyo valor de R_f es de 0.357. El pireno, cuyo R_f es de 0.309, no terminó por consumirse.

La mezcla se vertió en una disolución acuosa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, se separaron las fases con un embudo de separación y después el nitrometano se disolvió en agua destilada hasta eliminarse. Conforme se eliminaba el nitrometano apareció una costra de color café que flotaba en el agua destilada, la cual se filtró, lavó y secó para obtenerse 2.33 g de producto sólido café, que se purificó por cc con sílica gel usando hexano como eluyente. De la columna realizada se obtuvieron las primeras fracciones de muestra del compuesto cuyo R_f es de 0.357 y se analizaron por medio de EM-CG. El cromatograma revela la presencia de dos compuestos y el análisis de los espectros de masas reveló que estaban presentes 1-cloro-pireno y 1-yodo-pireno. En las siguientes fracciones de la columna salió el pireno junto con los otros compuestos. Al final se obtuvieron 661.8 mg de un sólido blanco que al revisar en ccf resultó ser una mezcla de dos compuestos, uno de los cuales fue el pireno que era el mayor componente de la mezcla y el 1-yodo-pireno. El 1-cloro-pireno no es visible en la placa de ccf. Desafortunadamente los tres compuestos tienen valores de R_f similares que

complica su separación, por lo que se decidió trabajar en la siguiente reacción con la mezcla.

4.3.1.6 Síntesis de 3-(1-pirenil)-2-propinol^{36,44} (**B-pir**).

En un matraz bola de tres bocas de 50 mL se colocaron 670.6 mg de mezcla de 1-yodo-pireno (**A-pir**), pireno y en menor cantidad 1-cloro-pireno, 9.4 mg (49.35 μmol) de CuI y 34.7 mg (49.43 μmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ en 5.5 mL de THF y 531 μL de trietilamina. La mezcla de reacción se burbujeó con N_2 por 15 minutos y se añadieron 247 μL (4.288 mmol) de alcohol propargílico. Se agitó por una hora a temperatura ambiente y se monitoreó por ccf usando como eluyente hexano/acetato de etilo 8:2. Después de una hora se observó que se consumió por completo el 1-yodo-pireno, por lo que se eliminó la atmósfera inerte y la mezcla de disolventes.

El crudo se disolvió en CH_2Cl_2 ; se filtró a través de una columna corta con sílica y se eliminó el CH_2Cl_2 con el rotavapor. Se realizó una cc con sílica gel usando como eluyente hexano/acetato de etilo 8:2. Se obtuvieron 159.6 mg de **B-pir** como un sólido anaranjado pálido cuyo valor de Rf es de 0.381 en hexano/acetato de etilo 8:2, sin reporte de rendimiento.

4.3.1.7 Síntesis de 3-(1-pirenil)-2-propinal⁴⁵ (**C-pir**).

En un matraz bola de dos bocas de 50 mL sumergido en un baño de hielo se añadieron 87.4 mg (341.4 μmol) de 3-(1-pirenil)-2-propinol (**B-pir**), 227.3 mg (1.05 mmol) de PCC y 226 mg de celita en 3.9 mL de CH_2Cl_2 y 1 mL de THF. La reacción se mantuvo en agitación a 0 °C. Se monitoreó por medio de ccf usando como eluyente hexano/acetato de etilo 7:3. Después de 2 horas se observó la formación de un producto cuyo valor de Rf es de 0.560, pero el alcohol no se consumió por completo; entonces se añadieron 2 mL más de CH_2Cl_2 y 227.2 mg (1.04 mmol) de PCC; después de una hora más se consumió por completo el alcohol. Se filtró a través de una columna corta con sílica usando CH_2Cl_2 como eluyente. Se eliminó el CH_2Cl_2 y se obtuvieron 59.8 mg de **C-pir** como un sólido anaranjado pálido, con un rendimiento de 69.0%.

Se realizó una reacción de oxidación a pequeña escala, donde se purificó una pequeña muestra de **C-pir** por medio de placa preparativa usando como mezcla hexano/acetato de etilo 7:3 y se utilizó para caracterización.

4.3.1.8 Síntesis de 4-(octiloxi)-benzaldehído⁴⁸ (**D**).

En un matraz bola de 100 mL se colocaron 1.22 g (10 mmol) de 4-hidroxibenzaldehído, 1.7 mL (10 mmol) de bromuro de n-octilo en 25 mL de DMF y 5.53 g (40 mmol) de K₂CO₃. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación y calentamiento a 100 °C por 8 horas, posteriormente se retiró el calentamiento, y se agitó por 30 minutos más a temperatura ambiente. Se monitoreó el avance de la reacción por ccf usando como eluyente hexano/acetato de etilo 8:2. Se observó la formación de un producto cuyo R_f es de 0.616. La reacción se terminó con la adición de 100 mL de agua fría. Se realizaron extracciones de la mezcla con CHCl₃; se lavó la fase orgánica con salmuera con tres repeticiones y se secó con MgSO₄ anhidro.

El disolvente se eliminó por medio del rotavapor y el residuo se purificó por cc con sílica gel usando hexano/acetato de etilo 8:2 como eluyente. Se obtuvieron 1.467 g de **D** como un líquido amarillo claro que al enfriar a -20 °C solidifica y su color es blanco, con un rendimiento de 62.7%.

4.3.1.9 Síntesis de *meso*-[4-(octiloxi)-fenil]-2,2'-dipirrometano⁴⁹ (**E**).

En un matraz bola de tres bocas de 250 mL se añadieron 76 mL (1.1 mol) de pirrol recién destilado y 3.43 g (14.6 mmol) de 4-(octiloxi)-benzaldehído (**D**); esta mezcla se burbujeó con N₂ y se mantuvo en agitación por 5 minutos. Entonces se añadieron 323.5 mg (1.46 mmol) de InCl₃ y se agitó por una hora a temperatura ambiente en atmósfera de N₂. La disolución pasó de color amarillo a color naranja. Posteriormente, se añadieron 2.92 g (73 mmol) de NaOH y se agitó por media hora más.

El avance de la reacción se monitoreó por ccf usando hexano/CH₂Cl₂ 9:1. Se observó la formación de un compuesto cuyo valor de R_f es de 0.048.

El pirrol excedente se destiló y se obtuvo un aceite café oscuro, el cual se colocó en el Kugelrohr y con ayuda de hexano se eliminó todo el residuo de pirrol. El

sólido obtenido se purificó por cc con sílica gel. En una primer columna se utilizó hexano/CH₂Cl₂ 1:1, a partir de la cual se obtuvieron 2.06 g de un residuo aceitoso, el cual solidificó con una corriente de N₂. El punto de fusión del sólido fue de 50-51 °C, mientras que el del producto puro es de 78-80 °C. El sólido se purificó nuevamente por cromatografía en columna empleando una mezcla hexano/CH₂Cl₂ 1:2 con 1% de trietilamina. Los eluatos que contenían el compuesto de interés se juntaron y sometieron a una tercer columna, la cual se eluyó con hexano/acetato de etilo 8:2 con 1% de trietilamina, pero no se logró la purificación del dipirrometano **E**.

4.3.1.10 Síntesis alternativa de *meso*-[4-(octiloxi)-fenil]-2,2'-dipirrometano⁵⁰ (**E**).

En un matraz bola de 25 mL se añadieron 67.2 mg (287 µmol) de 4-(octiloxi)-benzaldehído (**D**), 22.8 mg (89.8 µmol) de I₂ disueltos en 10 mL de cloroformo y 174 µL (2.51 mmol) de pirrol recién destilado. Se montó en el horno de microondas con 2 W de potencia por un minuto hasta que llegó a 30 °C. Se observó que la mezcla de reacción cambió del color morado inicial a un color café oscuro, incluso sin la necesidad del horno.

Se monitoreó por medio de ccf usando como eluyente hexano/acetato de etilo 8:2. Se observó la formación del mismo compuesto que en la reacción anterior, que en este sistema de elución tiene un valor de R_f de 0.381.

Se realizó una extracción con fase acuosa compuesta con 44.0 mg de Na₂S₂O₃ (278 µmol) más una punta de espátula de KI; posteriormente se realizó otra extracción con fase acuosa conteniendo 27.3 mg de NH₄Cl (510 µmol) y 13.0 mg de NaOH (325 µmol). Se secó la fase orgánica con MgSO₄, después se evaporó el disolvente y se obtuvo un sólido chicloso oscuro, que no se intentó purificar más, ya que la complejidad de la mezcla de reacción fue igual que en la reacción anterior.

4.3.1.11 Síntesis de 5,15-bis[2-(1-pirenil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina (**F-pir**) a partir de los intermediarios **C-pir** y **E**⁵¹.

En un matraz bola de tres bocas de 100 mL se adicionaron 59.8 mg (235 μmol) de 3-(1-pirenil)-2-propinal (**C-pir**) y 83.3 mg (238 μmol) de *meso*-[4-(octiloxi)-fenil]-2,2'-dipirrometano (**E**) en 41 mL de CH_2Cl_2 . La solución se burbujeó con N_2 por 10 minutos y entonces se añadieron 5.84 μL (47 μmol) de $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ recién destilado y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente en la oscuridad por 1.5 horas bajo atmosfera de nitrógeno. La solución cambió de color naranja a un color azul oscuro y el avance de la reacción se siguió por ccf usando hexano/ CHCl_3 1:2 como eluyente. Después de este periodo se añadieron 81.1 mg de DDQ (357 μmol) y se agitó por media hora. Se neutralizó con 52.7 μL (378 μmol) de trietilamina y se agitó otra media hora. Se eliminó el disolvente por medio del rotavapor y el residuo obtenido se purificó por cc con sílica gel usando hexano/ CHCl_3 1:2. La fracción principal obtenida se repurificó por cromatografía en placa preparativa de sílica, utilizando hexano/acetato de etilo 8:2 como eluyente. Se obtuvieron dos compuestos, 2 mg de un sólido color verde y 1.5 mg de otro sólido color rosa, los que al caracterizarse por $\text{RMN-}^1\text{H}$ demostraron no corresponder a la porfirina.

4.3.2 RUTA IIa.

4.3.2.1 Síntesis de 2,2'-dipirrometano⁵² (**G**).

En un matraz bola de 500 mL se mezclaron 216.3 mg (7.21 mmol) de paraformaldehído y 50 mL (722 mmol) de pirrol recién destilado, la solución se burbujeó con nitrógeno por 10 minutos a temperatura ambiente. La mezcla se calentó a 50 °C por 10 minutos en atmósfera inerte para obtener una disolución translúcida. Se añadieron 159.8 mg (722 μmol) de InCl_3 y la mezcla se agitó por 2.5 horas a 50 °C. La reacción se monitoreó por medio de ccf usando hexano/acetato de etilo 8:2 como eluyente. Se observó la formación de un compuesto cuyo valor de R_f es de 0.277.

La fuente de calor se removió y se añadieron 875.3 mg (21.88 mmol) de NaOH y 300 mg de alúmina. Se agitó por una hora y se filtró. El pirrol se eliminó por

destilación y se obtuvo un sólido café de aspecto chicloso. Se realizaron extracciones del crudo con una mezcla hexano/acetato de etilo 8:2. Se removió el disolvente del extracto y el crudo se adsorbió para purificarlo por medio de una cc con sílica gel usando como eluyente hexano/acetato de etilo 8:2. Se obtuvieron 282.3 mg de **G** como un sólido blanco cristalino con 26.8% de rendimiento.

4.3.2.2 Síntesis de 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina⁵³ (**H**).

En un matraz bola de dos bocas de 2 L se añadieron 1.46 g (10 mmol) de 2,2'-dipirrometano (**G**) y 2.35 g (10 mmol) de 4-(octiloxi)-benzaldehído (**D**) en 1.1 L de CH₂Cl₂. Se burbujeó con N₂ y después se adicionaron 667 µL de ácido trifluoroacético. La mezcla de reacción se agitó por 3 horas a temperatura ambiente en atmósfera de N₂ en la oscuridad.

La reacción se monitoreó por medio de ccf usando como eluyente CH₂Cl₂. Se observó la formación de dos productos cuyos valores de R_f son de 0.783 y 0.833.

Cuando los reactivos de partida se habían prácticamente consumido se adicionaron 3.48 g de DDQ (15.33 mmol) y se agitó por 3 horas más a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo la mezcla se neutralizó con 3.3 mL de trietilamina y se filtró a través de una columna de alúmina, y el CH₂Cl₂ se evaporó con ayuda del rotavapor.

El residuo se purificó por medio de una cc con sílica gel usando como eluyente hexano/CH₂Cl₂ 1:2. Se obtuvieron 725 mg de **H** como un sólido morado, con un rendimiento de 10.1%. Se realizaron columnas cromatográficas posteriores usando tolueno como eluyente para tener una mejor purificación de la porfirina **H**.

4.3.2.3 Síntesis de {5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II)⁵³ (**H-Zn**).

En un matraz bola de dos bocas de 100 mL se añadieron 490.5 mg (682 µmol) de porfirina **H** en 30 mL de DMF. Se calentó a reflujo y se adicionaron 1.5 g (6.81 mmol) de Zn(OAc)₂ • 2H₂O. Se mantuvo en agitación y se monitoreó por ccf

usando como eluyente hexano/ CHCl_3 2:8, en donde la porfirina metalada presentó un R_f de 0.841.

Después de una hora toda la porfirina base libre se había consumido, por lo que se dejó enfriar la solución y se adicionaron 34 mL de agua para precipitar la porfirina metalada, la cual se recuperó por filtración al vacío. Se lavó con agua fría y se secó, obteniendo 489.6 mg de **H-Zn** como un sólido rosa que en disolución de CHCl_3 es de color púrpura, con un rendimiento de 91.7%.

4.3.2.4 Síntesis de {5,15-dibromo-10,20-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II)⁵³ (**I-Zn**).

En un matraz bola de dos bocas de 50 mL se añadieron 489.6 mg (625.8 μmol) de porfirina **H-Zn** en 26.7 mL de cloroformo. El matraz se colocó en un baño de hielo y se dejó a que la temperatura llegase a 0 °C. Entonces se adicionaron 227.5 mg (1.28 mmol) de NBS y se agitó por 5 minutos. La disolución cambió de color morado a color verde oscuro. Se monitoreó por cc usando como eluyente benceno. Una vez que se consumió la porfirina inicial, la reacción se terminó con la adición de 3.1 mL de acetona. Se eliminó el disolvente con el rotavapor y se lavó con agua fría. Se obtuvieron 419.6 mg de un sólido morado que en disolución de CHCl_3 es de color verde. La cc indica que hay dos productos y tampoco se pudieron separar por cc ya que las porfirinas se adsorben fuertemente en la sílica gel, por lo que no se reporta rendimiento.

4.3.2.5 Síntesis de {5,15-bis[2-(trimetilsilil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II)⁵³ (**J-Zn**).

En un matraz bola de tres bocas de 50 mL se mezclaron 189.8 mg de una mezcla que contiene en su mayor parte la porfirina **I-Zn**, 0.5 mL de trietilamina y 9.5 mL de THF; se agitó y burbujeó con N_2 por 15 minutos y se calentó a 45 °C. Se adicionaron 7.9 mg de CuI (41.5 μmol) y 2.3 mg (3.3 μmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$; se burbujeó con nitrógeno por otros 5 minutos y se añadieron 114 μL (801 μmol) de etniltrimetilsilano. Se mantuvo en agitación con atmósfera inerte por 3 horas.

Se monitoreó el avance de la reacción por ccf usando como eluyente hexano/ CHCl_3 4:6. Se observó la formación de 3 compuestos que presentaron características de porfirina, con valores de R_f de 0.773, 0.545 y 0.318.

Al consumirse toda la porfirina de partida, se removió el disolvente y la trietilamina. El crudo de la reacción se filtró a través de una columna con sílica, utilizando CH_2Cl_2 como disolvente.

La mezcla se purificó por cc con sílica gel, usando como eluyente hexano/ CHCl_3 4:6. Se obtuvieron 18.3 mg de un sólido morado con R_f de 0.318 correspondiente a la porfirina **J-Zn**. Las otras dos porfirinas, que también son sólidos de color morado, se aislaron por medio de placas preparativas usando como eluyentes hexano/ CHCl_3 7:3 y corresponden posiblemente a productos de tri o tetrasustitución de etiniltrimetilsilano (Ver sección de Resultados y Análisis). No se puede reportar un rendimiento porque la dibromoporfirina de partida no estaba completamente pura. Los tres productos en disolución de CHCl_3 son de color verde.

4.3.2.6 Síntesis de {5,15-bis-etinil-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II)⁵⁴ (**K-Zn**).

En un matraz bola de dos bocas de 50 mL se añadieron 18.3 mg (18.8 μmol) de porfirina **J-Zn**, 4 mL de benceno y 4 mL de metanol. Se calentó a 40 - 45 °C con agitación y se adicionaron 5.5 mg (39.8 μmol) de K_2CO_3 . Se monitoreó la reacción por ccf, usando como eluyente benceno.

Cuando se consumió la porfirina **J-Zn**, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó con el rotavapor. Se realizaron extracciones con agua y CHCl_3 para eliminar el K_2CO_3 . La fase orgánica se secó con MgSO_4 anhidro y se evaporó el disolvente, obteniendo 16.5 mg de **K-Zn** como un sólido morado, con un rendimiento de 106%, que indica la existencia de una impureza no porfirínica en el sólido. No se realizó cc debido a que el compuesto se retiene en la sílica y la porfirina de partida fue purificada por cc. En disolución de CHCl_3 es de color verde.

4.3.2.7 Síntesis de {5,15-bis[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) [**F-Zn(czol)**] a partir de los intermediarios **K-Zn** y **A-czol**³⁹.

En un matraz bola de tres bocas de 50 mL se mezclaron 16.5 mg [0.01877 mmol] de porfirina **K-Zn**, 12.6 mg (43 μmol) de 3-yodo-carbazol, **A-czol**, en 4.5 mL de THF y 1.5 mL de trietilamina. Se inició la agitación y se burbujeó por 10 minutos con N_2 . Se adicionaron 0.32 mg (1.7 μmol) de CuI y 1.7 mg (2.4 μmol) de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$; se agitó a temperatura ambiente en atmósfera de N_2 . Se monitoreó por medio de ccf usando como eluyente una mezcla hexano/ CHCl_3 2:8

Después de una hora se observó que se consumió completamente la porfirina **K-Zn**, pero no se consumió el 3-yodo-carbazol. Se dejó a atmósfera inerte y se filtró a través de una columna corta con sílica usando como eluyente acetona; se eliminó el disolvente con el rotavapor. Se realizaron extracciones al crudo obtenido con hexano/acetato de etilo 9:1, que es la mezcla usada como eluyente en la purificación de 3-yodo-carbazol y se recuperaron 14.3 mg de un sólido que contenía mayormente 3-yodo-carbazol. No se logró obtener la porfirina **F-Zn(czol)**.

4.3.2.8 Síntesis de {5,15-bis[2-(1-pirenil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) [**F-Zn(pir)**] a partir de los intermediarios **K-Zn** y **A-pir**⁵⁵.

En un matraz bola de tres bocas de 50 mL se adicionaron 29.5 mg (35.5 μmol) de porfirina **K-Zn**, 41.2 mg (125.7 μmol) de 1-yodo-pireno en 20 mL de THF y 5 mL de trietilamina. Se inició la agitación y se burbujeó por 10 minutos con N_2 . Se añadieron entonces 0.5 mg (2.5 μmol) de CuI y 1.7 mg (2.5 μmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, la mezcla de reacción se calentó a 48 °C y agitó en atmósfera de N_2 .

Se monitoreó por medio de ccf usando como eluyente benceno. Después de 4 horas se observó que se consumió por completo el 1-yodo-pireno y se formó un producto color café que se retiene en el punto de la placa en ccf. Se eliminó la

atmósfera inerte y se evaporó la mezcla de disolventes. Se añadió CH_2Cl_2 y se filtró a través de una columna corta con sílica; se eliminó el disolvente con el rotavapor. Se obtuvieron 62.5 mg de crudo, el cual se sometió a purificación por cc y por placas preparativas con mezclas desde hexano hasta hexano/ CHCl_3 1:1. Sin embargo no se logró obtener la porfirina **F-Zn(pir)**.

4.3.3 RUTA IIb.

4.3.3.1 Síntesis de 3-[2-(trimetilsilil)etnil]-carbazol^{36,44} (**L-czol**).

En un matraz bola de tres bocas de 50 mL se colocaron 42 mg (143 μmol) de 3-yodo-carbazol (**A-czol**), 1.6 mg (8.4 μmol) de CuI , 10 mg (14 μmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ en 2 mL de THF y 0.2 mL de trietilamina. Se burbujeó con N_2 por 10 minutos; y se añadieron 102 μL (716 μmol) de etniltrimetilsilano. Se calentó a 45 °C con agitación en atmósfera inerte por 2 horas. Después de una hora de reacción se adicionaron 51 μL (358 μmol) de etniltrimetilsilano. Se monitoreó cada hora por medio de ccf usando como eluyente hexano/acetato de etilo 8:2. Se observó la formación de un compuesto cuyo R_f es de 0.524. Una vez consumido el 3-yodo-carbazol, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se eliminó la atmósfera de N_2 . La solución se filtró a través de una columna corta con sílica usando acetona como eluyente y se eliminó el disolvente por rotavapor.

Una vez obtenido el sólido anaranjado, se purificó mediante cc con sílica gel usando como eluyente hexano/acetato de etilo 9:1. Se obtuvieron 15.2 mg de **L-czol** como un sólido blanco con ligero color naranja de algún contaminante, con un rendimiento de 40.4%.

4.3.3.2 Síntesis de 3-etnil-carbazol⁵⁴ (**M-czol**).

En un matraz bola de dos bocas de 50 mL se mezclaron 15.2 mg (58 μmol) de 3-[2-(trimetilsilil)etnil]-carbazol (**L-czol**) con 9 mL de benceno y 9 mL de metanol. La mezcla de reacción se calentó a 45 °C y se añadieron 81.2 mg (587 μmol) de K_2CO_3 . Se agitó por media hora y la reacción se monitoreó por ccf usando como

eluyente hexano/acetato de etilo 8:2. Después de 2 horas se observó la formación de un compuesto cuyo valor de R_f es de 0.500.

Se enfrió y eliminó la mezcla de disolventes con el rotavapor. El producto sólido se extrajo con CHCl_3 y se lavó con agua; se secó con MgSO_4 anhidro y se eliminó el disolvente con el rotavapor. No se sometió a cc porque se descompone en sílica. Se obtuvieron 9 mg de **M-Czol** como un sólido anaranjado pálido, con un rendimiento de 81.4%.

4.3.3.3 Síntesis de {5,15-bis[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) **F-Zn(czol)** a partir de los intermediarios **I-Zn** y **M-czol**³⁸.

En un matraz bola de tres bocas de 50 mL se colocaron 9 mg (47 μmol) de 3-etnil-carbazol (**M-czol**) y 17.1 mg (18.2 μmol) de 5,15-bis(bromo)-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina (**I-Zn**); se adicionaron también 2.9 mL de THF y 8.6 mL de trietilamina. El matraz se colocó en un baño de agua fría a 0°C. Se burbujó con N_2 por 10 minutos, y se añadieron 1.0 mg (5.3 μmol) de CuI y 1.4 mg (2 μmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Se agitó por 10 minutos a 0°C y posteriormente se dejó a temperatura ambiente por 2.5 horas en atmósfera inerte.

El progreso de la reacción se monitoreó por ccf usando como eluyente hexano/acetona 7:3. Se observó que se consumió por completo el 3-etnil-carbazol, pero no se terminó de consumir la porfirina. Se decidió terminar la reacción con la eliminación de la atmósfera inerte y los disolventes, entonces el crudo se disolvió en acetona y se filtró por una columna pequeña de sílica gel; posteriormente se eliminó la acetona con el rotavapor.

El producto se purificó por medio de una cc con sílica gel con hexano/THF 7:3 y se obtuvieron dos productos sólidos de color verde, cuyos valores de R_f son 0.625 y 0.338. No se lograron obtener completamente puros de la cc, por lo que se sometieron a placas preparativas eluidas con la misma polaridad, obteniendo 2.5 y 1.3 mg y rendimientos de 13.1% y 6.2%, respectivamente. El análisis por EM y RMN (Ver sección de Resultados y Análisis) mostró que el compuesto con R_f 0.338 corresponde a la porfirina **F-Zn(czol)** deseada.

4.3.3.4 Síntesis de 1-[2-(trimetilsilil)etnil]-pireno⁴⁴ (**L-pir**).

En un matraz bola de tres bocas de 100 mL se mezclaron 423.1 mg (1.5 mmol) de 1-bromo-pireno con 1.067 mL (7.5 mmol) de etniltrimetilsilano bajo atmósfera inerte en 45 mL de trietilamina; se añadieron 64.9 mg (92 μ mol) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ y 17.2 mg (90 μ mol) de CuI. Se calentó a 70°C con agitación por 24 horas. La reacción se monitoreó por ccf usando como eluyente hexano/acetato de etilo 9:1. Después de 24 horas, no toda la materia prima se había consumido, sin embargo, como se observó que ya no avanzaba más la reacción, se decidió quitar el calentamiento y dejar a enfriar a temperatura ambiente. Se eliminaron los disolventes y el crudo se purificó por cc usando como eluyente hexano/acetato de etilo (9:1). Se obtuvieron 214.3 mg de **L-pir** como un sólido blanco, con rendimiento de 47.9%.

4.3.3.5 Síntesis de 1-etnil-pireno⁵⁴ (**M-pir**).

En un matraz bola de tres bocas de 50 mL se disolvieron 200.9 mg (674 μ mol) de 1-[2-(trimetilsilil)etnil]-pireno (**L-pir**) en 6.9 mL de benceno y 6.9 mL de metanol. Se añadieron 186.0 mg (1.3 mmol) de K_2CO_3 y se calentó por 2 horas a 50 °C. Se monitoreó por medio de ccf usando como eluyente hexano/acetato de etilo 9:1. Cuando se consumió todo el producto inicial, se dejó enfriar la mezcla, se filtró y se concentró con el rotavapor.

El producto crudo se adsorbió y purificó mediante una columna cromatografía con sílica gel usando hexano/acetato de etilo 9:1 como eluyente. Se obtuvieron 144.6 mg de **M-pir** como un sólido blanco, con rendimiento de 95.0%.

4.3.3.6 Síntesis de {5,15-bis[2-(1-pirenil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) **F-Zn(pir)** a partir de los intermediarios **I-Zn** y **M-pir**⁵⁶.

En un matraz bola de dos bocas de 50 mL se colocaron 82.3 mg (364 μmol) de 1-etnil-pireno (**M-pir**), 68.2 mg (73 μmol) de {5,15-dibromo-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**I-Zn**), 2.7 mg (14 μmol) de CuI y 5.1 mg (7.3 μmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ en 10 mL de trietilamina. Se burbujeó con N_2 por 20 minutos y se agitó por 4 horas a temperatura ambiente.

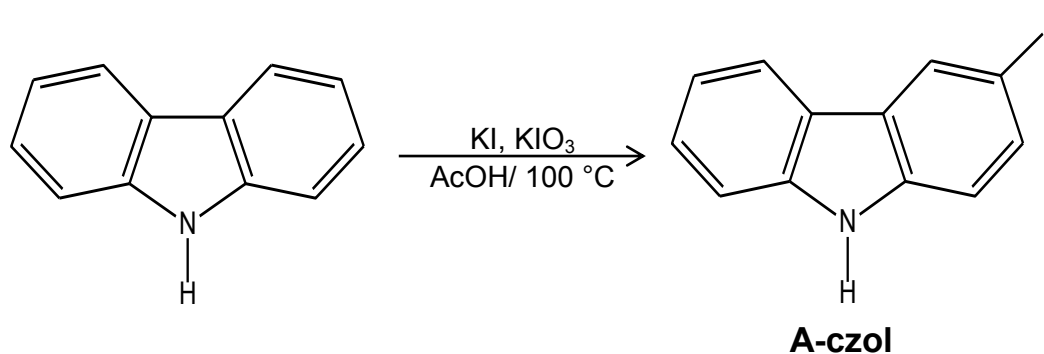
El avance de la reacción se monitoreo por ccf usando como eluyente hexano/ CHCl_3 7:3. A las 4 horas de reacción, aun cuando había todavía porfirina sin reaccionar, se decidió terminar la reacción ya que el 1-etnil-pireno se había consumido por completo. Se quitó la atmósfera inerte y se evaporó la trietilamina. Al sólido obtenido se le añadió CHCl_3 y lavó por 5 veces con solución acuosa de NH_4Cl saturada. La fase orgánica se secó con MgSO_4 anhidro y se eliminó el disolvente con el rotavapor.

La mezcla se purificó por medio de una cc con sílica gel con gradiente de hexano hasta hexano/ CHCl_3 1:1. Se logró separar un compuesto de color amarillo que puede ser subproducto del homoacoplamiento del 1-etnil-pireno, sin embargo, no fue posible separar este compuesto de la porfirina ya que se arrastra a lo largo de la columna. Posteriormente se probó con la mezcla de hexano/THF 7:3, en cc y finalmente fue necesario realizar una placa preparativa para eliminar completamente las impurezas, obteniendo un compuesto de color verde con un valor de R_f de 0.769, mientras que otro compuesto con valor de R_f 0.656 salió con el subproducto amarillo. Estos 2 últimos compuestos se separaron en hexano/ CHCl_3 1:2. Sin embargo, para ambos compuestos apenas se lograron obtener cantidades suficientes para caracterizar por EM y por UV-Visible.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

5.1 RUTA I.

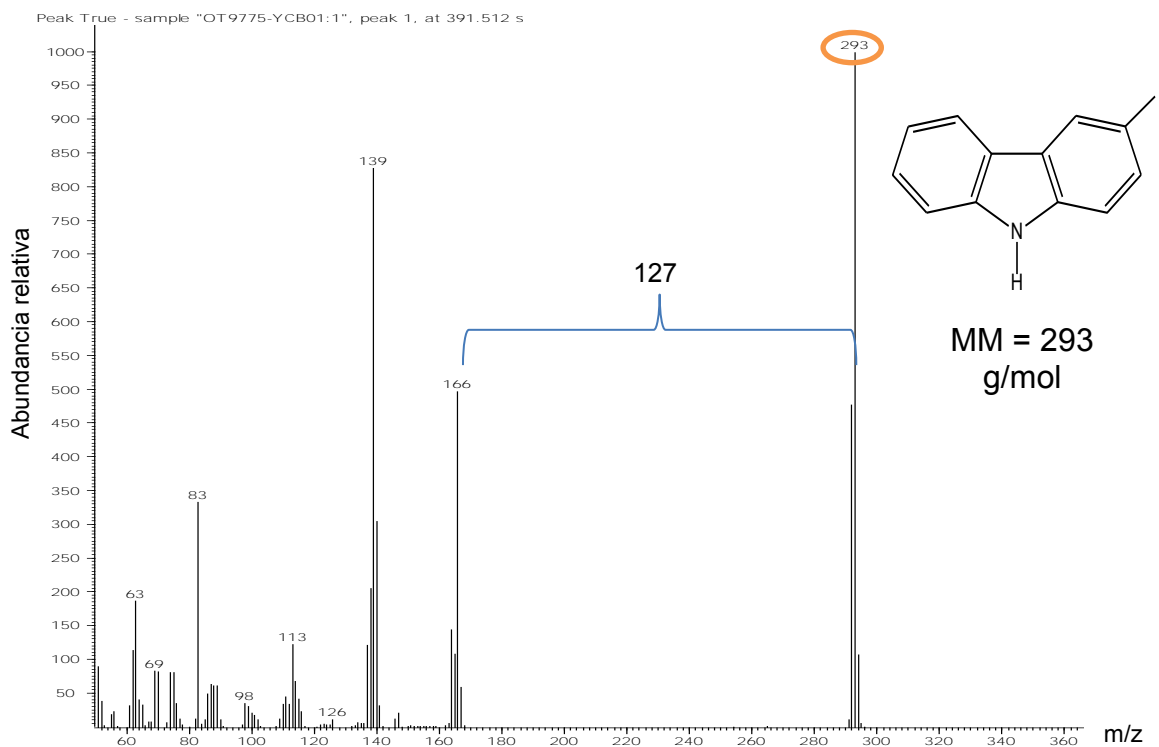
5.1.1 Reacción de yodación del carbazol.



La reacción de yodación del carbazol dio 3-yodo-carbazol (**A-czol**), como un sólido cristalino blanco, cuyo punto de fusión fue de 195-196 °C en 40.0% de rendimiento. La caracterización de este compuesto se realizó por medio de CG-EM y RMN-¹H en CDCl₃.

Masas: el cromatograma de la muestra analizada (Fig. A1) contiene un solo compuesto con tiempo de retención de 391.5 s; el espectro de masas (Fig. 31) muestra que el ión molecular es de 293, correspondiente al yodo-carbazol. Se observa también la pérdida 127 unidades de masa, que corresponde a la masa del yodo, I¹²⁷.

RMN-¹H: los La asignación de señales se realizó con base en el espectro de 3-bromo-carbazol reportado por AIST⁵⁷ y el artículo de Bonesi⁵⁸. La asignación para cada una de las señales se describe en la Tabla 2.

Fig. 31. Espectro de masas de la muestra de 3-yodo-carbazol (**A-czol**).Tabla 2. Datos correspondientes al espectro de RMN-¹H del 3-yodo-carbazol (**A-czol**).

Tipo de señal	δ / ppm	Cantidad de H	H Asignado en estructura	J
dd	8.386	1	H-3	J ₁ = 1.6 Hz J ₂ = 0.4 Hz
br s	8.060	1	H-8	-
dd	8.024	1	H-4	J ₁ = 7.8 Hz J ₂ = 0.4 Hz
dd	7.662	1	H-2	J ₁ = 8.4 Hz J ₂ = 1.6 Hz
m	7.426 – 7.443	2	H-6, H-7	-
m	7.212 – 7.268	2	H-1, H-5	-

El espectro de la Fig. 32 muestra los acoplamientos esperados para cada una de las señales: H-2 presenta un acoplamiento *orto*- con H-1 y uno *meta*- con H-3; a su vez H-3 presenta acoplamiento *meta*- con H-2 y *para*- con H-1.

Con respecto al otro anillo de benceno del carbazol, el H-4 muestra el acoplamiento *orto*- con H-5 y *para*- con H-7. No se observa el acoplamiento con la

posición *meta*- H-6. Los otros protones del anillo bencenoide, H-1, H-5, H-6 y H-7, se observan como señales múltiples.

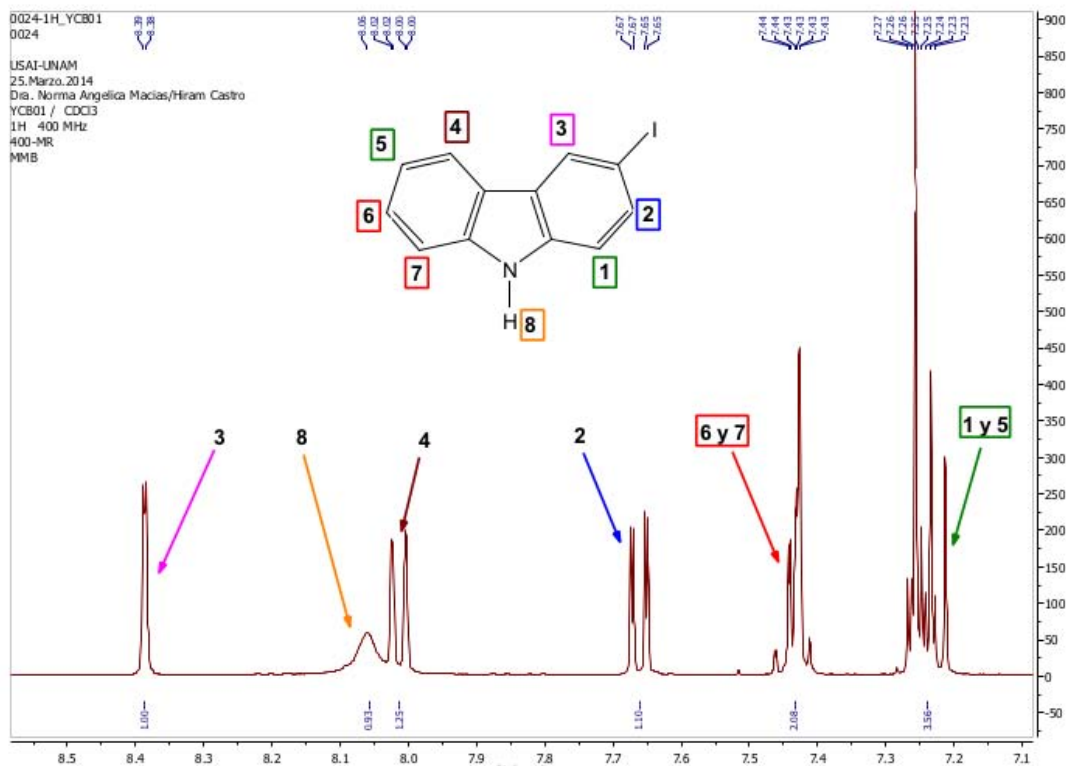
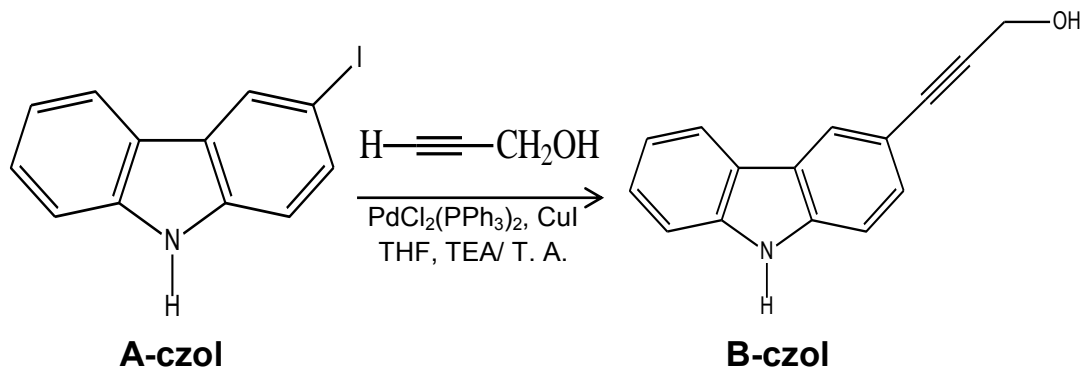


Fig. 32. Espectro de RMN-¹H de 3-yodo-carbazol (**A-czol**) en CDCl₃.

5.1.2 Acoplamiento de Sonogashira. Preparación de 3-(3-carbazil)-2-propinol (**B-czol**).



El acoplamiento de Sonogashira entre 3-yodo-carbazol y el alcohol propargílico permitió la obtención del 3-(3-carbazil)-2-propinol en 50.0% de rendimiento. La caracterización de este compuesto se realizó por medio de CG-EM y RMN-¹H en CDCl₃.

Masas: el cromatograma obtenido indica que el sólido obtenido no estaba completamente puro. Una señal debida a un contaminante que no fue caracterizado aparece a los 0.53 min (Fig. A2). Por otra parte, la señal que aparece al minuto 0.94 tiene la masa molecular esperada para el compuesto de interés (Fig. 33).

Relative Abundance

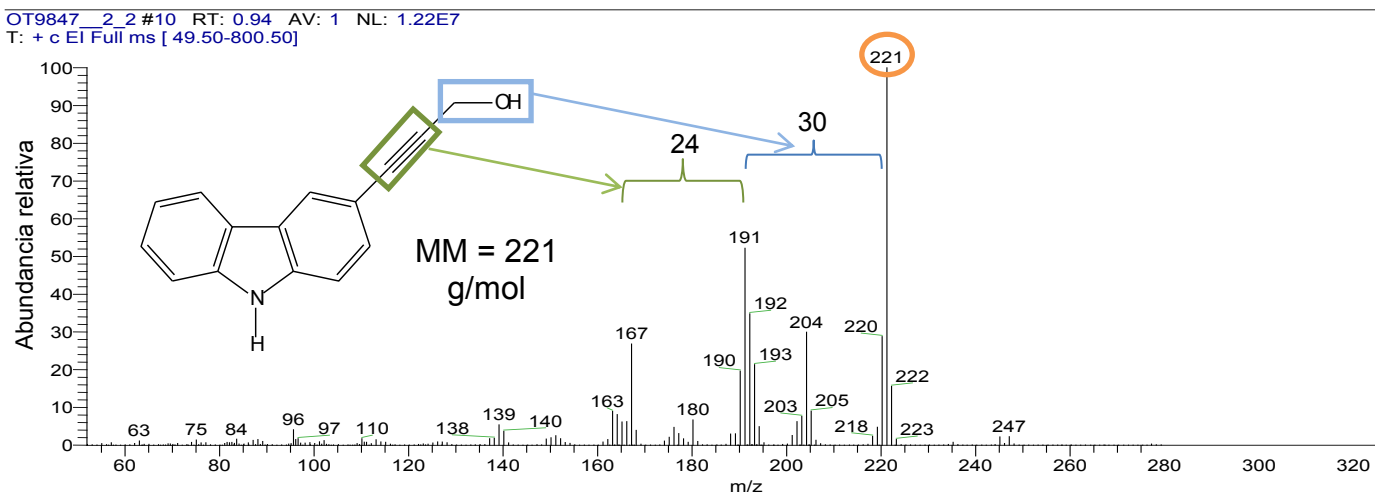


Fig. 33. Espectro de masas del 3-(3-carbazil)-2-propinol (**B-czol**).

RMN-¹H: la asignación de los δ se realizó con base en los desplazamientos del 3-yodo-carbazol analizado anteriormente. La asignación para cada una de las señales se describe en la Tabla 3.

Tabla 3. Datos correspondientes al espectro de RMN-¹H de 3-(3-carbazil)-2-propinol (**B-czol**).

Tipo de señal	δ / ppm	Cantidad de H	H Asignado en estructura	J
s	8.190	1	H-3	-
br s	8.130	1	H-8	-
dd	8.047	1	H-4	J ₁ = 7.6 Hz J ₂ = 0.4 Hz
dd	7.501	1	H-2	J ₁ = 8.4 Hz J ₂ = 1.6 Hz
m	7.419 – 7.449	2	H-6, H-7	-
d	7.376	1	H-1	8.0 Hz
m	7.235 – 7.280	1	H-5	-
d	4.552	2	H-9	6.4 Hz
t	1.649	1	H-10	5.3Hz

Los hidrógenos H-1, H-2 y H-3 en la parte bencenoide sustituida del carbazol muestran los mismos acoplamientos que en el 3-yodo-carbazol (Fig. 34). De igual forma, el hidrógeno H-4 sobre el otro anillo de benceno presenta la misma relación de acoplamientos con los H-5 y H-7 vecinos. Cabe mencionar que los δ de los hidrógenos del anillo de benceno no sustituido del carbazol prácticamente no son influenciados por el sustituyente del otro benceno, como se menciona en el artículo de Bonesi⁵⁸.

Por otro lado, aparecen las señales a campo alto debidas a los hidrógenos de la cadena acoplada del propinol (Fig. 35).

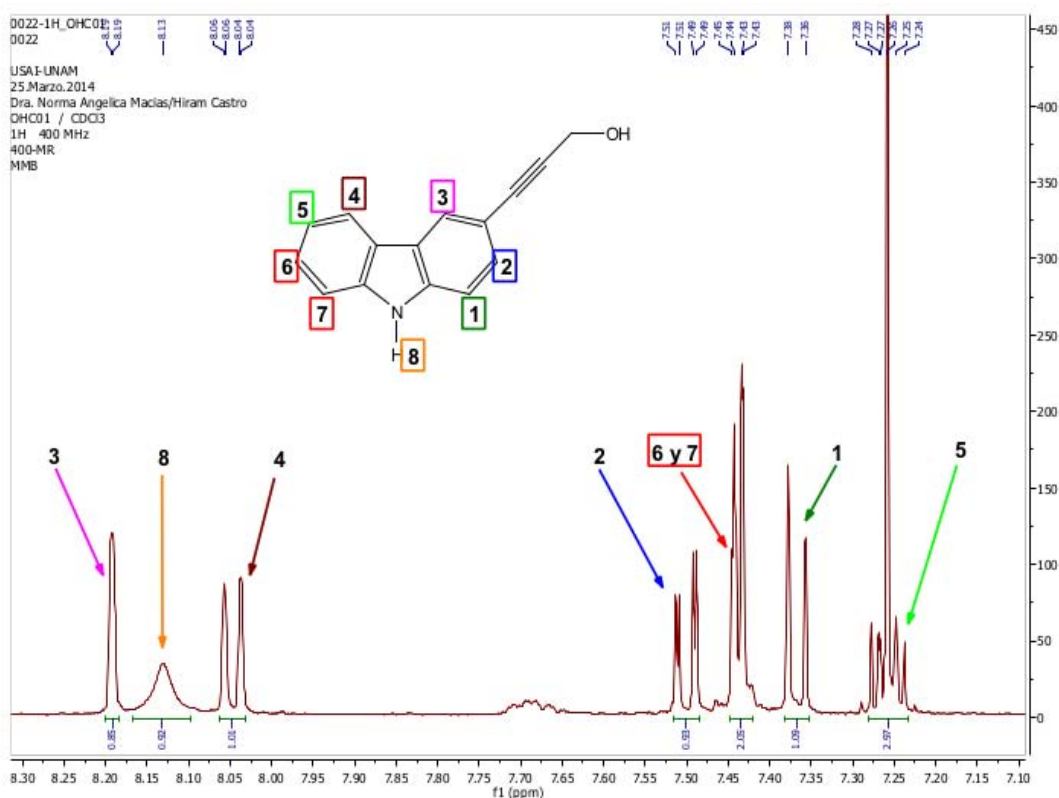


Fig. 34. Campo bajo del espectro de RMN-¹H del 3-(3-carbazil)-2-propinol (**B-czol**) en CDCl₃.

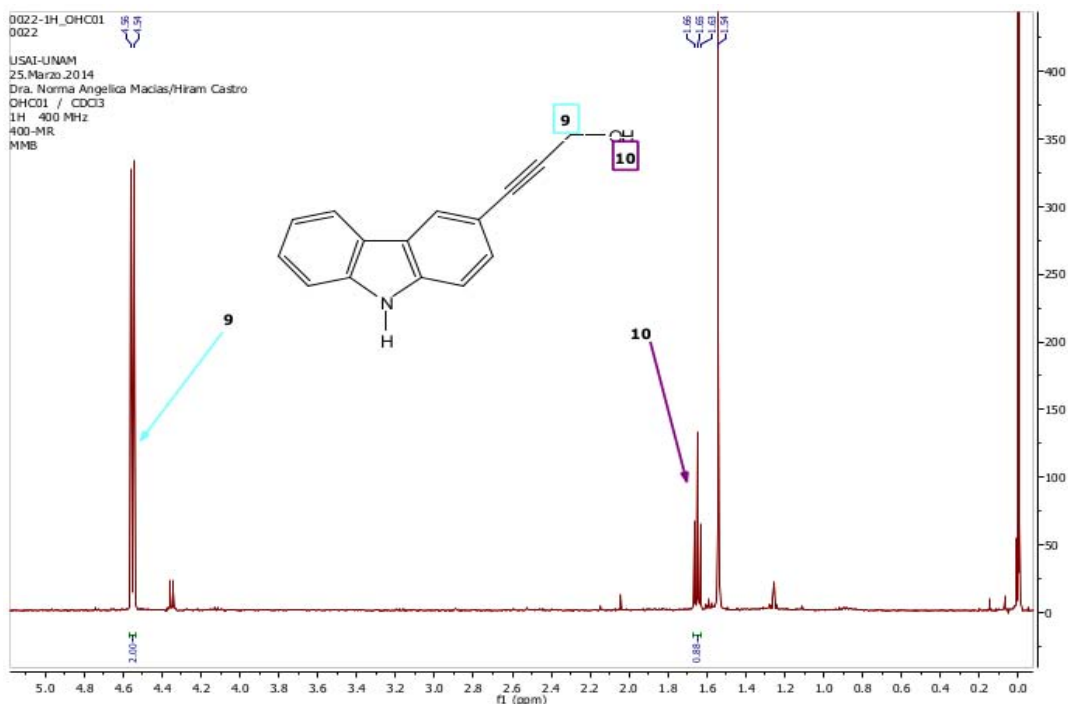


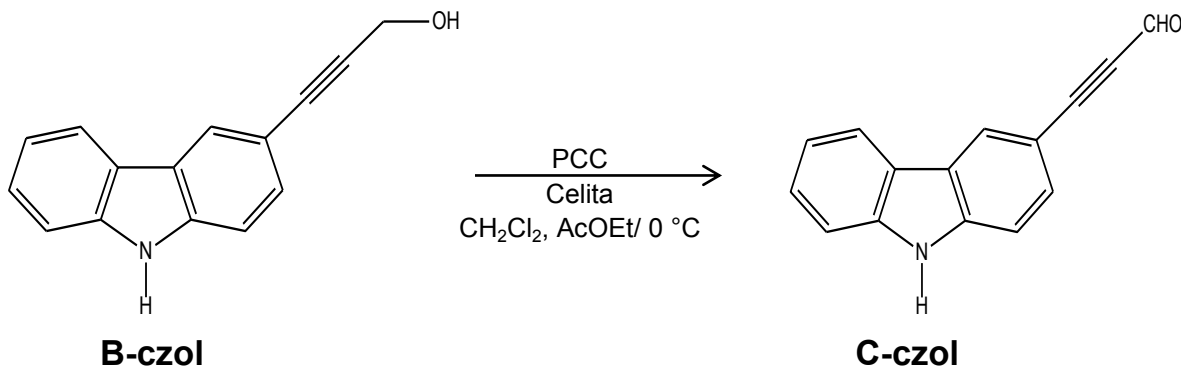
Fig. 35. Campo alto del espectro de RMN-¹H del 3-(3-carbazil)-2-propinol (**B-czol**) en CDCl₃.

La diferencia que existe entre el compuesto **A-czol** y **B-czol** se encuentra en el δ de los hidrógenos del anillo bencenoide sustituido (Figs. 32 y 34). Al comparar los δ de ambos compuestos con los δ del 9H-carbazol (Tabla 4), se encuentra que la sustitución del yodo o del propinol en el **A-czol** y **B-czol**, provoca desprotección de los hidrógenos en la posición *orto*- al sustituyente (H-2 y H-3) desplazando las señales a más bajo campo. Por otra parte, para el hidrógeno *meta*- al sustituyente (H-1) las señales se recorren a más alto campo. Los datos de la Tabla 4 muestran que los desplazamientos químicos son más pronunciados para el **A-czol**, que para el **B-czol**. Esto posiblemente se debe a que el efecto inductivo del yodo es más fuerte que el del grupo alquínico.

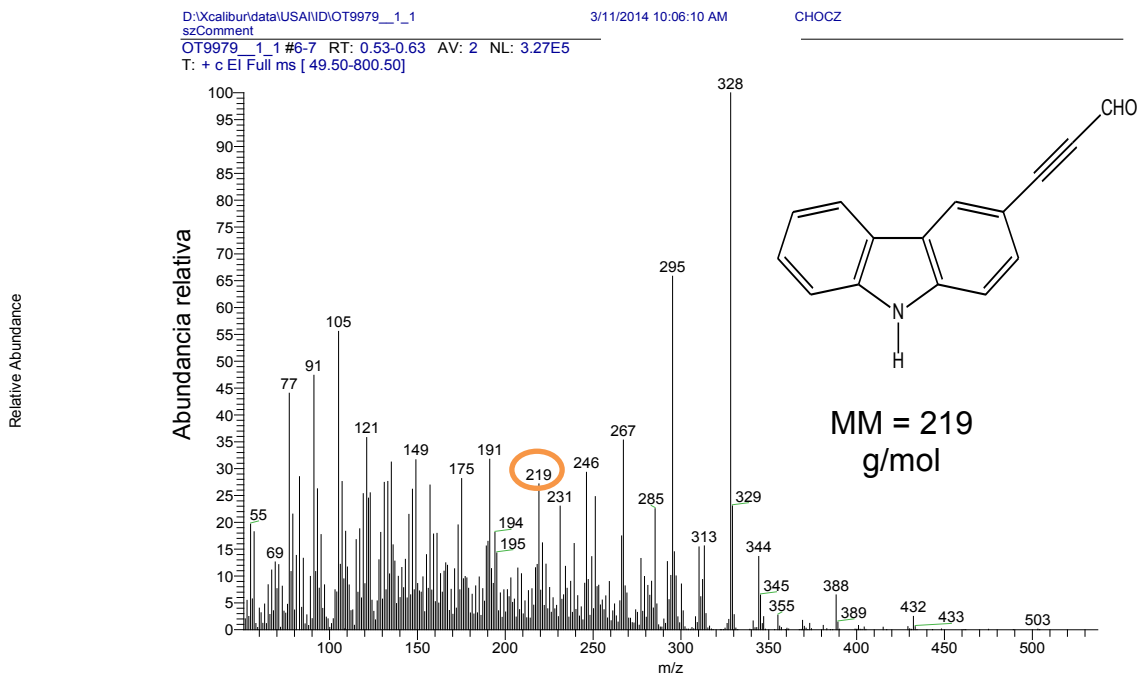
Tabla 4. Comparación de los desplazamientos químicos, δ , de **A-czol** y **B-czol** con los del 9H-carbazol.

Derivado de carbazol	δ H-1/ ppm	δ H-2/ ppm	δ H-3/ ppm
9H-carbazol ⁵⁹	7.43	7.42	8.08
B-czol	7.38	7.50	8.19
A-czol	7.24	7.66	8.39

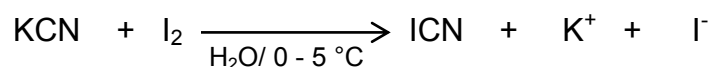
5.1.3 Oxidación del 3-(3-carbazil)-2-propinol.



Aun cuando la oxidación del grupo propinol para dar el correspondiente propinal procedió muy bien empleando PCC, la purificación del producto resultó muy complicada. Esto principalmente debido a que el producto de reacción se descompone rápidamente en la columna cromatográfica. Una pequeña cantidad del producto se logró obtener por placa preparativa, pero desafortunadamente, el compuesto purificado demostró ser bastante inestable en atmósfera normal. El espectro de masas reveló varios picos con relación m/z mayor que la esperada para **C-czol** de 219 (Fig. 36). Así que después de varios intentos fallidos por aislar y evitar la descomposición del producto, se desistió de continuar por la ruta I para obtención de la porfirina **F-Zn(czol)**.

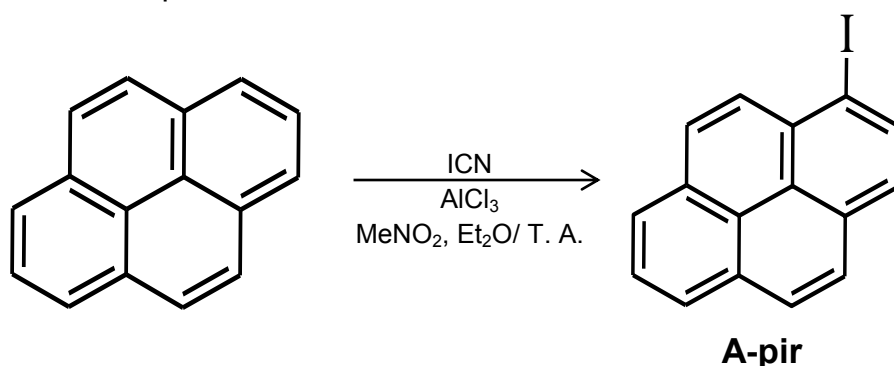
Fig. 36. Espectro de masas de la muestra de 3-(3-carbazil)-2-propinal (**C-czol**).

5.1.4 Preparación de ICN.



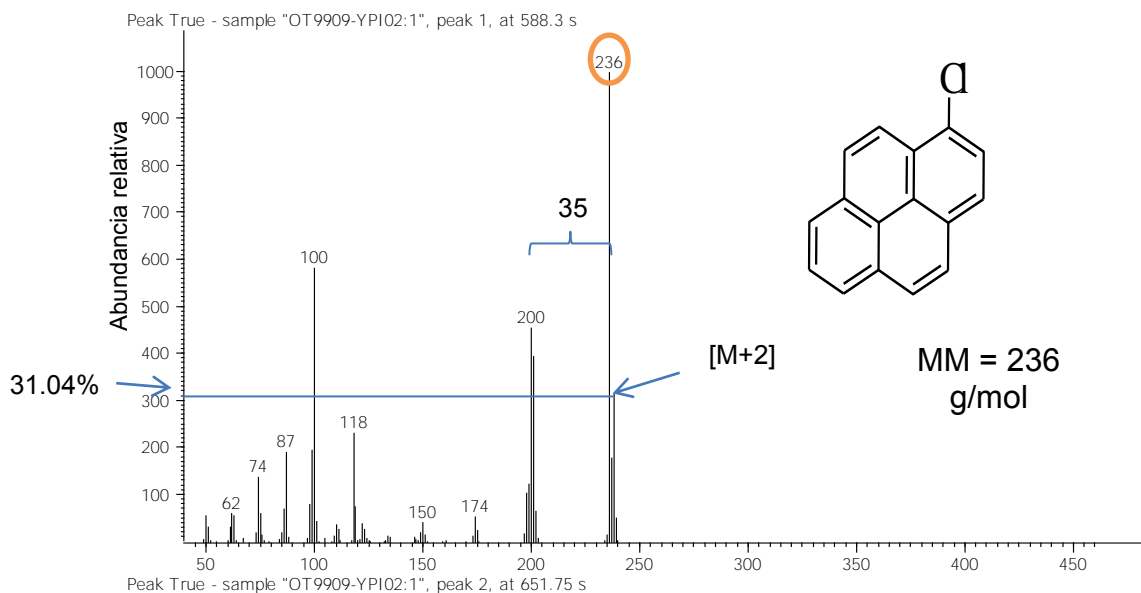
Se obtuvo un sólido cuya apariencia fue de agujas blancas. El rendimiento de reacción fue de 49.3%. Es un compuesto poco estable por lo que no se caracterizó por punto de fusión, ya que forma gases venenosos. Por esta misma razón entró a la siguiente reacción inmediatamente.

5.1.5 Yodación del pireno con ICN.

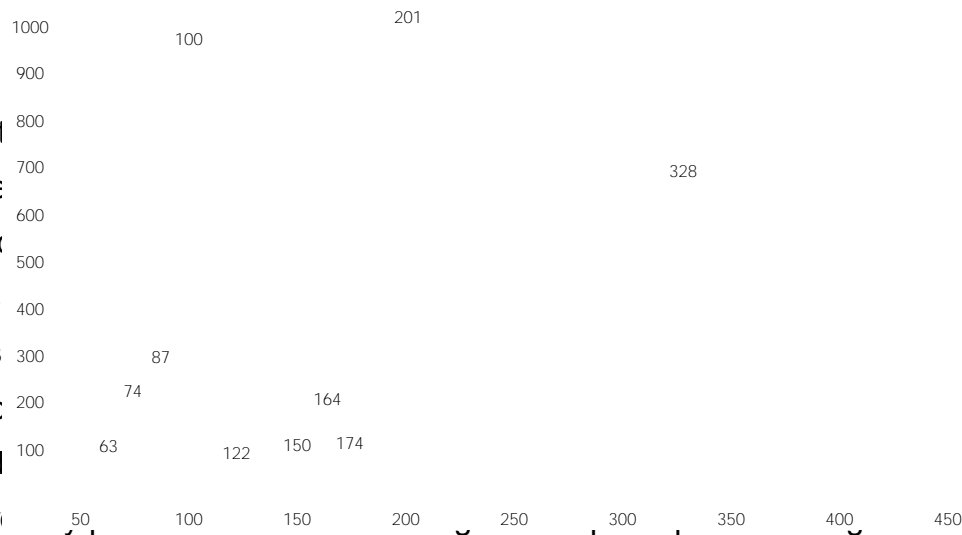


A partir del crudo de la reacción entre pireno y ICN se logró aislar un sólido blanco, el cual se obtuvo en las primeras fracciones de la columna cromatográfica eluida con hexano. Con el propósito de verificar si en estas fracciones se encontraba el 1-yodo-pireno, se realizó un análisis por EM – CG. Los resultados indican que en estas primeras fracciones se tenía una mezcla de dos productos con tiempos de retención de 588.3 y 651.75 s (Fig. A3).

El producto con tiempo de retención de 588.3 s se identificó como 1-cloro-pireno, cuya masa es de 236 m/z, y presenta el pico del ión molecular [M+2] con cerca de 32% de abundancia. El espectro muestra también la pérdida de 35 unidades de masa, correspondientes al Cl^{35} (Fig. 37). La obtención de este producto no es esperada, pero tampoco sorprende, ya que en el medio de reacción se encuentra presente AlCl_3 , que provee los iones Cl^- al medio de reacción.



El producto
presenta e
de masa, c
El análisis
fracciones
dar el 1-yc
De acuerdo
1-cloro-pir



a que tienen valores de R_f similares. Considerando que el pireno y 1-cloro-pireno no presentan ningún inconveniente para el acoplamiento de Sonogashira con el alcohol propargílico, se decidió trabajar con esta mezcla. Se obtuvieron 661.8 mg de mezcla de 1-yodo-pireno y pireno, junto con una pequeña fracción de 1-cloro-pireno. No se reporta un porcentaje de rendimiento porque no se conoce la proporción con la que cada uno de ellos contribuye en la mezcla obtenida.

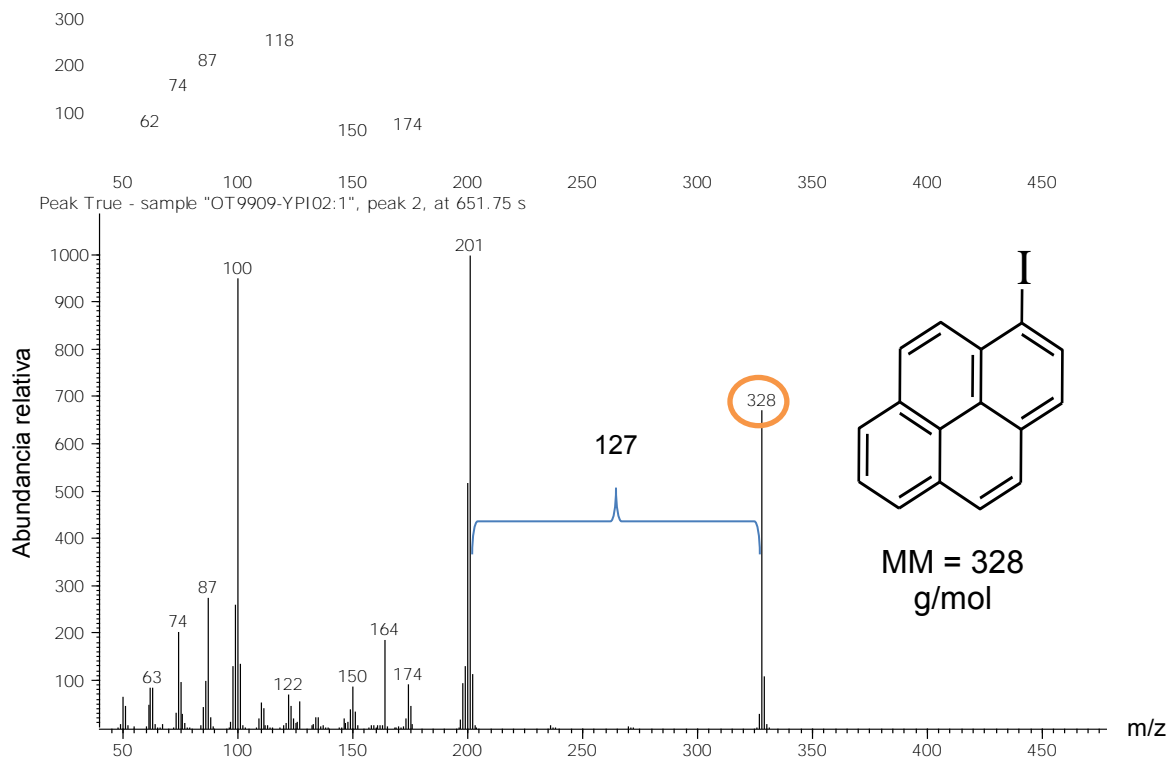
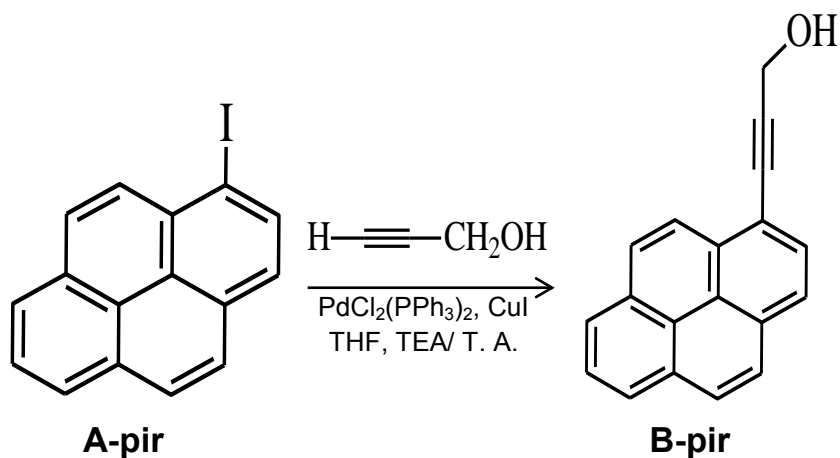


Fig. 38. Espectro de masas de 1-yodo-pireno (**A-pir**).

5.1.6 Acoplamiento de Sonogashira. Preparación de 3-(1-pirenil)-2-propinol (**B-pir**).



A través del acoplamiento de Sonogashira fue posible obtener el **B-pir** como un sólido blanco con un contaminante anaranjado pálido. Es importante mencionar, que debido a que el 1-yodo-pireno no se obtuvo completamente puro, no se puede reportar el rendimiento obtenido. La caracterización de este compuesto se realizó por medio de EM y RMN- ^1H en CDCl_3 .

Masas: el espectro de masas muestra el pico con la masa molecular esperada para **B-pir** y un patrón de fragmentación parecido al 3-(3-carbazil)-2-propinol en cuanto a las pérdidas de la cadena del propinol (Fig. 39).

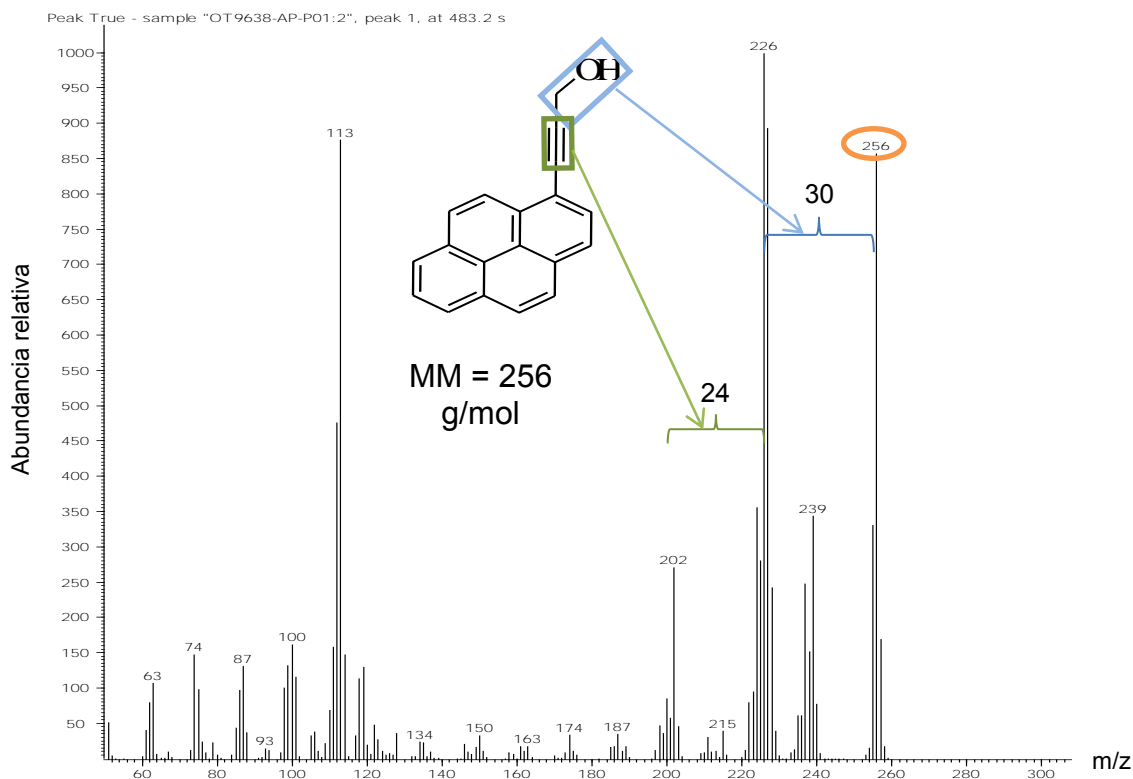


Fig. 39. Espectro de masas de 3-(1-pirenil)-2-propinol (**B-pir**).

RMN-¹H: la asignación de las señales observadas en el espectro de este compuesto (Figs. 40 y 41), se realizó con la ayuda del espectro de 1-bromo-pireno reportado por AIST⁶⁰, así como de la caracterización del 1-hidroxi-pireno reportada por Huo y col.⁶¹.

La única señal a campo bajo que se puede asignar fácilmente corresponde al H-9, que es la más afectada por la sustitución, en común con el 1-hidroxipireno y 1-bromo-pireno^{60,61}. La señal múltiple entre 8.011 y 8.244 ppm corresponde a los hidrógenos H-1 – H-8, pero dado que aparecen todos juntos no se lograron identificar los acoplamientos particulares de cada hidrógeno.

En base al desplazamiento químico y la cantidad de hidrógenos que da la integración, las señales a campo alto se asignan a los hidrógenos H-10 y H-11 que

corresponden al grupo CH_2OH (Fig. 41). La asignación de las señales se describe en la tabla 5.

Tabla 5. Datos correspondientes al espectro de RMN^{-1}H de 3-(1-pirenil)-2-propinol (**B-pir**).

Tipo de señal	δ/ppm	Cantidad de H	H Asignado en estructura	J
d	8.560	1	H-9	9.2 Hz
m	8.011 – 8.244	8	H-1 – H-8	-
d	4.747	2	H-10	6.4 Hz
t	1.817	1	H-11	6.4 Hz

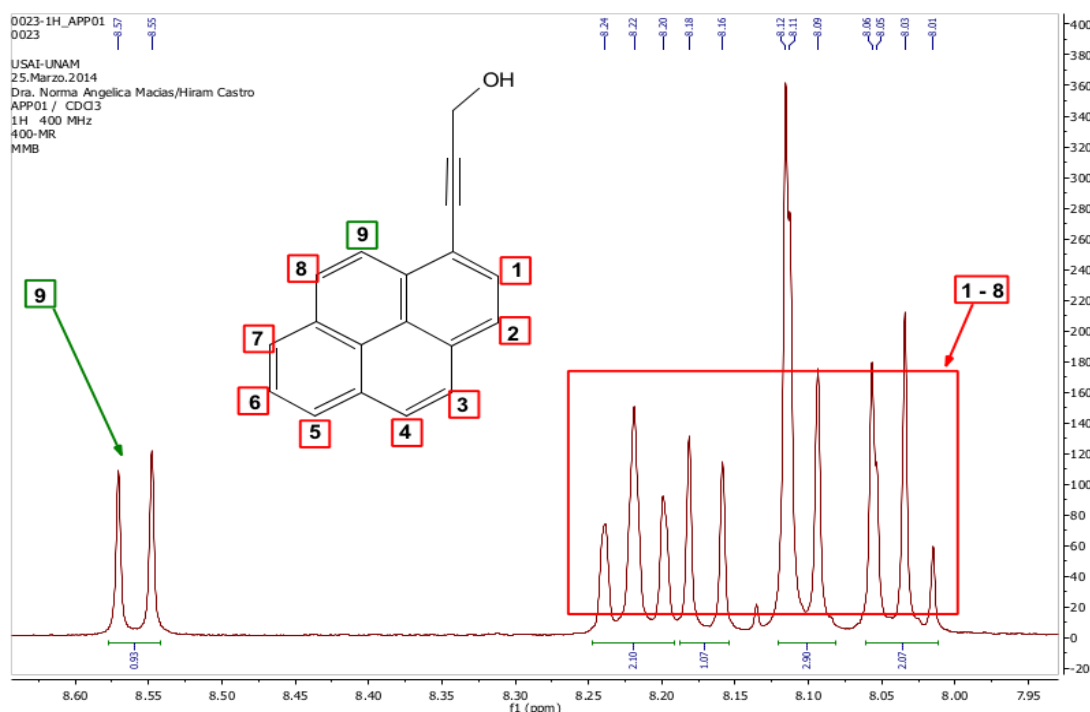


Fig. 40. Campo bajo del espectro de RMN^{-1}H del 3-(1-pirenil)-2-propinol (**B-pir**) en CDCl_3 .

Una observación importante en la zona de campo alto del espectro RMN^{-1}H de los compuestos de pireno y carbazol unidos con el alcohol propargílico (Figs. 41 y 35, respectivamente) es el acoplamiento espín-espín entre los hidrógenos del grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) y el hidrógeno del grupo hidroxilo, $\text{X-CH}_2\text{-OH}$, que se comportan como si fuera un sistema $\text{X-CH}_2\text{-CHY}_2$. Esto posiblemente se debe a la influencia que tiene el grupo etino sobre los hidrógenos del grupo metileno. El efecto anisotrópico que tiene la nube electrónica del grupo alquínico sobre dichos hidrógenos debe ser similar al efecto que tiene la nube electrónica del oxígeno

sobre el hidrógeno que tiene enlazado. Al ser similares las perturbaciones en ambos tipos de hidrógenos, existe el acoplamiento espín-espín observado en los espectros de los compuestos **B-pir** y **B-czol**.

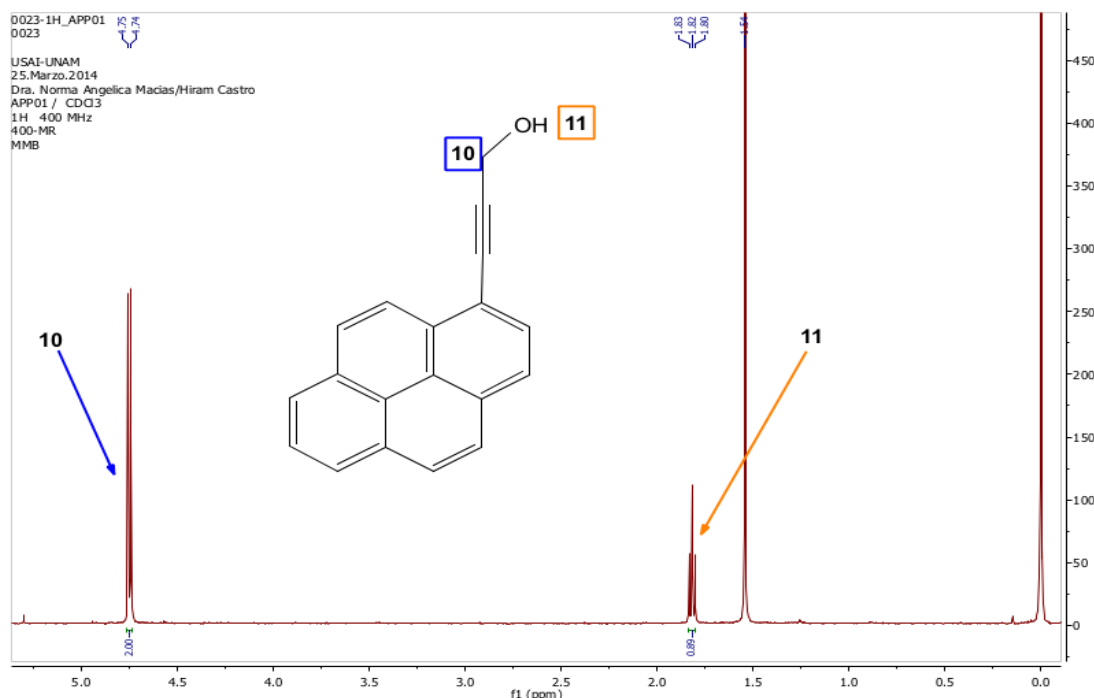
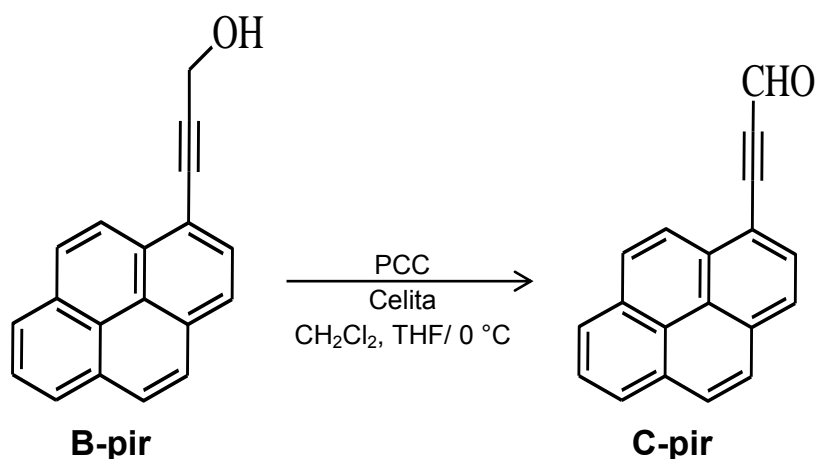


Fig. 41. Campo alto del espectro de RMN-¹H del 3-(1-pirenil)-2-propinol (**B-pir**) en CDCl₃.

5.1.7 Oxidación de 3-(1-pirenil)-2-propinol.



La oxidación del 3-(1-pirenil)-2-propinol con PCC permitió la obtención del propinal **C-pir** como un sólido blanco con un contaminante anaranjado pálido. El porcentaje de rendimiento del crudo fue de 69.0%. Se realizó filtración con sílica para eliminar los catalizadores, pero no se realizó la cc por la experiencia previa con el

compuesto **C-czol** el cual mostró descomposición a lo largo de la columna; aun así la placa de ccf indica que existe una mezcla de productos. La caracterización de este compuesto se realizó por medio de EM:

Masas: el espectro de masas (Fig. 42) muestra la presencia del pico de 254 que representa el peso molecular del aldehído **C-pir**.

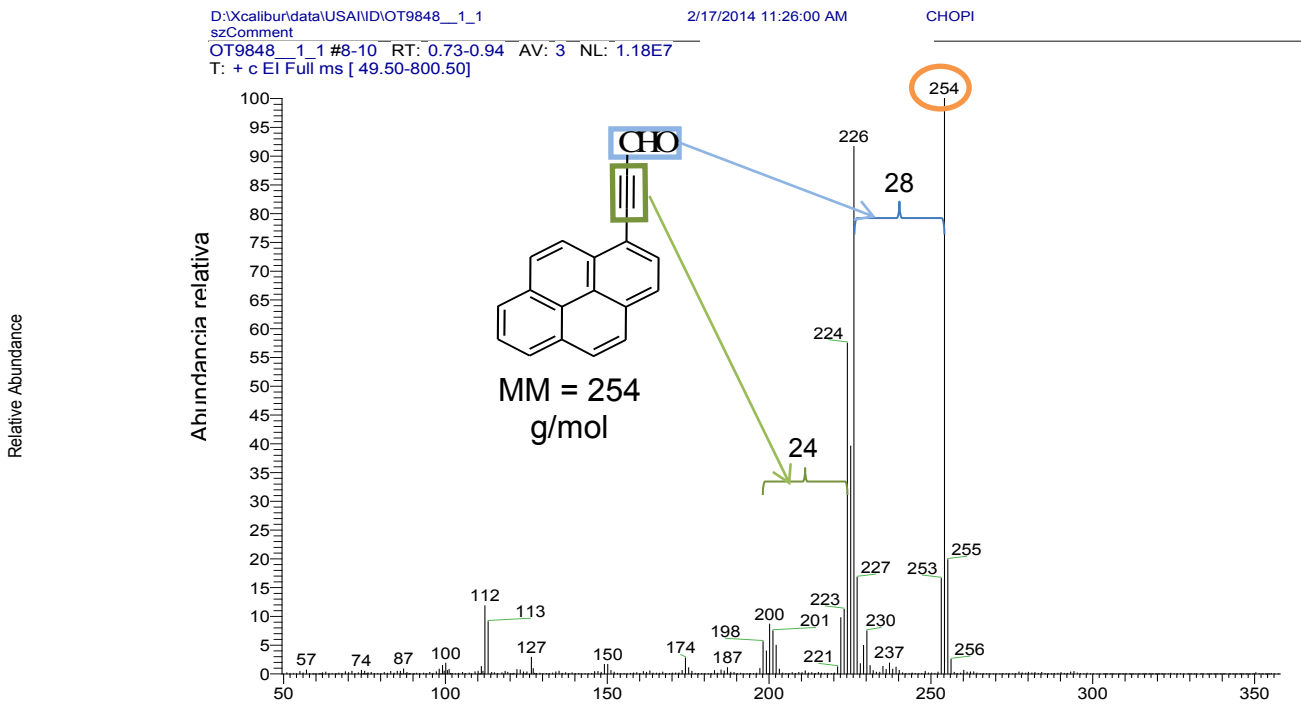
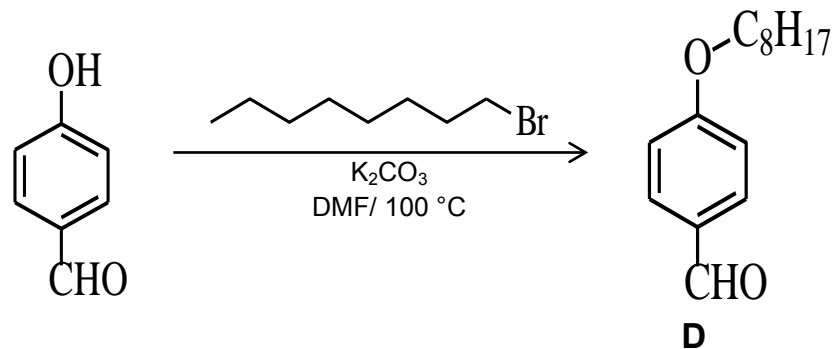


Fig. 42. Espectro de masas de 3-(1-pirenil)-2-propenal (**C-pir**).

5.1.8 Alquilación de 4-hidroxibenzaldehído (**D**).



La alquilación del 4-hidroxibenzaldehído con el bromuro de *n*-octilo permitió la obtención del 4-(octiloxi)-benzaldehído como un líquido amarillo claro con 62.7%

de rendimiento. El compuesto se caracterizó por medio de RMN-¹H, usando CDCl₃ como disolvente. En la región de campo bajo se observan las señales características del protón del aldehído, así como para los protones del anillo aromático, tipo benceno *p*-disustituido (Fig. 43). A campo alto se observan las señales de los hidrógenos de la cadena alifática y los hidrógenos de metileno unido a oxígeno (Fig. 44). La asignación para cada una de las señales se describe en la Tabla 6.

Tabla 6. Datos correspondientes al espectro de RMN-¹H del 4-(octiloxi)-benzaldehído (**D**).

Tipo de señal	δ/ ppm	Cantidad de H	H asignados en estructura	J
s	9.879	1	H-1	-
dt	7.825	2	H-2	J ₁ = 8.8 Hz J ₂ = 2.2 Hz
dt	6.989	2	H-3	J ₁ = 8.8 Hz J ₂ = 2.2 Hz
t	4.039	2	H-4	6.8 Hz
q	1.814	2	H-5	6.8 Hz
q	1.467	2	H-6	6.8 Hz
m	1.241 – 1.392	8	H-7 – H-10	-
t	0.890	3	H-11	6.8 Hz

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

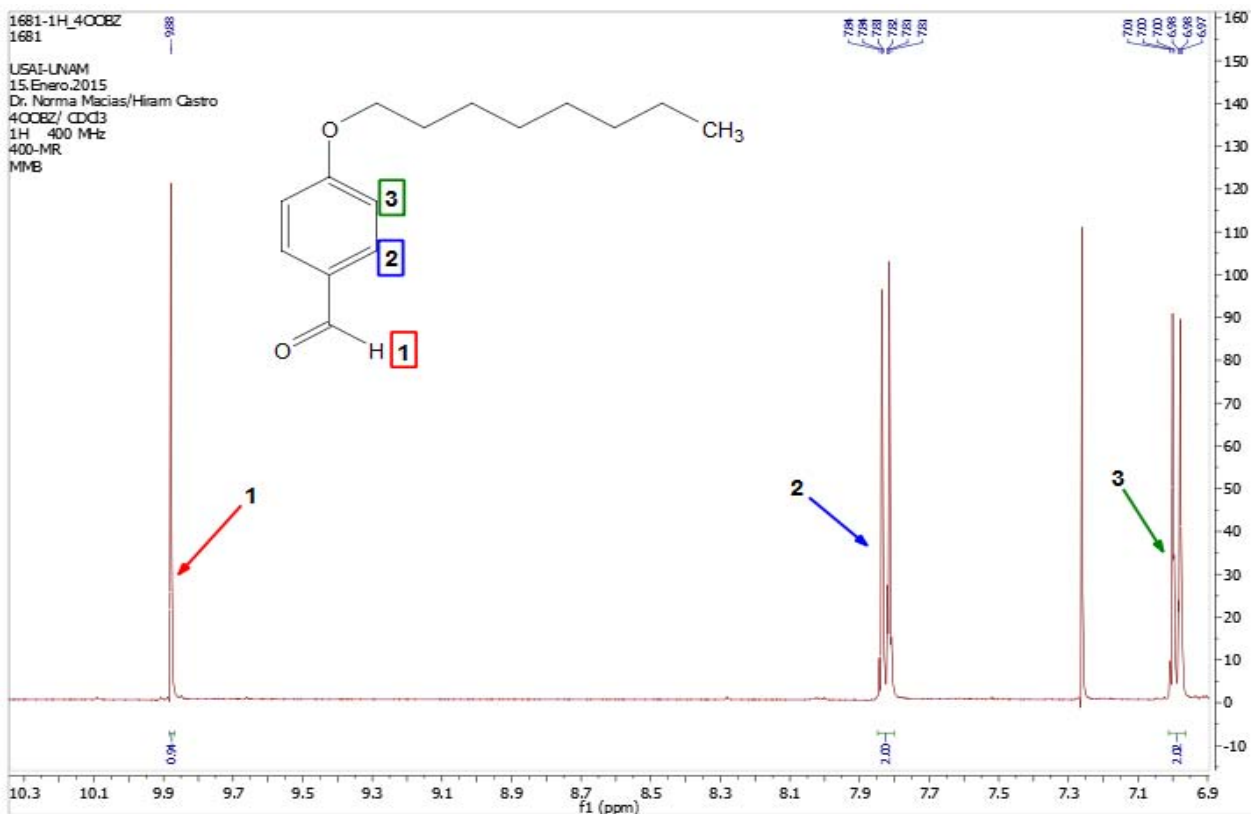


Fig. 43. Campo bajo del espectro de RMN-¹H del 4-(octiloxi)-benzaldehído (D) en CDCl₃.

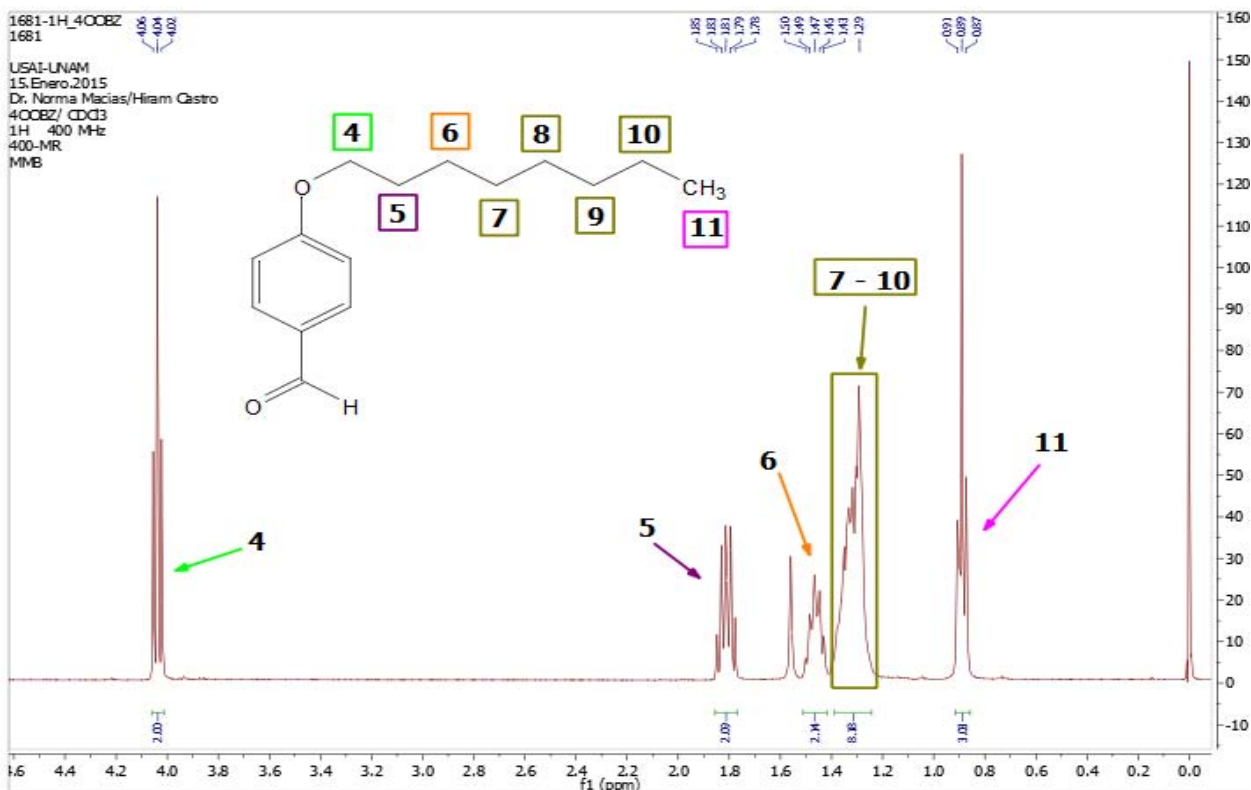
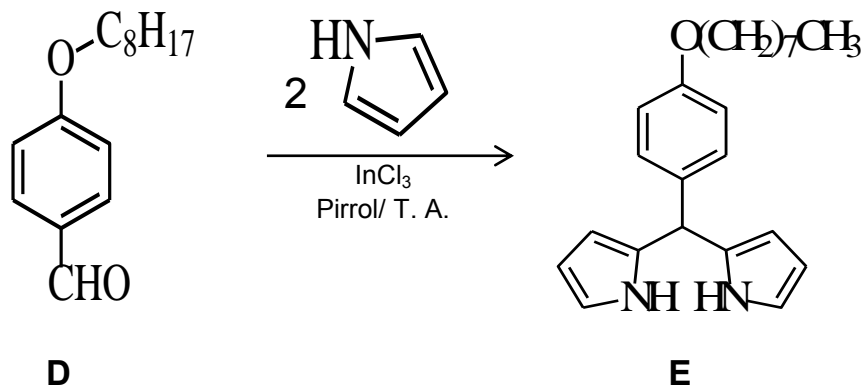


Fig. 44. Campo alto del espectro de RMN-¹H del 4-(octiloxi)-benzaldehído (D) en CDCl₃.

5.1.9 Preparación de *meso*-[4-(octiloxi)-fenil]-2,2'-dipirrometano (**E**) usando InCl_3 como catalizador.



La síntesis del dipirrometano **E** a partir del 4-(octiloxi)-benzaldehído y pirrol permitió obtener después de una separación cromatográfica con hexano/ CH_2Cl_2 1:1 un residuo aceitoso que solidificó bajo corriente de N_2 . Sin embargo, dado que la placa de ccf indicaba que el compuesto aún estaba impuro, se realizaron más esfuerzos para purificarlo. Así, se intentaron dos purificaciones más por cromatografía en columna, la primera utilizando hexano/ CH_2Cl_2 1:2 y la segunda, con hexano/acetato de etilo 8:2, pero aun así, no se logró eliminar el compuesto amarillo aceitoso contaminante. El problema fue que en todos los sistemas de elución probados, el contaminante eluyó junto con el compuesto de interés. El espectro de masas (Fig. 45) muestra que el aceite amarillo/sólido negro obtenido contiene el pico del ion molecular esperado para dipirrometano **E**, 350 g/mol. En un principio se pensó que la formación de este contaminante aceitoso, estaba relacionada con el exceso de pirrol que se utilizó en esta reacción, en donde el pirrol es el disolvente en la reacción.

Por este motivo, se decidió probar una síntesis alternativa, la cual reporta la preparación de dipirrometanos *meso*-sustituidos usando como catalizador I_2 , y el pirrol en una proporción mucho menor que la de la reacción anterior⁵⁰.

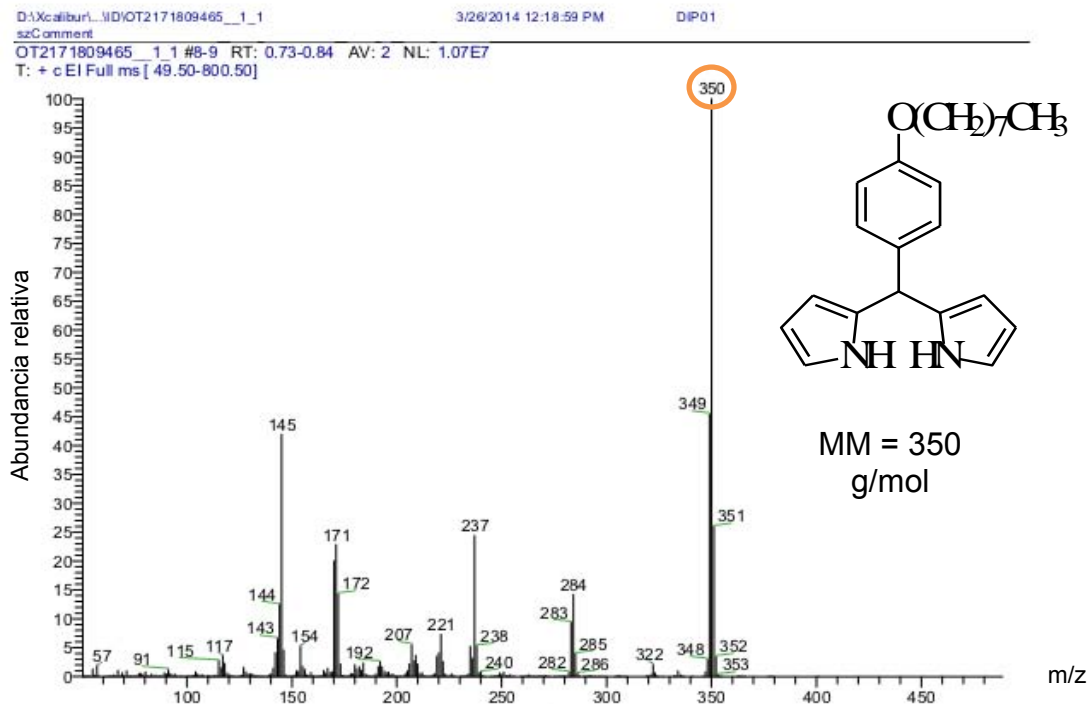
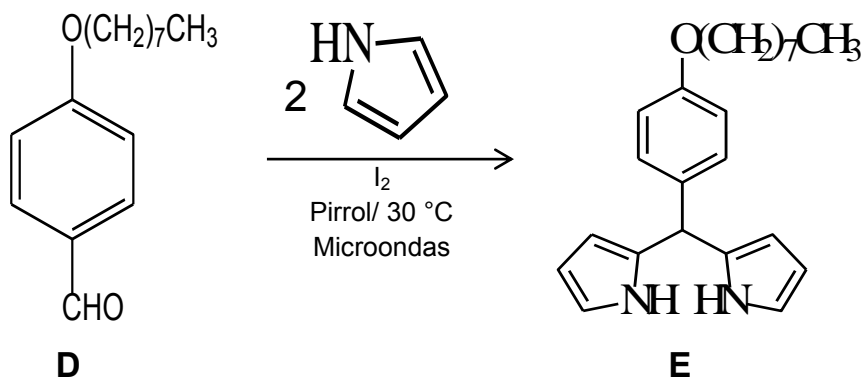


Fig. 45. Espectro de masas del *meso*-[4-(octiloxi)-fenil]-2,2'-dipirrometano (**E**).

5.1.10 Preparación de *meso*-[4-(octiloxi)-fenil]-2,2'-dipirrometano (**E**) usando I_2 como catalizador.

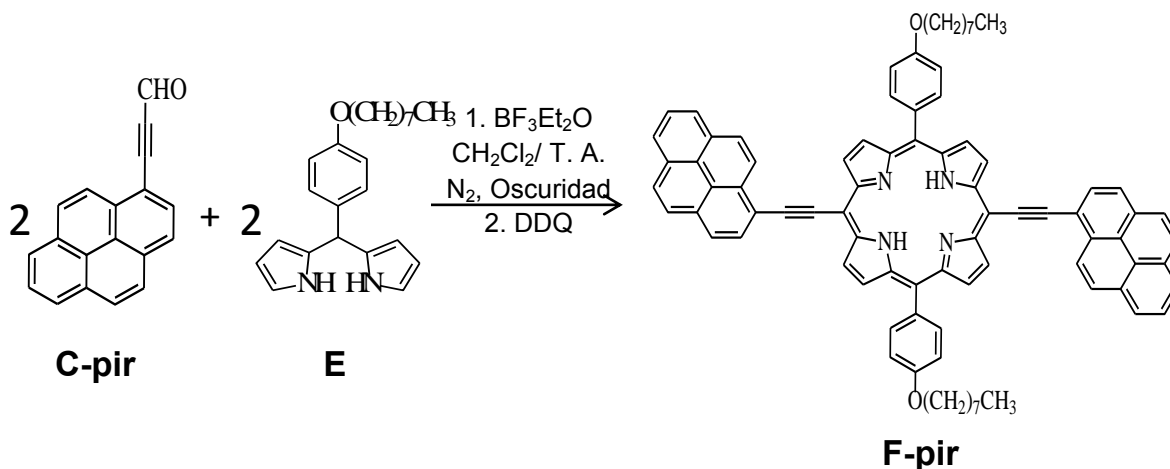


Durante la preparación del dipirrometano **E**, se observó que en presencia de I_2 como catalizador, la reacción es muy rápida, ya que aun antes del calentamiento en el horno de microondas, la coloración de la reacción cambió instantáneamente de morado a café oscuro cuando se adicionó el pirrol a la mezcla de 4-(octiloxi)-benzaldehído y I_2 . El análisis por ccf reveló que el crudo de esta reacción tenía la misma composición que el crudo de la reacción anterior.

El cambio de coloración efectuado por la adición del pirrol hizo sospechar que no era necesario el calentamiento por microondas. Para demostrar esto, se repitió la reacción bajo las mismas condiciones experimentales, pero eliminando el uso del horno. La ccf demostró que efectivamente la reacción ocurre sin la necesidad del calentamiento en el horno de microondas.

Al obtener la misma mezcla de productos que en la reacción catalizada por InCl_3 con exceso de pirrol, se decidió trabajar con el producto que se obtuvo de la primera reacción. Estos experimentos nos permitieron demostrar que el exceso de pirrol de esta reacción no era el responsable de la aparición del contaminante aceitoso.

5.1.11 Condensación 2 + 2 de MacDonal entre los intermediarios **C-pir** y **E** para obtener 5,15-bis-[(1-pirenil)etnil]-10,20-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina (**F-pir**).



La condensación 2 + 2 de MacDonal entre dipirrometano del octiloxi-fenilo (**E**) y el pirenil-propinal **C-pir** resultó en una mezcla compleja de varios productos que en ccf mostraban colores que van desde rosa y verde hasta azul y gris. El trabajo de separación y purificación se enfocó en dos compuestos de baja polaridad que presentaron características de porfirina en la ccf (coloración rosa o verde y fluorescencia rosa bajo la luz UV).

Se obtuvieron 2.0 mg de un sólido color verde y 1.5 mg de un sólido color rosa. Se enviaron a caracterizar por RMN^1H , usando CDCl_3 como disolvente. Desafortunadamente, los espectros no mostraron las señales que se esperaban

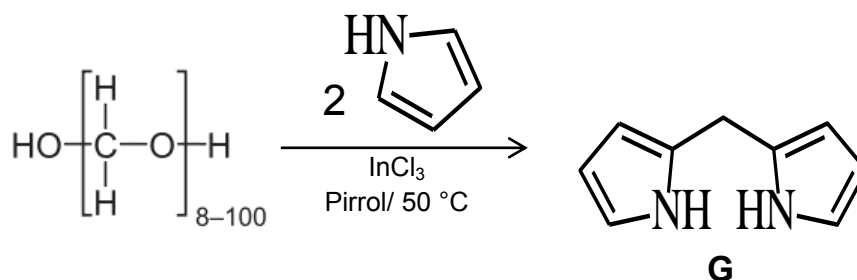
del producto. Principalmente, en la zona de campo bajo de 7.0 – 9.0 ppm, no se observaron las señales de hidrógenos del pireno (Figs. A4 y A5).

Debido a la inestabilidad del carbazil-propinal **C-czol** y la mezcla compleja de productos obtenidas en la condensación 2 + 2 MacDonalld entre el pirenil-propinal **C-pir** y el dipirrometano **E**, nos enfocamos a la obtención de las porfirinas **F-Zn(pir)** y **F-Zn(czol)** por la ruta II.

5.2 RUTA IIa.

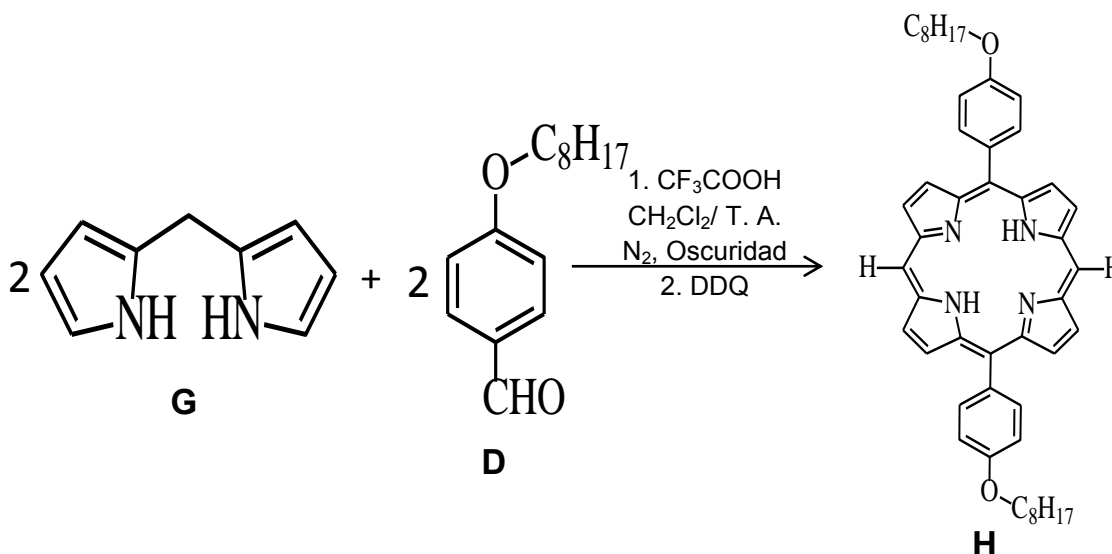
Como se observa en las Figs. 29 y 30, la ruta II se basa en la obtención del {5,15-dibromo-10,20-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**I-Zn**), que sirve de partida para las reacciones de acoplamiento de Sonogashira. Se probaron dos alternativas de acoplamiento: a) entre la dietinilporfirina y el correspondiente yodoarilo (ruta IIa; Fig. 29) y b) entre la dibromoporfirina y el correspondiente etinilarilo (ruta IIb; Fig. 30).

5.2.1 Preparación de 2,2'-dipirrometano (**G**).



De la reacción entre el paraformaldehído y el pirrol con catalizador de InCl_3 , se logró obtener el dipirrometano **G** como un sólido blanco cristalino con punto de fusión de $70\text{-}71\text{ }^\circ\text{C}$. El punto de fusión reportado en la literatura⁶² es de $74\text{ }^\circ\text{C}$. El rendimiento de la reacción fue de 26.8%.

5.2.2 Condensación 2 + 2 de MacDonal entre los intermediarios **G** y **D** para obtener 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina (**H**).



El acoplamiento 2 + 2 de MacDonal entre el 2,2'-dipirrometano y el 4-(octiloxi)-benzaldehído permitió aislar la porfirina **H**, como un sólido morado en 10.1% de rendimiento. Es importante mencionar, que durante el procedimiento de purificación se obtuvieron dos compuestos que presentaban fluorescencia característica de porfirinas. En CH_2Cl_2 presentaban valores de R_f muy cercanos, 0.783 y 0.833. Sin embargo, mediante una columna cromatográfica utilizando tolueno como eluyente fue posible separar ambos componentes. Cuando las fracciones conteniendo el compuesto menos polar se analizaron en otros sistemas de elución diferentes al tolueno, se observó que lo que en tolueno parecía tratarse de un solo compuesto, en realidad consistía de una mezcla de varios compuestos con fluorescencia característica de porfirinas. Intentos por aislar los diferentes componentes de la mezcla fueron infructuosos.

El otro compuesto más polar que salió de la columna eluida con tolueno si correspondía a un solo compuesto, por lo que se pudo realizar la caracterización por EM-FAB y RMN- ^1H en CDCl_3 .

Masas: en el espectro de masas (Fig. 46) se identificó el ión molecular con el peso de 720 m/z. La porfirina **H** tiene una masa molar de 718.97 g/mol, por lo que corresponde al pico del ión $[\text{MH}]^+$.

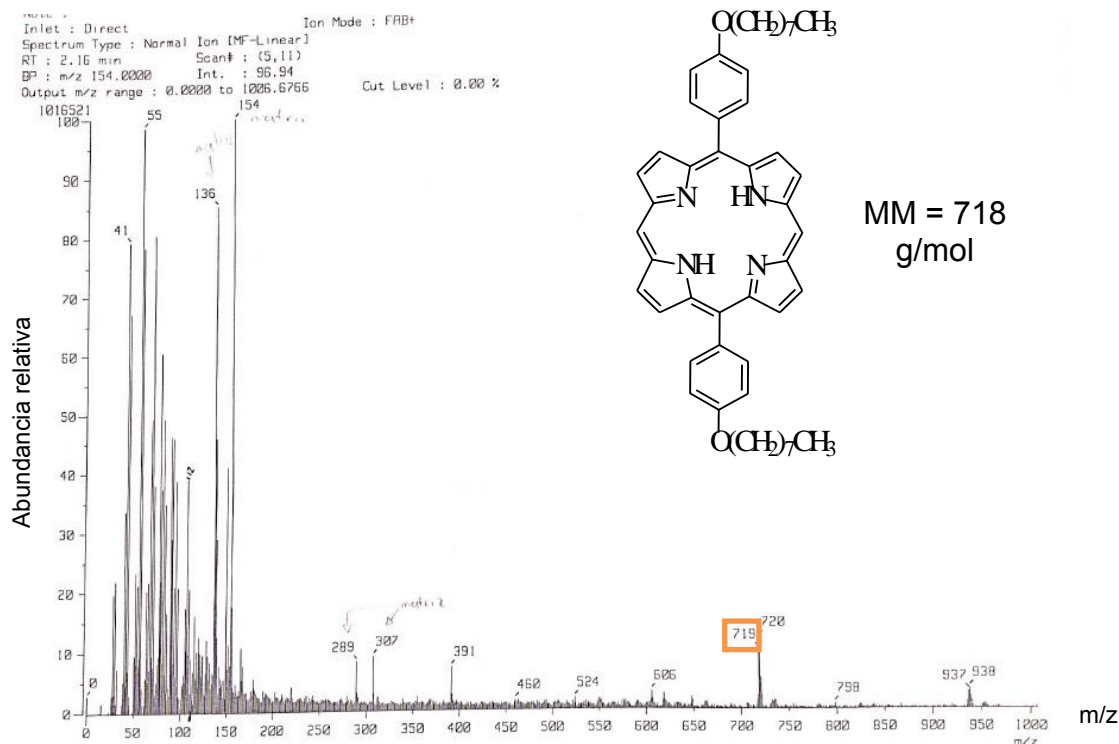


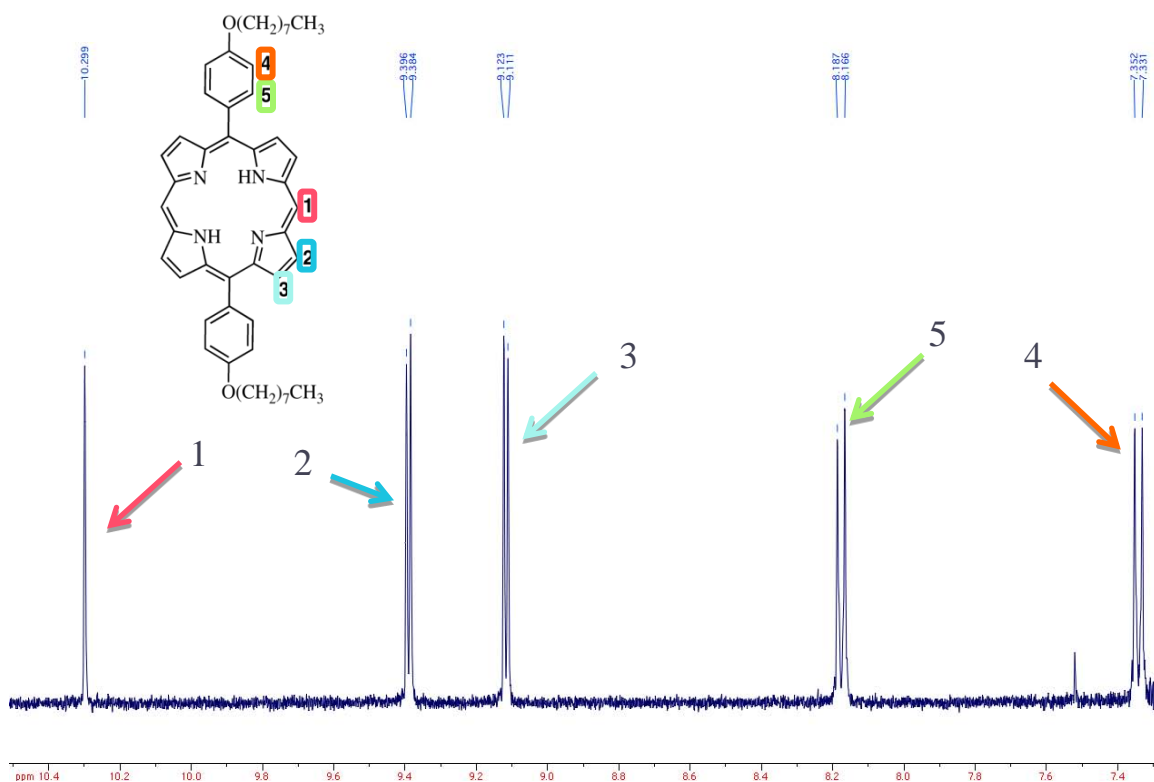
Fig. 46. Espectro de masas de la 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina (**H**).

RMN-¹H: el espectro (Figs. 47 y 48) muestra las señales esperadas para la porfirina **H**. Al comparar el espectro de la porfirina **H** con el del 4-(octiloxi)-benzaldehído (Fig. 43), se puede notar un ligero desplazamiento a campo bajo de los valores de δ de la cadena alifática y de los 2 tipos de hidrógeno del grupo fenilo. Así como también, la desaparición de la señal que corresponde al hidrógeno del aldehído. En la región entre 9.1 y 9.4 ppm del espectro de la porfirina **H** (Fig. 47) se pueden identificar las señales de los H β del anillo de porfirina; y también a campo más bajo, en 10.299 ppm, la señal debida a los hidrógenos de las posiciones *meso*- de la porfirina (Tabla 7).

Hay algunos aspectos que llaman la atención en esta reacción; primero, el bajo rendimiento obtenido para la porfirina **H**, 10.1% y segundo, la formación de varios compuestos con características de porfirina. Sin embargo, estos resultados no deben sorprender, ya que aun cuando en el esquema del acoplamiento 2 + 2 de MacDonald (Fig. 10) se indica la formación de solo tipo de porfirina, *trans*-A₂B₂, en realidad bajo las condiciones de la reacción se forman también otros isómeros de porfirina.

Tabla 7. Datos correspondientes al espectro RMN-¹H de la 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina (**H**).

Tipo de señal	δ/ ppm	Cantidad de H	H Asignado en estructura	J
s	10.299	2	H-1	-
d	9.390	4	H-2	4.8 Hz
d	9.117	4	H-3	4.8 Hz
d	8.177	4	H-5	8.4 Hz
d	7.342	4	H-4	8.4 Hz
t	4.289	4	H-6	6.8 Hz
q	2.017	4	H-7	6.4 Hz
q	1.658	4	H-8	6.8 Hz
m	1.383 – 1.546	16	H-9 – H-12	-
t	0.957	6	H-13	6.4 Hz

Fig. 47. Campo bajo del espectro RMN-¹H de la 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina (**H**) en CDCl₃.

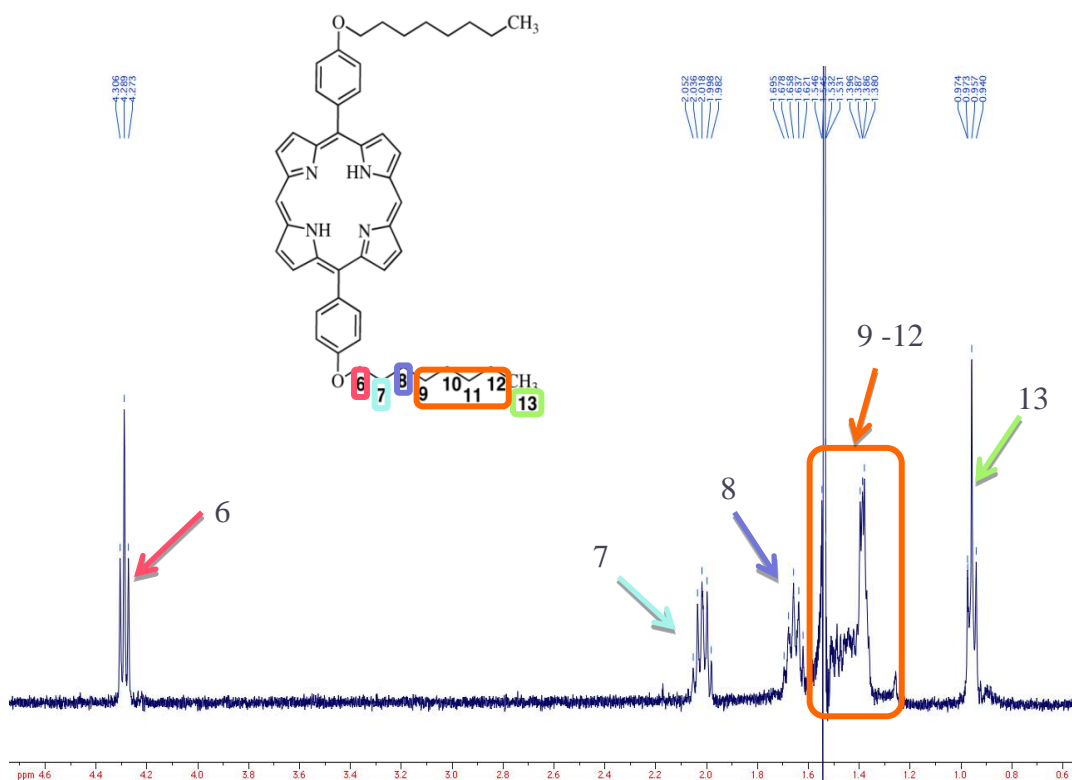


Fig. 48. Campo alto del espectro RMN-¹H de la 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina (**H**) en CDCl₃.

En la Fig. 49 se muestra que debido a las condiciones ácidas del medio de reacción, los tetrapirranos **1**, intermediarios en la formación del anillo de porfirina, pueden sufrir ruptura de enlaces C-C, que dan lugar a la formación del azafulveno **2** y el tripirrano **3**.

Posteriormente, estos dos fragmentos vuelven a condensarse, pero dado que no hay control de la regioquímica de la nueva unión formada, la condensación puede dar lugar a un isómero del tetrapirrano **1**, el que al formar el ciclo generaría la porfirina *cis*-A₂B₂. Debido a que estas reacciones de ruptura y condensación pueden ocurrir muchas veces antes de la formación del ciclo, gran diversidad de isómeros de porfirina pueden formarse, incluyendo: A₄, A₃B, (*cis*- y *trans*-)A₂B₂, AB₃ y B₄^{8,51,63}.

Considerando el mecanismo de acidólisis mostrado en la Fig. 49, podría existir la duda de si la porfirina aislada corresponde a la *cis*- o la *trans*-, dado que ambas tienen la misma masa molecular. Sin embargo, el hecho que el espectro de RMN-¹H (Figs. 47 y 48) muestre la presencia de dos tipos de protones H_β, sugiere que la estructura de la porfirina corresponde al isómero *trans*-A₂B₂. Adicionalmente,

experimentos de RMN 2D realizados para las porfirinas **J-Zn**, **F-Zn(czol)** y **N-Zn(czol)**, confirman la configuración *trans*- de la porfirina aislada (*vide infra*).

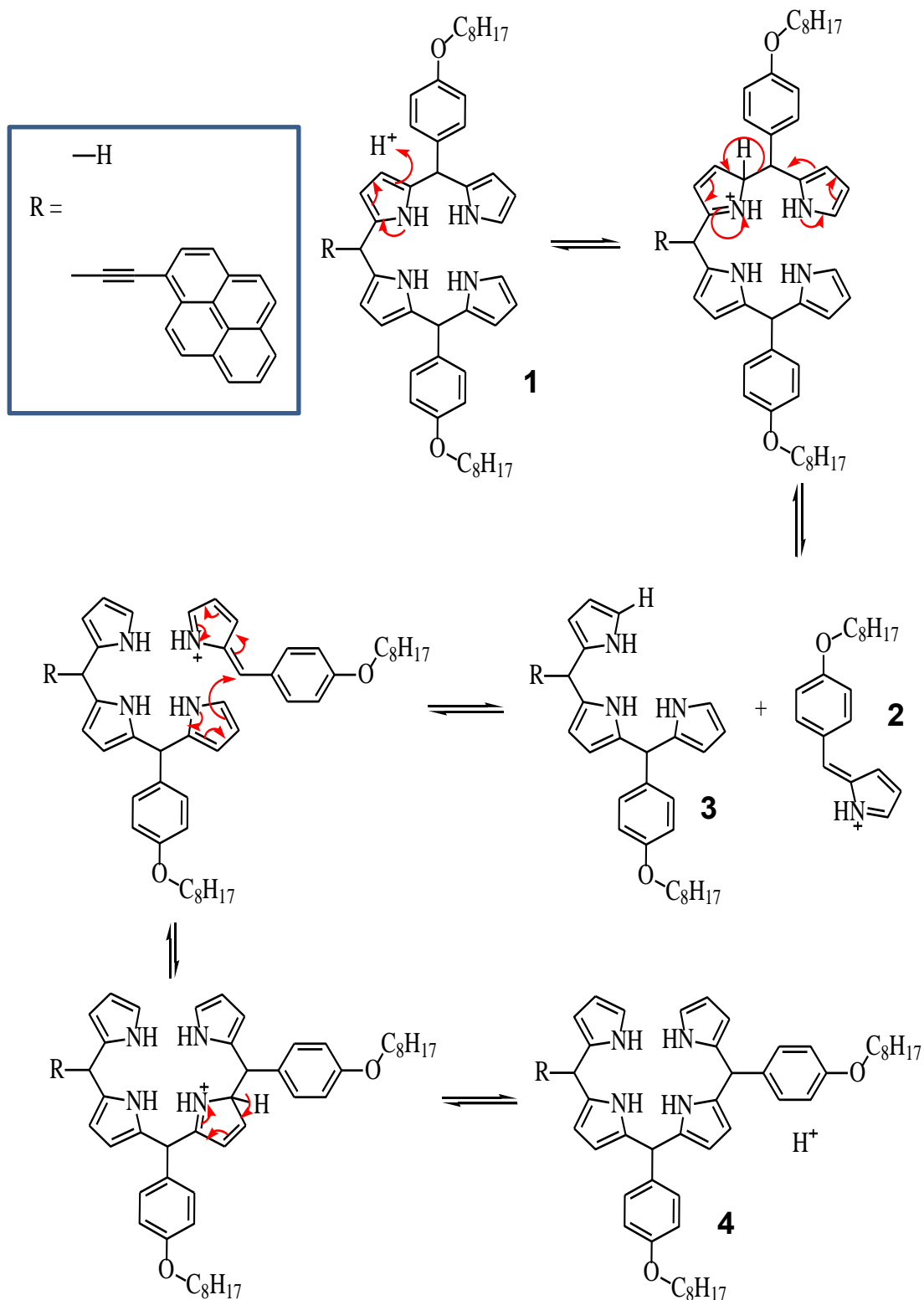
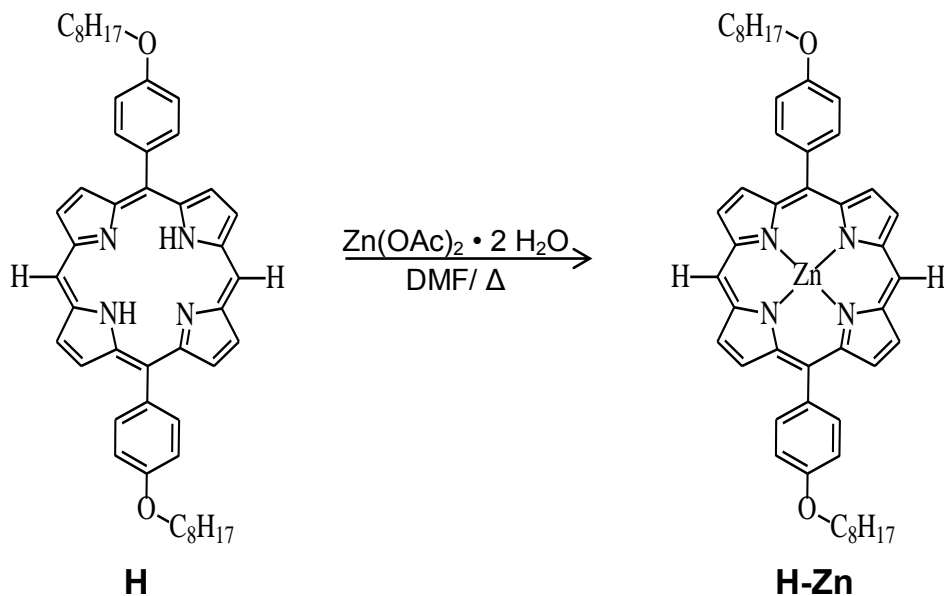


Fig. 49. Mecanismo de acidólisis⁶³.

5.2.3 Metalación de 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina.



La metalación de la porfirina **H** con $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ resultó en un sólido rosa intenso. El porcentaje de rendimiento fue de 91.7%. Evidencias de la metalación del anillo de porfirina se obtuvieron a partir de los espectros UV-vis de la porfirina base libre y la porfirina metalada (Fig. 50).

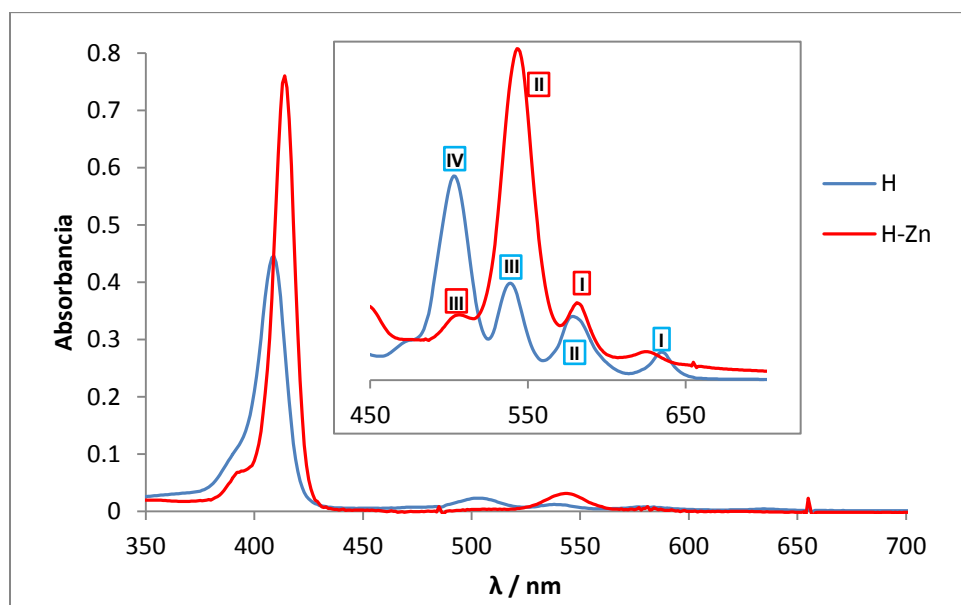


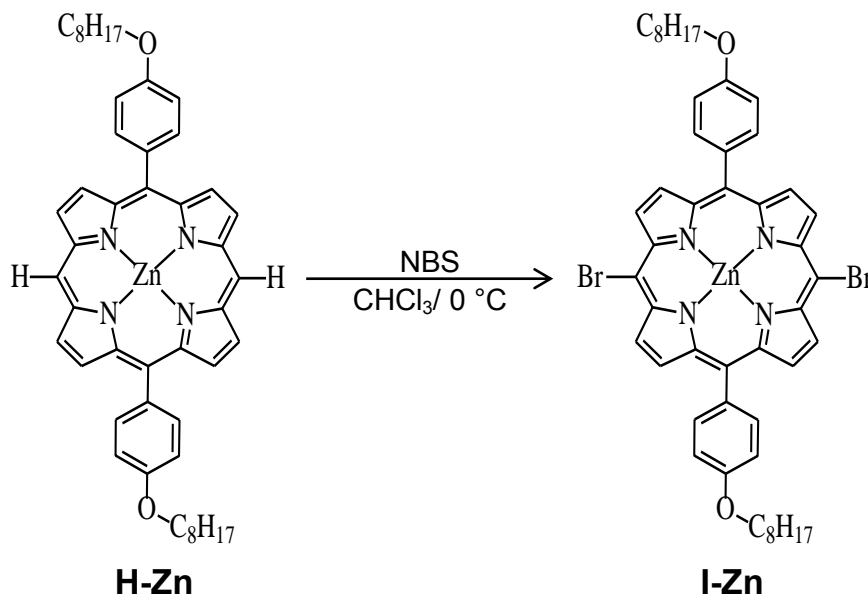
Fig. 50. Espectro UV de 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina base libre (**H**) y metalada (**H-Zn**).

Tabla 8. Información obtenida de los espectros UV de las porfirinas **H** y **H-Zn**.

Porfirina	$\lambda_{\text{Soret}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{Q}} / \text{nm}$
H	409	504, 538, 577 y 635.
H-Zn	414	504, 544 y 581.

Se observa que el espectro UV-visible de la porfirina **H** presenta la banda Soret en $\lambda = 409 \text{ nm}$ y las 4 bandas Q típicas de porfirinas base libre (Tabla 8). Cuando el ión Zn^{2+} se coordina en el centro de la porfirina **H** para dar la porfirina **H-Zn**, la banda Soret muestra un desplazamiento batocrómico de 5 nm y se observan 3 bandas Q, con una separación similar entre sí y una mucho más intensa que las otras 2. Solamente a concentraciones muy altas se distingue una cuarta banda en 625 nm.

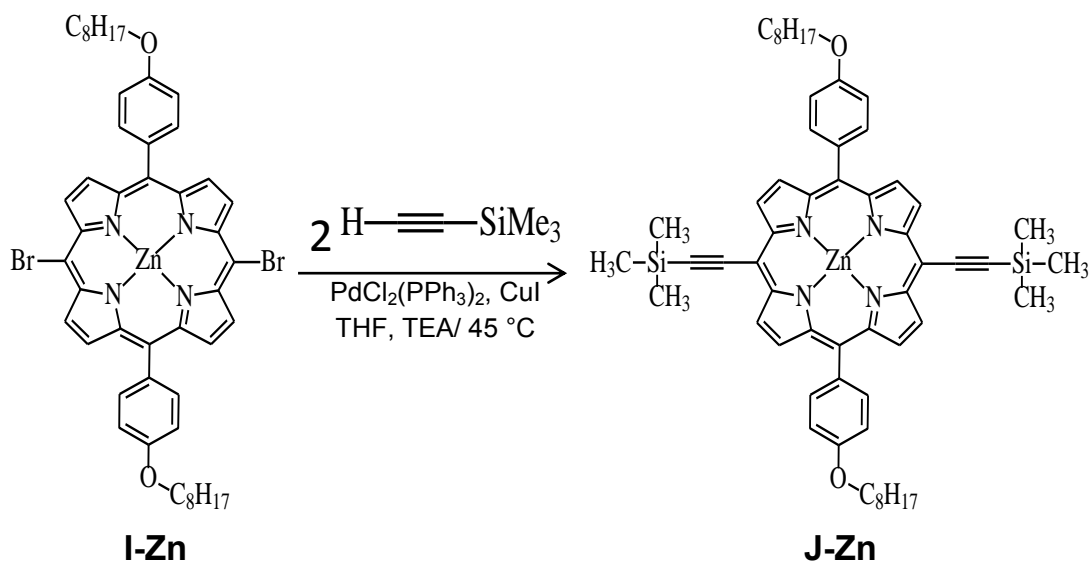
5.2.4 Bromación de {5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II).



La bromación de la porfirina metalada **H-Zn** dio lugar a un sólido morado que en disolución de CHCl_3 presenta una coloración verde oscuro.

La placa de ccf en benceno indica que este sólido consta de una mezcla de productos; posiblemente algún producto bromado en los anillos pirrólicos. Sin embargo no se realizó la separación por columna, ya que la porfirina se retiene fuertemente a la sílica gel, quedando ésta de color morado y es muy difícil desorber con CHCl_3 o algún otro disolvente.

5.2.5 Acoplamiento de Sonogashira. Etilación de {5,15-bis-bromo-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II).



El acoplamiento de Sonogashira entre la dibromoporfirina **I-Zn** y el etiniltrimetilsilano resultó en la formación de 3 compuestos que tienen características físicas de porfirinas; esto es: sólidos de color morado, y que en la ccf emiten fluorescencia rosa bajo la luz UV. Los R_f de estos compuestos en un sistema de hexano/ CHCl_3 4:6 fueron 0.773, 0.545 y 0.318. El compuesto de R_f 0.318 se aisló fácilmente a partir de la cc con hexano/ CHCl_3 4:6. Los otros dos compuestos se separaron por placa preparativa utilizando hexano/ CHCl_3 7:3 como eluyente. No se calculó porcentaje de rendimiento ya que el compuesto inicial, **I-Zn**, era una mezcla de diferentes porfirinas.

Los tres compuestos aislados se mandaron a EM-FAB para identificar por medio de la masa del ión molecular la porfirina de interés. Los resultados mostrados en la Tabla 9 indican que el compuesto con el menor valor de R_f tiene la masa esperada para el ión $[\text{MH}]^+$ la porfirina **J-Zn**, 974 g/mol. A medida que aumenta el valor de R_f de los otros compuestos, el ion molecular tiene una masa mayor. Los espectros de masas para las otras dos porfirinas aisladas (1-J y 2-J) se presentan en el Anexo 1 (Figs. A6 y A7). La masa de los iones moleculares obtenidos para estas dos porfirinas (Tabla 9) sugiere que pudo haber ocurrido tri- y tetra- sustitución del grupo trimetilsililetinilo. Estos resultados se pueden explicar debido a que durante la bromación de la porfirina **H-Zn** pudieron haber obtenido productos di-, tri- y

tetra- bromados. El origen de productos tri- y tetra-bromados puede explicarse debido a bromación en alguna de las posiciones β - del anillo de porfirina.

A partir de estos resultados, nos enfocamos a la caracterizar completamente la porfirina con Rf 0.318, que correspondía a la porfirina de interés, **J-Zn**. La completa caracterización de porfirinas 1-J y 2-J esta fuera de los alcances de este trabajo.

Tabla 9. Porfirinas obtenidas y su ión molecular en EM-FAB.

Porfirina obtenida	Rf	Ión molecular $[MH^+]$ / m/z
1-J	0.773	1169
2-J	0.545	1070 y 1072
J-Zn	0.318	974

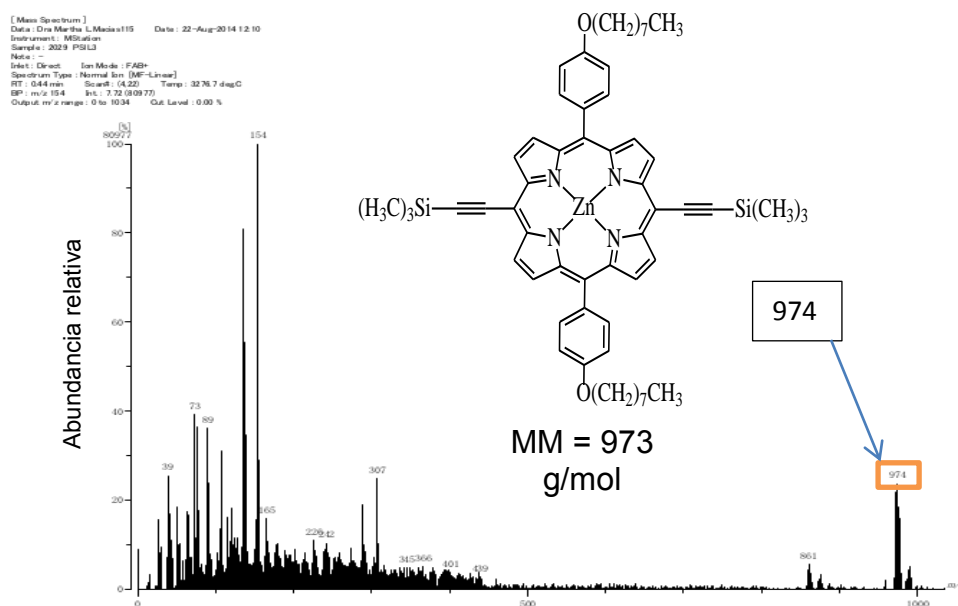


Fig. 51. Espectro de masas de {5,15-bis-[2-(trimetilsilil)etini]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**J-Zn**).

El espectro de RMN-¹H contiene las señales y acoplamiento esperados para los diferentes protones presentes en la porfirina **J-Zn** (Figs. 52 y 53). Las correspondientes asignaciones se describen en la Tabla 10. El espectro muestra claramente la ausencia de la señal de los hidrógenos de las posiciones *meso*- de la porfirina (Fig. 47), así como también, la presencia de la señal correspondiente a los hidrógenos del grupo trimetilsilano (Fig. 53).

Tabla 10. Datos correspondientes al espectro de RMN-¹H de {5,15-bis-[2-(trimetilsilil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**J-Zn**).

Tipo de señal	δ/ ppm	Cantidad de H (teórico)	H Asignado en estructura	J
d	9.676	4	H-1	4.4 Hz
d	8.941	4	H-2	4.8 Hz
d	8.057	4	H-3	8.4 Hz
d	7.278	4	H-4	8.4 Hz
t	4.255	4	H-5	6.8 Hz
q	1.994	4	H-6	6.8 Hz
q	1.639	4	H-7	7.6 Hz
m	1.351 – 1.514	18 (16)	H-8 – H-11	-
t	0.953	6	H-12	6.8 Hz
s	0.603	17	H-13	-

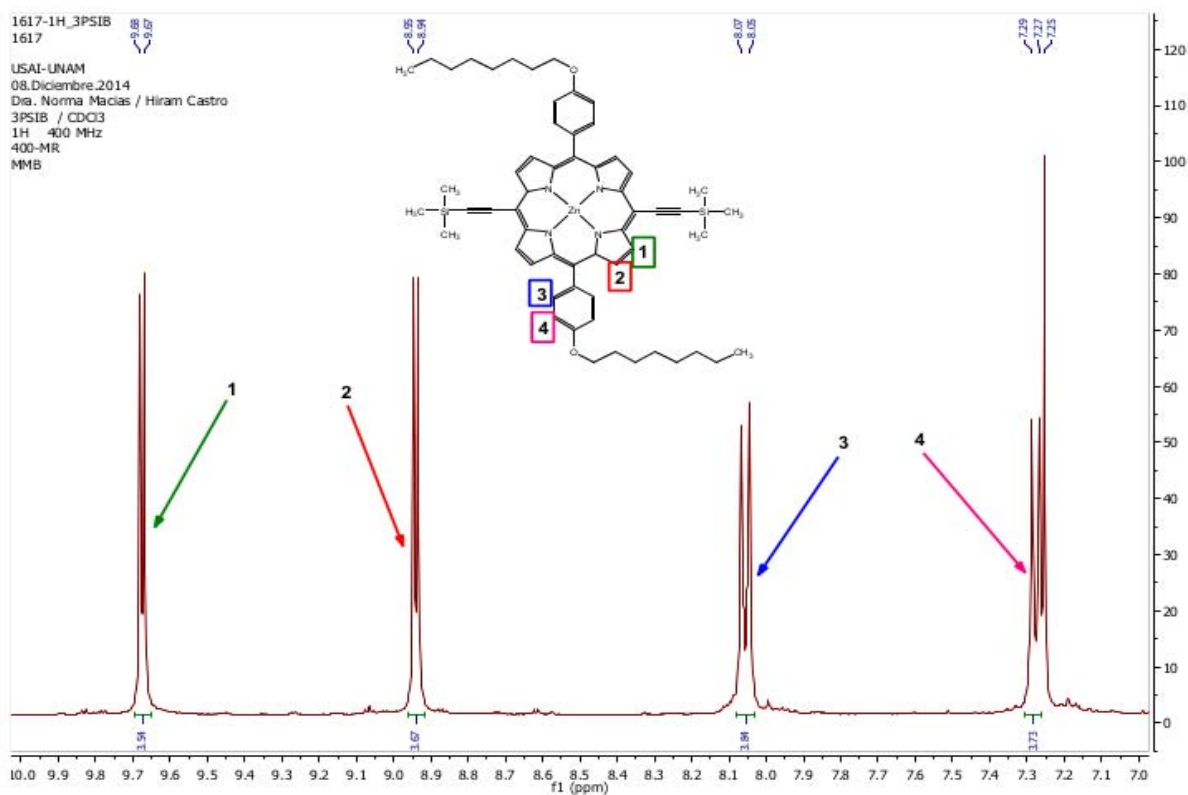


Fig. 52. Campo bajo del espectro RMN-¹H de {5,15-bis-[2-(trimetilsilil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**J-Zn**) en CDCl₃.

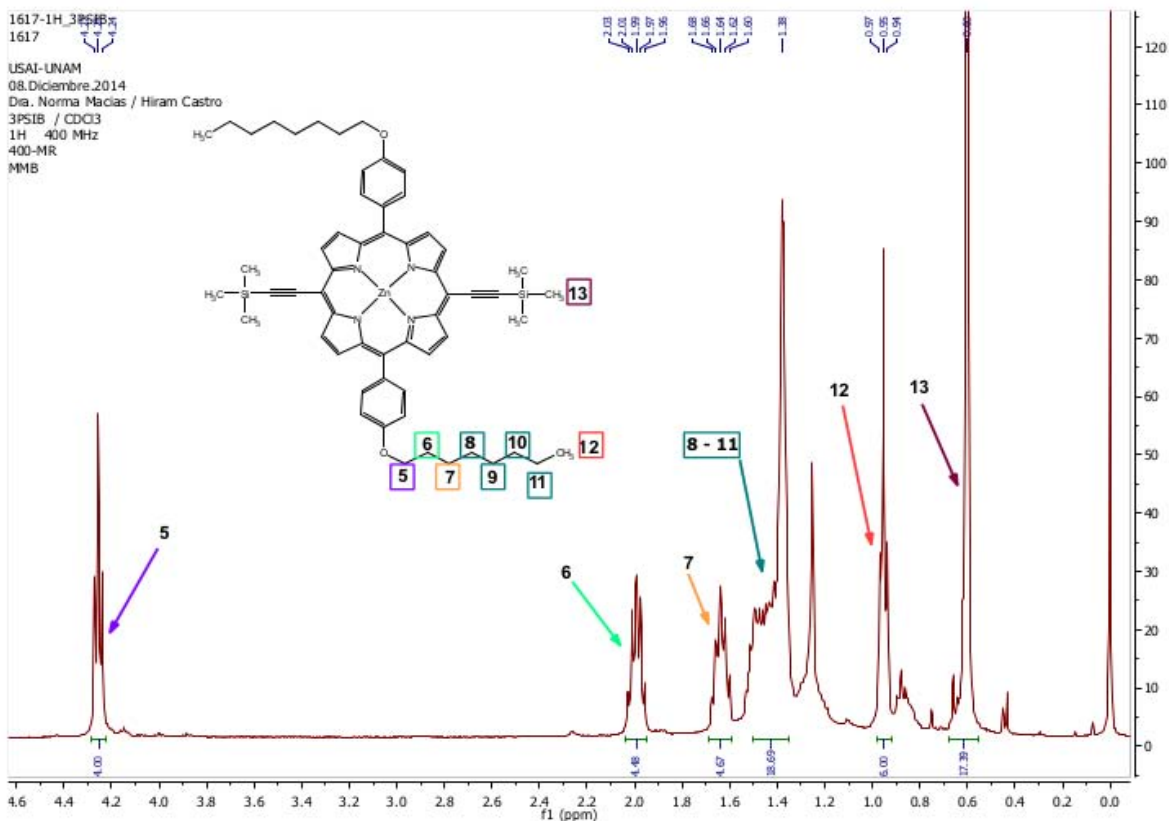


Fig. 53. Campo alto del espectro RMN-¹H de {5,15-bis-[2-(trimetilsilil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**J-Zn**) en CDCl₃.

Para confirmar la asignación de las diferentes señales en la porfina **J-Zn** se realizaron experimentos de RMN en dos dimensiones. El espectro COSY se muestra en la Fig. 55, y el de NOESY en la Fig. 56. Las correlaciones encontradas en estos espectros se describen en la Tabla 11. Para mayor claridad, se esquematizan también en la estructura de la Fig. 54.

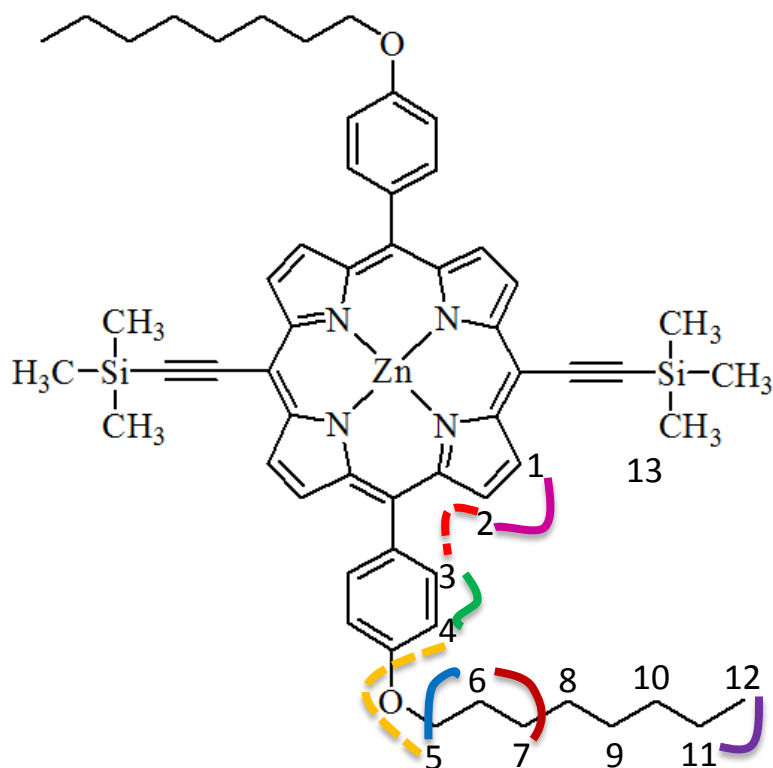


Fig. 54. Hidrógenos relacionados por COSY (línea sólida) y NOESY (línea punteada) de {5,15-bis-[2-(trimetilsilil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**J-Zn**).

Tabla 11. Datos obtenidos de los experimentos 2D COSY (Fig. 55) y NOESY (Fig. 56) para {5,15-bis-[2-(trimetilsilil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**J-Zn**).

H correlación COSY	Código	H correlación NOESY (Más importantes)	Código
H-1 – H-2	CJ-A	H-2 – H-3	NJ-A
H-3 – H-4	CJ-B	H-4 – H-5	NJ-B
H-5 – H-6	CJ-C		
H-6 – H-7	CJ-D		
H-11 – H-12	CJ-E		

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

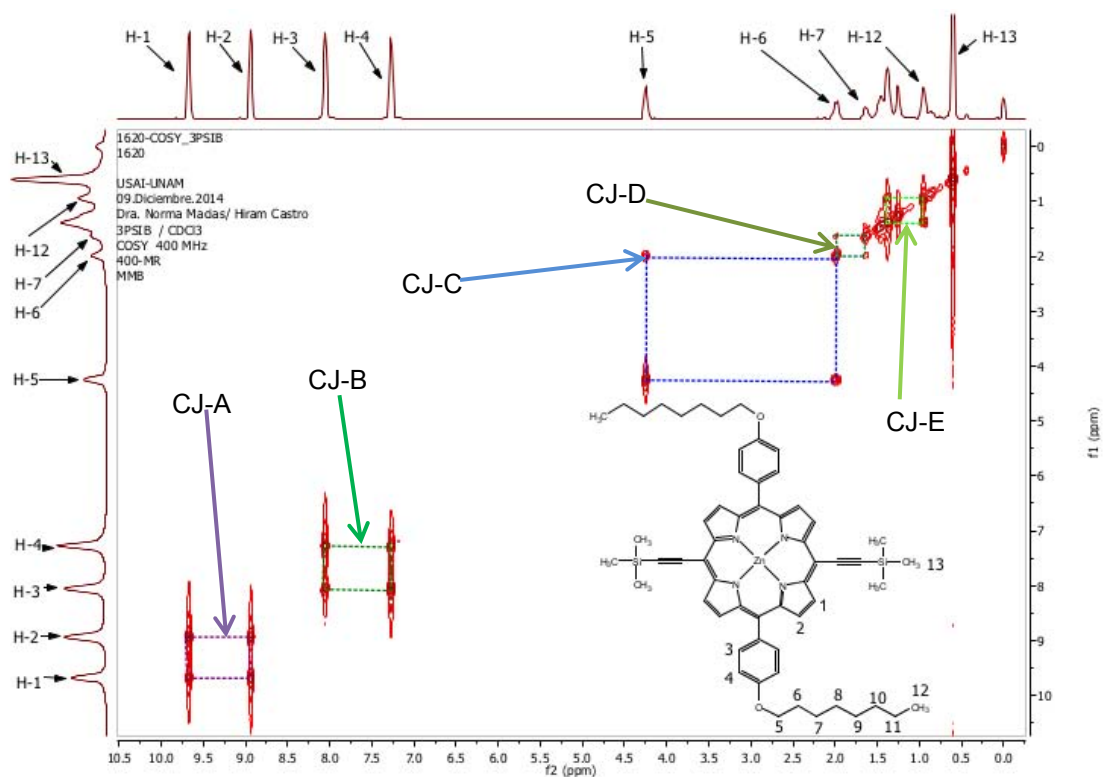


Fig. 55. Espectro COSY de {5,15-bis-[2-(trimetilsilil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**J-Zn**) en CDCl_3 .

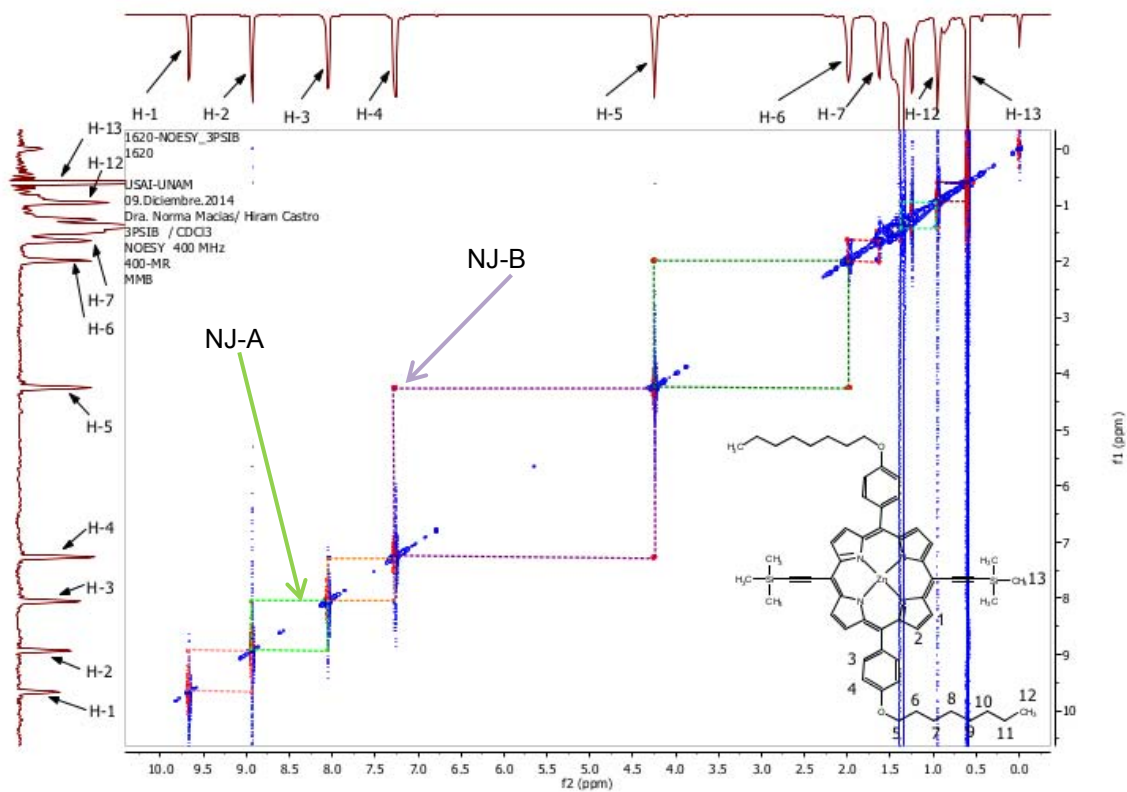
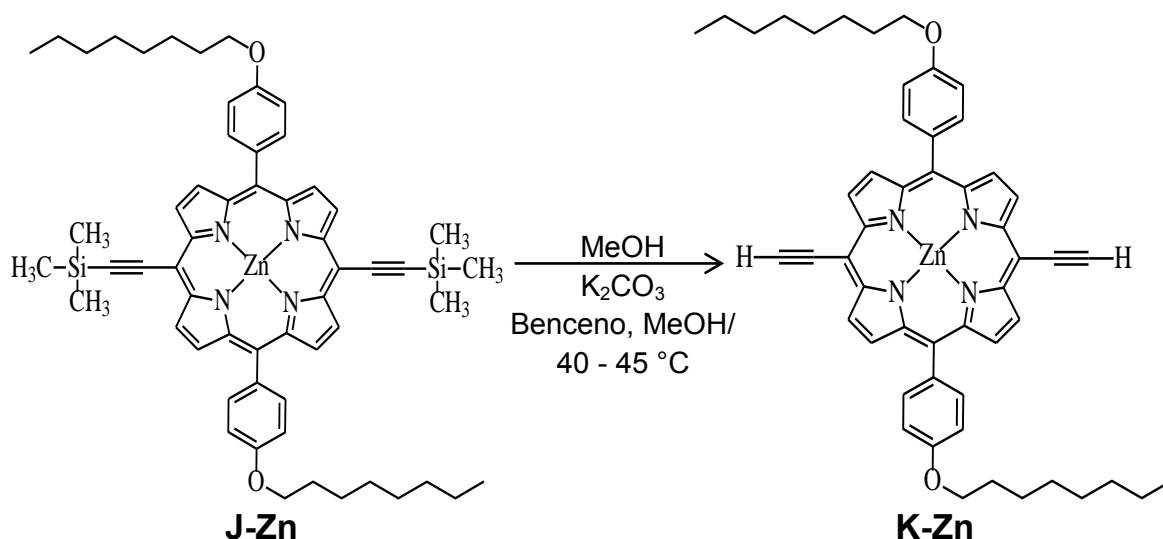


Fig. 56. Espectro NOESY de {5,15-bis-[2-(trimetilsilil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**J-Zn**) en CDCl_3 .

A diferencia de las porfirinas obtenidas anteriormente, la porfirina **J-Zn** es muy soluble en CHCl_3 , lo que permitió realizar un análisis espectroscópico más completo. Esto se debe a que el grupo trimetilsilano le confiere una mayor solubilidad³⁷.

5.2.6 Desililación de {5,15-bis[2-(trimetilsilil)etinin]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II).



La desililación de la porfirina **J-Zn** permitió la obtención de 16.5 mg de producto. La reacción procedió al 100%, ya que la cantidad teórica esperada de porfirina desililada, **K-Zn**, era de 15.59 mg de porfirina **K-Zn**. La porfirina **K-Zn** se recuperó de la mezcla de reacción mediante extracciones con agua/ CHCl_3 ; evitando realizar purificaciones por cc ya que se encontró que una vez desililada, la porfirina se retiene fuertemente en la sílica. Aún sin cc, se espera que el producto obtenido fuera esencialmente la porfirina **K-Zn** debido a la purificación previa que se sometió la porfirina sililada **J-Zn**. Esta porfirina se caracterizó por EM-FAB y por RMN-¹H, en tolueno-d₈.

Masas: en el espectro de masas (Fig. 57) se observa el ión molecular de 829.589 m/z que corresponde a la masa molecular de la porfirina **K-Zn**.

RMN-¹H: el espectro muestra las señales correspondientes a los diferentes hidrógenos de la porfirina desililada (Figs. 58 y 59). La asignación de cada una de las señales se realizó por correlación con el espectro de la porfirina **J-Zn** (Tabla

12). Conviene resaltar aquí la desaparición de la señal de los hidrógenos del grupo trimetilsilano (Fig. 53), con la aparición de la señal de los dos hidrógenos unidos al grupo etinilo en 3.749 ppm (Fig. 59).

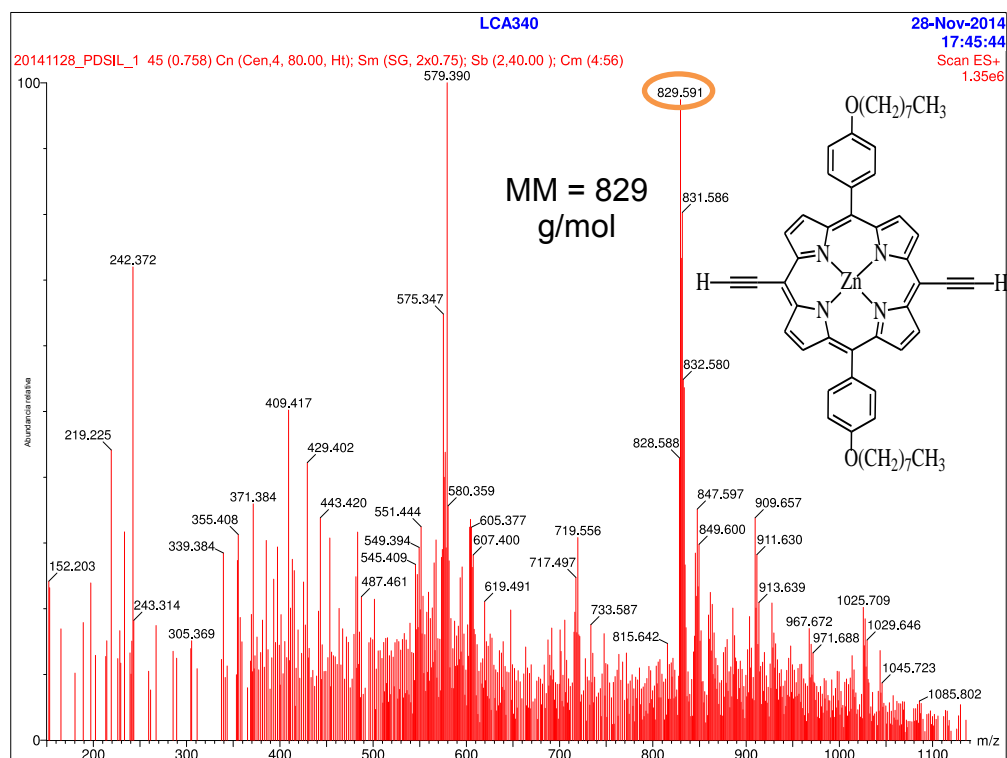


Fig. 57. Espectro de masas de {5,15-bis[2-H(etinil)]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (K-Zn).

Tabla 12. Datos correspondientes al espectro de RMN-¹H de {5,15-bis[2-H(etinil)]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (K-Zn).

Tipo de señal	δ / ppm	Cantidad de H	H Asignado en estructura	J
d	9.894	4	H-1	4.4 Hz
d	9.087	4	H-2	4.4 Hz
d	8.106	4	H-3	8.4 Hz
d	7.228	4	H-4	8.4 Hz
t	3.992	4	H-5	6.4 Hz
s	3.749	2	H-13	-
m	1.830 – 1.910	4	H-6 – H-11	-
m	1.481 – 1.611	11 (4)	H-6 – H-11	-
m	1.118 – 1.447	33 (16)	H-6 – H-11	-
t	0.984	6	H-12	6.0 Hz

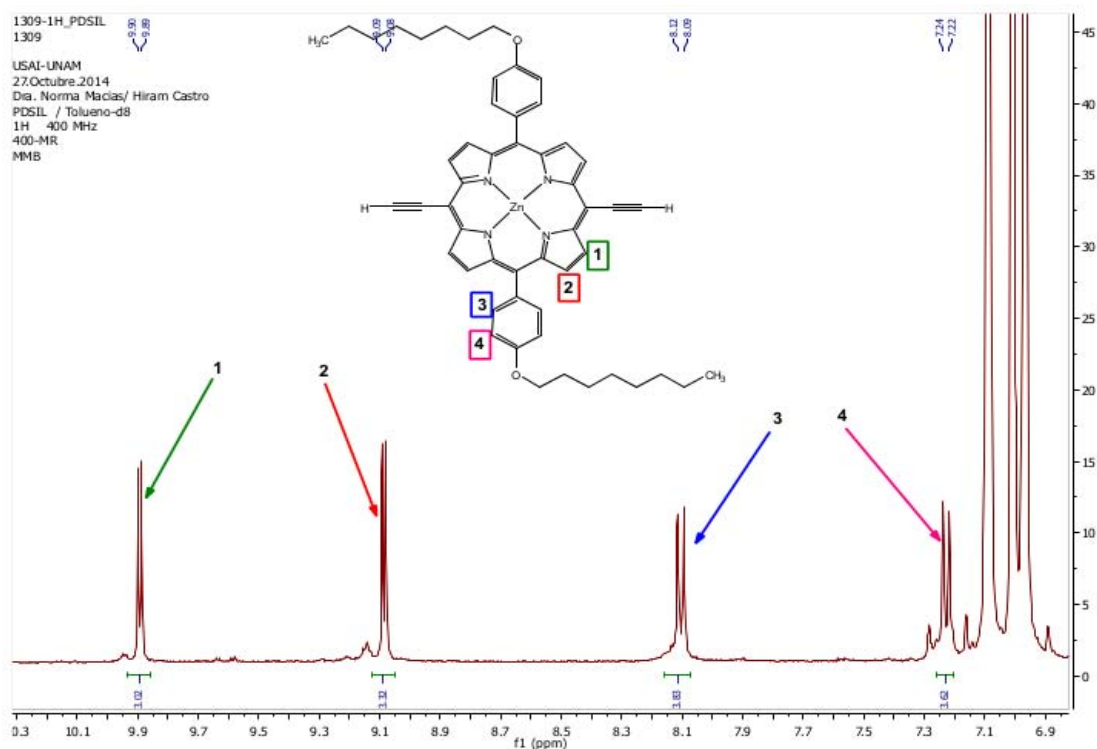


Fig. 58. Campo bajo del espectro RMN-¹H de {5,15-bis[2-H(etinil)]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**K-Zn**) en tolueno-d₈.

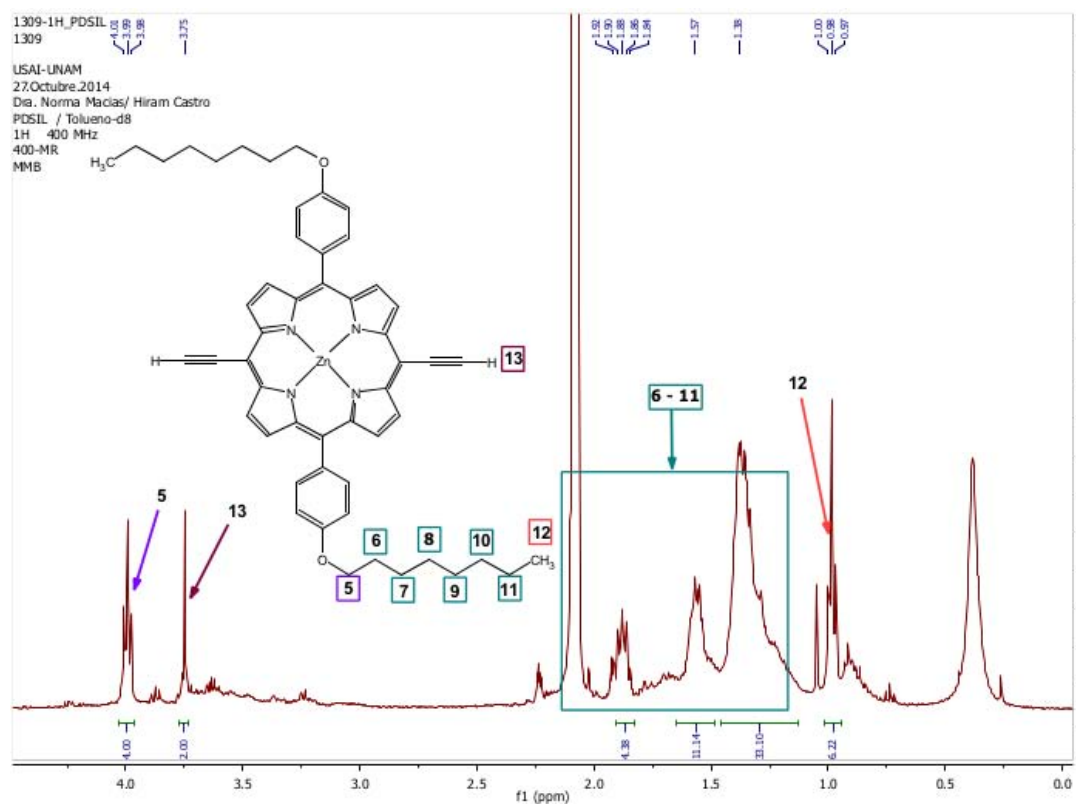
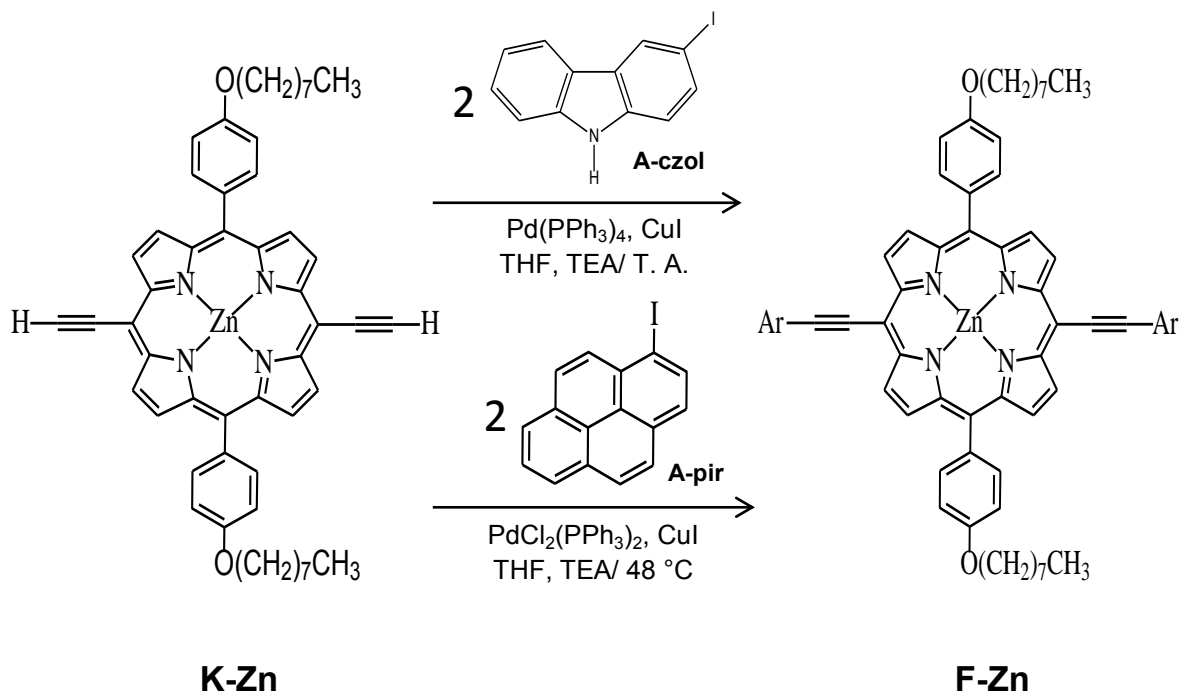


Fig. 59. Campo alto del espectro RMN-¹H de {5,15-bis[2-H(etinil)]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**K-Zn**) en tolueno-d₈.

5.2.7 Acoplamiento de Sonogashira entre la dietinilporfirina **K-Zn** y 3-yodo-carbazol (**A-czol**) ó 1-yodo-pireno (**A-pir**).



En esta parte del trabajo experimental se probaron 2 diferentes condiciones de reacción, variando el catalizador de paladio y la temperatura de reacción. La reacción con el yodo-carbazol se realizó a temperatura ambiente usando como catalizador $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ³⁹; mientras que para reacción del yodo-pireno se utilizó $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ⁵⁵, calentando a 48 °C. En ambas reacciones la porfirina **K-Zn** se consumió por completo. Sorprendentemente, aun cuando toda la porfirina de partida había reaccionado, el 3-yodo-carbazol (**A-czol**) se recuperó en su totalidad de la mezcla de reacción. Por otra parte, en la reacción con 1-yodo-pireno (**A-pir**), éste si se agotó completamente. En ambos casos se obtuvo como producto mayoritario un sólido café que se retiene fuertemente en el punto de aplicación de la columna cromatográfica y que no corresponde a las porfirinas de interés.

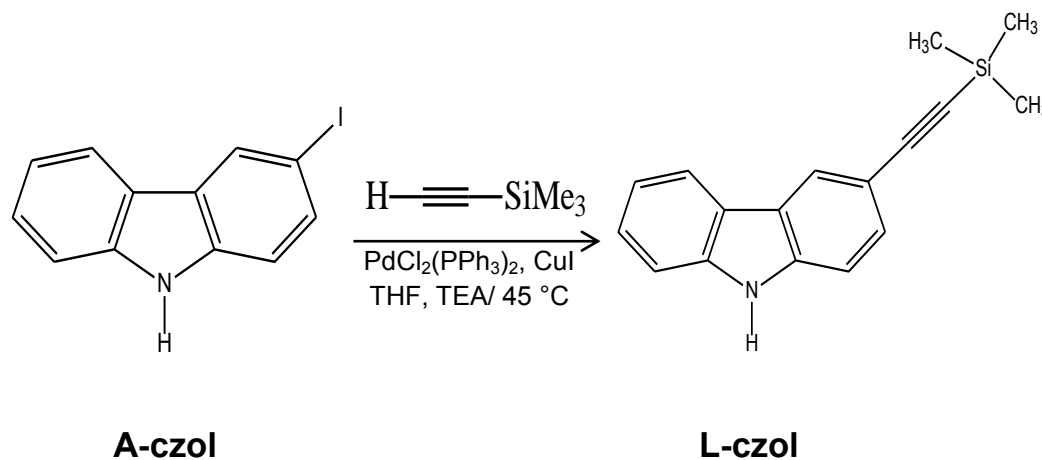
Estos resultados sugieren que bajo las condiciones de reacción tuvo lugar principalmente el homoacoplamiento de las moléculas de porfirina, para dar posiblemente un oligómero de porfirina. Se ha descrito en la literatura³⁹, que el acoplamiento de las entidades de etinilo terminal se favorece por la presencia del CuI que se utiliza como co-catalizador en la reacción de Sonogashira. Se ha propuesto que una combinación de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ como catalizador, en presencia de

AsPh_3 , evita el homoacoplamiento de los alquinos terminales, permitiendo obtener en más alto rendimiento el acoplamiento del alquino terminal con el arilhaluro⁶⁴⁻⁶⁶. Pero debido a que no se contaba con todos los reactivos necesarios, estas condiciones no pudieron probarse en el laboratorio.

5.3 RUTA IIb.

A partir del éxito obtenido en la síntesis de la porfirina **J-Zn**, donde se realizó una reacción de acoplamiento de Sonogashira entre la dibromoporfirina **I-Zn** y el etiniltrimetilsilano, se decidió cambiar ligeramente el enfoque de la ruta IIa, e intentar el acoplamiento entre la dibromoporfirina y el compuesto ariletinílico, para lo cual fue necesario obtener primero el 3-etinil-carbazol y el 1-etinil-pireno.

5.3.1 Acoplamiento de Sonogashira. Etilación del 3-yodo-carbazol.



El acoplamiento de Sonogashira entre el 3-yodo-carbazol y el etiniltrimetilsilano, permitió obtener el **L-czol** como un sólido anaranjado pálido, en 40.4% de rendimiento. El compuesto se caracterizó por RMN-¹H usando CDCl_3 como disolvente.

RMN-¹H: la asignación de las señales del espectro de **L-czol** (Fig. 60 y 61) se realizó por comparación con el espectro del 3-(3-carbazil)-2-propinol (Figs. 34 y 35). Además de las pequeñas variaciones en el valor de los δ , se observa la señal de los hidrógenos del grupo trimetilsilano del compuesto **L-czol** (Fig. 61). La asignación para cada una de las señales se describe en la Tabla 13.

Tabla 13. Datos correspondientes al espectro de RMN-¹H de 3-[2-(trimetilsilil)etini]l]-carbazol (**L-czol**).

Tipo de señal	δ / ppm	Cantidad de H	H Asignado en estructura	J
s	8.213	1	H-3	-
br s	8.096	1	H-8	-
dd	8.041	1	H-4	J ₁ = 8.0 Hz J ₂ = 0.8 Hz
dd	7.531	1	H-2	J ₁ = 8.4 Hz J ₂ = 1.6 Hz
m	7.414 – 7.437	2	H-6 – H-7	-
d	7.338	1	H-1	8.4 Hz
m	7.226 – 7.274	1	H-5	-
s	0.290	9	H-9	-

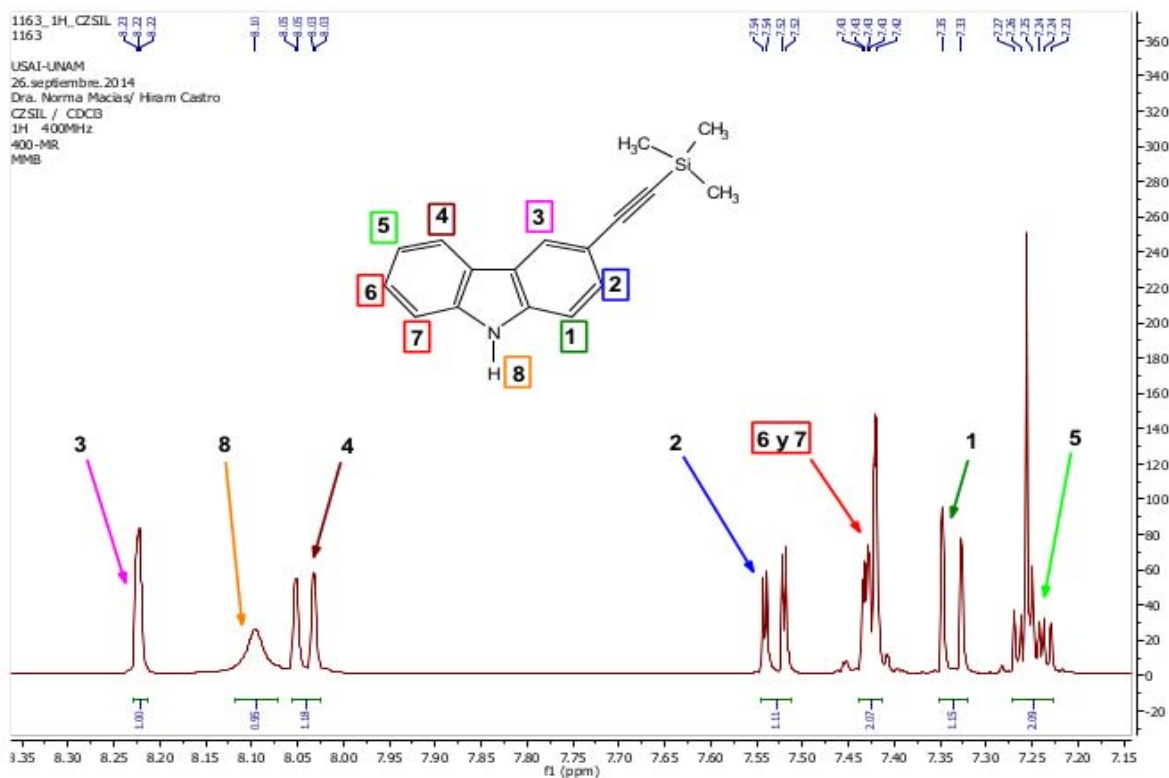


Fig. 60. Campo bajo del espectro de RMN-¹H de 3-[2-(trimetilsilil)etini]l]-carbazol (**L-czol**) en CDCl₃.

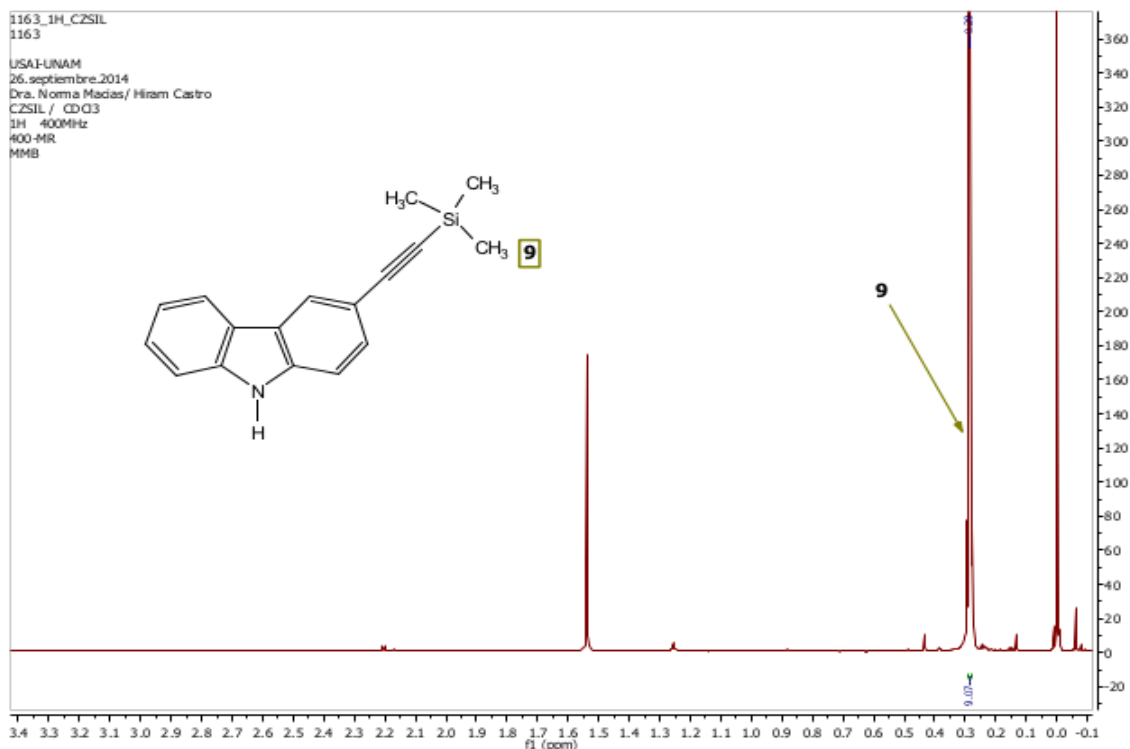
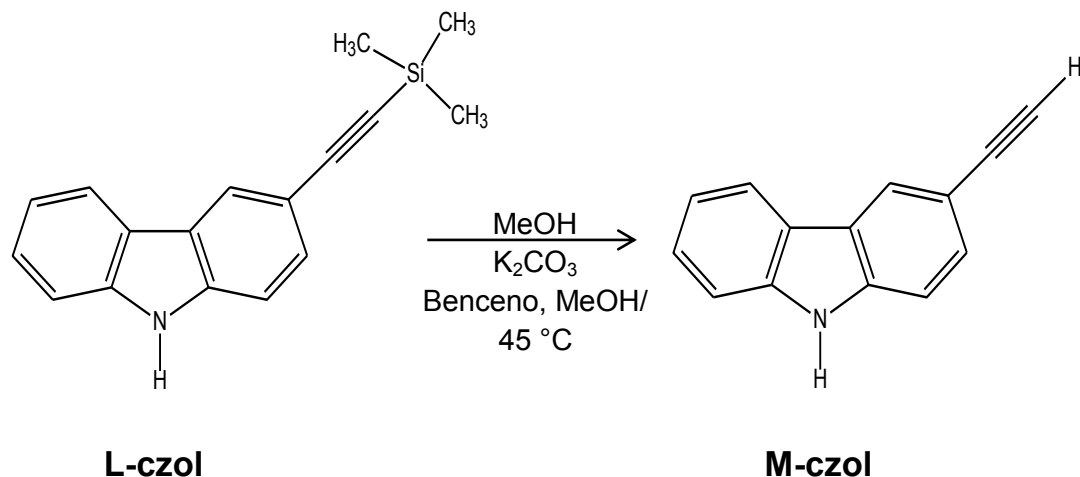


Fig. 61. Campo alto del espectro de RMN- ^1H de 3-[2-(trimetilsilil)etnil]-carbazol (**L-czol**) en CDCl_3 .

5.3.2 Desililación de 3-[2-(trimetilsilil)etnil]-carbazol.



La reacción de desililación se llevó a cabo exitosamente obteniendo el **M-czol** en 81.4% de rendimiento. No se realizó purificación por columna cromatográfica, ya que se encontró que el producto se descompone en la sílica gel. Sin embargo, dado que el producto sililado si se había previamente purificado por cromatografía en columna, el compuesto se obtuvo bastante puro después de la eliminación del K_2CO_3 . La caracterización se realizó por EM y RMN- ^1H .

Masas: el espectro de masas de la Fig. 62 muestra claramente la presencia del ión molecular con 191 m/z.

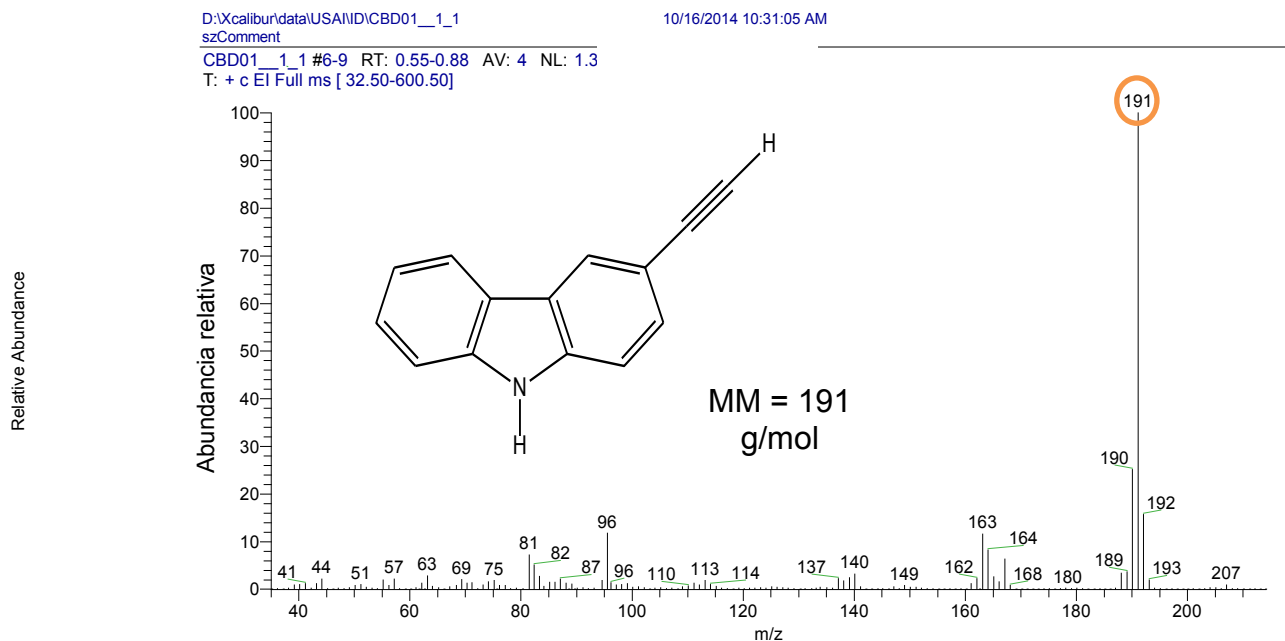
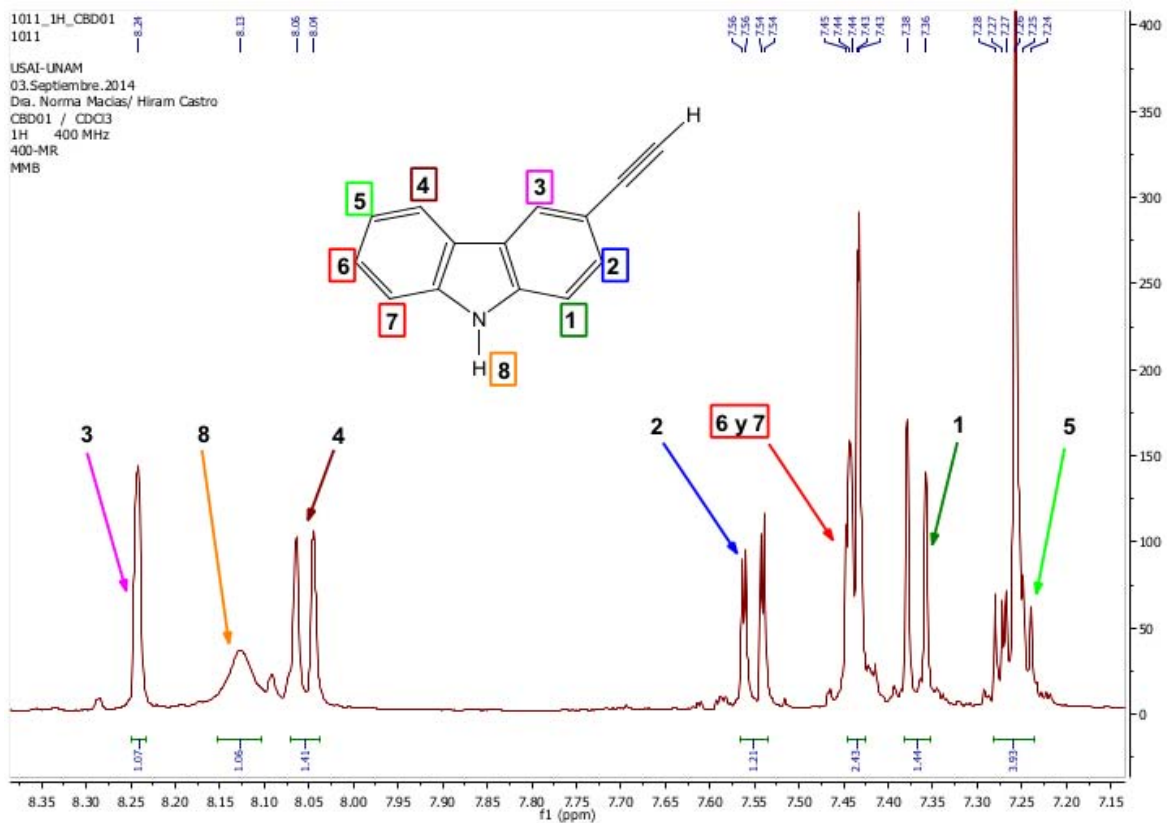
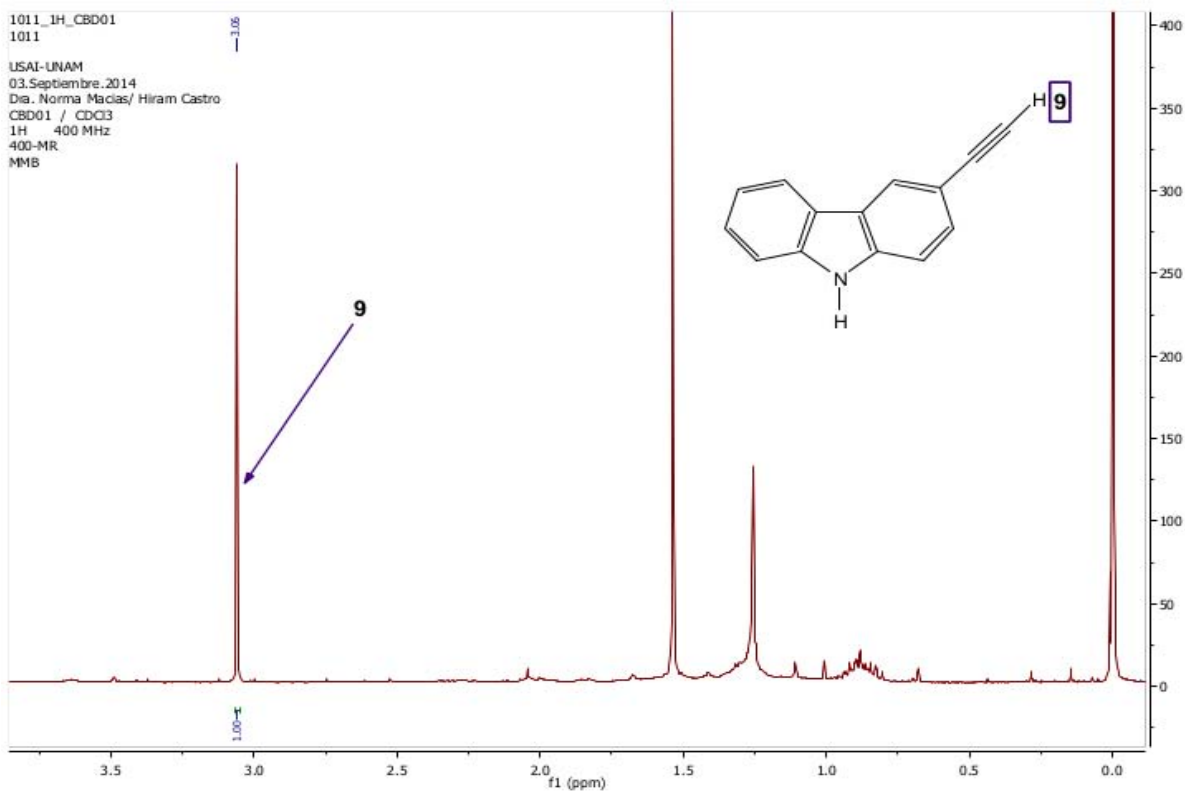


Fig. 62. Espectro de masas de 3-etinil-carbazol (**M-czol**).

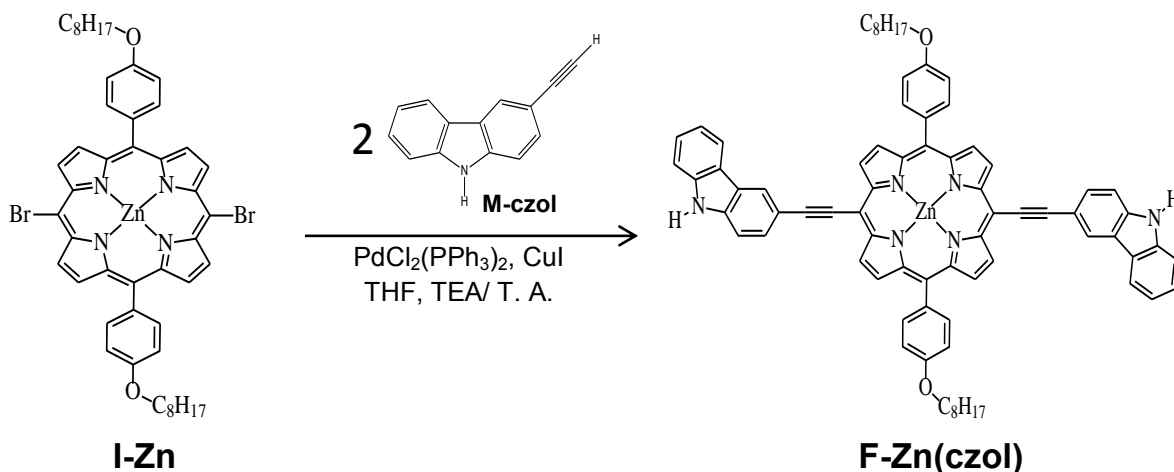
RMN-¹H: la asignación de las diferentes señales (Tabla 14) observadas en el espectro del **M-czol** (Figs. 63 y 64) se realizó por comparación con el espectro del **L-czol** (Figs. 60 y 61). Las características más distintivas entre ambos espectros es la desaparición de la señal de los grupos metilo del grupo trimetilsilano, y aparición de la señal debida al hidrógeno unido a grupo alquinílico.

Tabla 14. Datos correspondientes al espectro de RMN-¹H de 3-etinil-carbazol (**M-czol**).

Tipo de señal	δ / ppm	Cantidad de H	H Asignado en estructura	J
s	8.241	1	H-3	-
br s	8.127	1	H-8	-
d	8.054	1	H-4	8.0 Hz
dd	7.550	1	H-2	J ₁ = 8.4 Hz J ₂ = 1.6 Hz
dd	7.440	2	H-6 – H-7	J ₁ = 3.2 Hz J ₂ = 0.8 Hz
d	7.370	1	H-1	8.4 Hz
m	7.237 – 7.283	1	H-5	-
s	3.061	1	H-9	-

Fig. 63. Campo bajo del espectro de RMN-¹H de 3-etinil-carbazol (**M-czol**) en CDCl₃.Fig. 64. Campo alto del espectro de RMN-¹H de 3-etinil-carbazol (**M-czol**) en CDCl₃.

5.3.3 Acoplamiento de Sonogashira entre los intermediarios dibromoporfirina **I-Zn** y 3-etinil-carbazol **M-czol**.



El acoplamiento de Sonogashira entre la dibromoporfirina y 3-etinil-carbazol dio lugar a dos productos que presentaron características de porfirinas. Ambos productos se separaron por cromatografía en columna, obteniendo dos compuestos sólidos de color verde, con valores R_f de 0.338 y 0.625 en hexano/THF 7:3. Se sometieron a placas preparativas para obtenerlos puros para su caracterización. El compuesto menos polar se obtuvo en 13.1%, en tanto que el más polar en 6.1% de rendimiento. Ambos productos se caracterizaron por medio de EM y RMN- ^1H .

En primer lugar se discutirá la caracterización espectroscópica del compuesto con R_f 0.625.

Masas: el espectro de masas del sólido con R_f 0.625 presenta un ión molecular $[\text{MH}]^+$ con masa de 1049 m/z (Fig. 65). Se encontró otro pico que corresponde al ión $[\text{M}+2]$ con valor de 1051 m/z. La presencia del ión molecular en 1049 sugiere que este compuesto es el producto de la monosustitución del 3-etinil carbazol en la dibromoporfirina. Sin embargo el espectro no muestra el patrón isotópico del bromo, esto podría explicarse debido a que la molécula tiene un alto porcentaje de átomos de carbono (62) con una contribución alta de isótopos C^{13} que origina varios picos cercanos en masa que podrían estar ocultando el patrón isotópico del átomo de bromo.

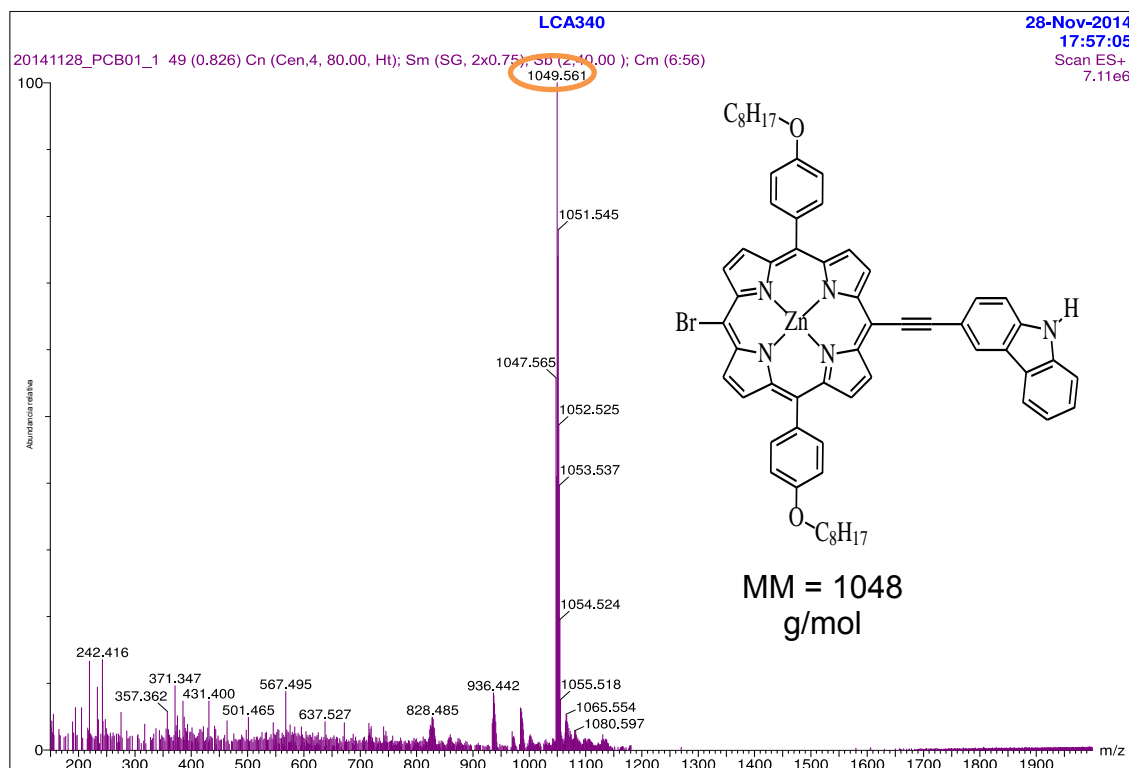


Fig. 65. Espectro de masas del sólido verde con Rf 0.625

RMN-¹H: con el propósito de demostrar si el sólido con Rf 0.625 corresponde al producto de monosustitución, es decir a la {5-bromo-15-[2-(3-carbazil)etinin]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II), **N-Zn(czol)**, se realizó la caracterización utilizando RMN-¹H. Se identificaron todos los hidrógenos de la molécula con ayuda de los experimentos 2D (COSY y NOESY). La asignación para las señales observadas en el espectro de RMN-¹H (Figs. 66 y 67) se describe en la Tabla 15. Las correlaciones de los protones observadas en los espectros de COSY y NOESY se presentan en la Tabla 16. Para mayor claridad, las correlaciones encontradas en los espectros COSY y NOESY se esquematizan en la estructura de la Fig. 68.

Tabla 15. Datos correspondientes al espectro de RMN-¹H de {5-bromo-15-[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**N-Zn(czol)**).

Tipo de señal	δ/ ppm	Cantidad de H	H Asignado en estructura	J
s	10.634	1	H-7	-
d	9.840	2	H-1	4.8 Hz
d	9.607	2	H-3	4.8 Hz
d	8.926	2	H-2	4.4 Hz
d	8.859	4	H-4	4.8 Hz
s	8.805	1	H-12	-
d	8.265	1	H-11	7.6 Hz
d	8.077	4	H-5 – H-13	8.4 Hz
d	7.636	1	H-14	8.4 Hz
d	7.501	1	H-8	8.0 Hz
t	7.427	1	H-9	7.2 Hz
d	7.332	4	H-6	8.4 Hz
t	7.246	1	H-10	7.2 Hz
t	4.297	4	H-15	6.4 Hz
q	2.003	4	H-16	8.0 Hz
m	1.644 – 1.696	4	H-17	-
m	1.375 – 1.578	17 (16)	H-18 – H-21	-
t	0.970	6	H-22	7.2 Hz

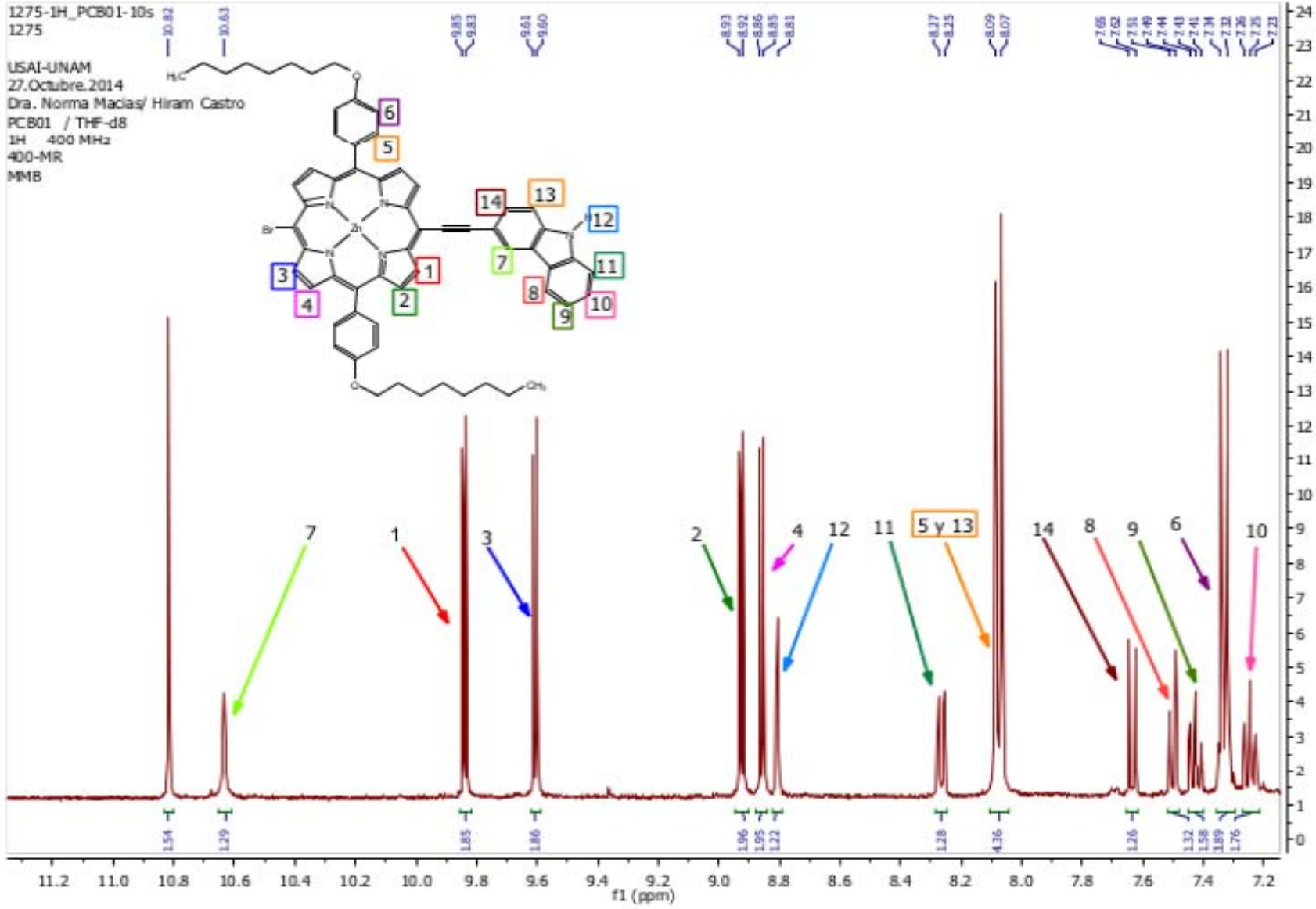


Fig. 66. Campo bajo del espectro de RMN- ^1H de {5-bromo-15-[2-(3-carbazil)etilnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**N-Zn(czoI)**) en THF- d_8 .

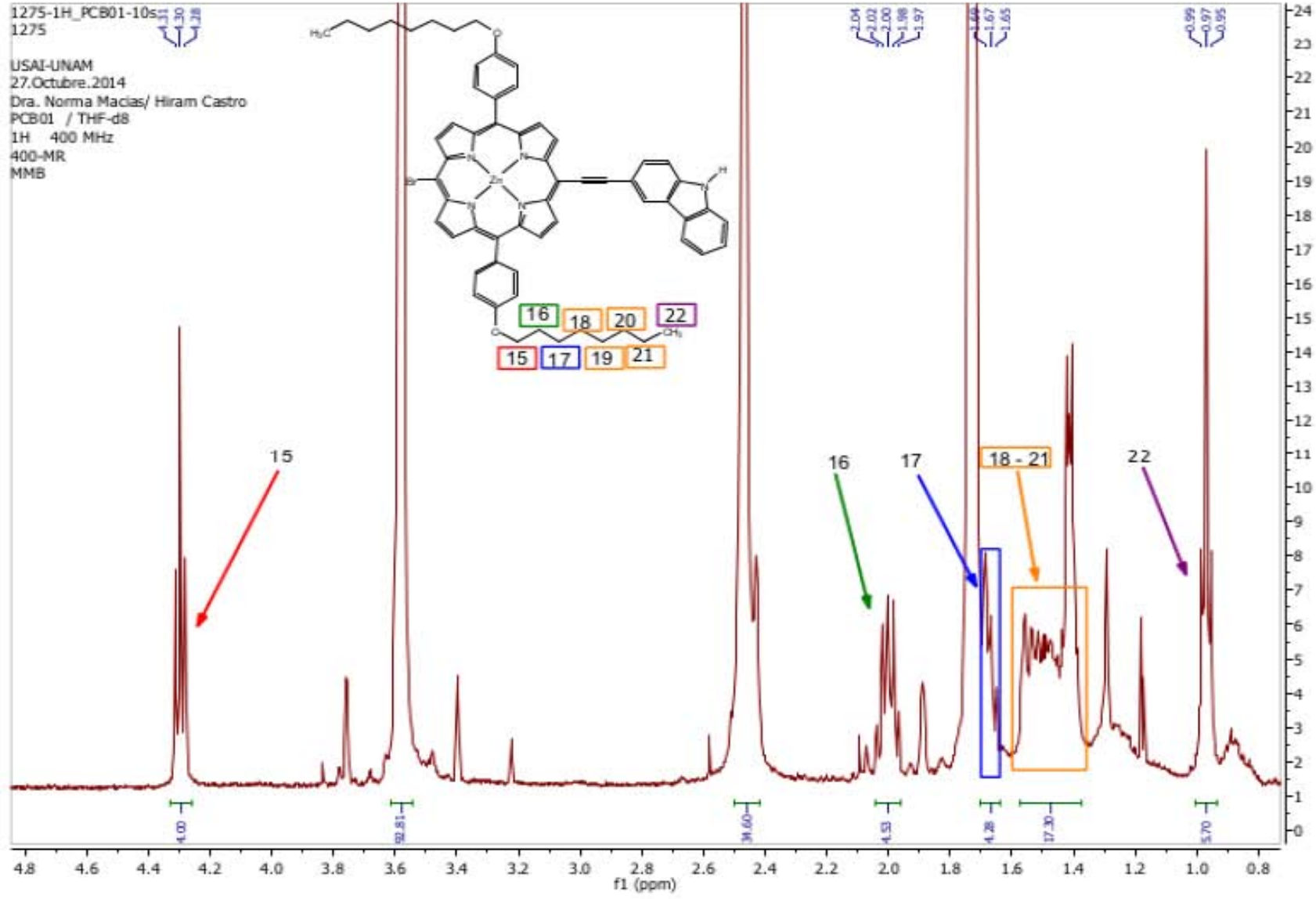


Fig. 67. Campo alto del espectro de RMN- ^1H de {5-bromo-15-[2-(3-carbazil)etilil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**N-Zn(czol)**) en THF- d_8 .

Tabla 16. Datos obtenidos de los experimentos 2D COSY (Figs. 69-71) y NOESY (Figs. 72-73) para {5-bromo-15-[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**N-Zn(czol)**).

H correlación COSY	Código en el espectro (Fig. espectro)	H correlación NOESY (Importantes)	Código en el espectro (Fig. espectro)
H-1 – H-2	CN-A (69)	H-2 – H-5	NN-A (72)
H-3 – H-4	CN-B(69)	H-4 – H-5	NN-B (72)
H-5 – H-6	CN-C (69)	H-11 – H-12	NN-C (72)
H-10 – H-11	CN-D (69)	H-7 – H-14	NN-D (72)
H-13 – H-14	CN-E (69)	H-7 – H-8	NN-E (72)
H-8 – H-9	CN-F (70)	H-6 – H-15	NN-F (73)
H-9 – H-10	CN-G (70)		
H-15 – H-16	CN-H (71)		
H-21 – H-22	CN-I (71)		

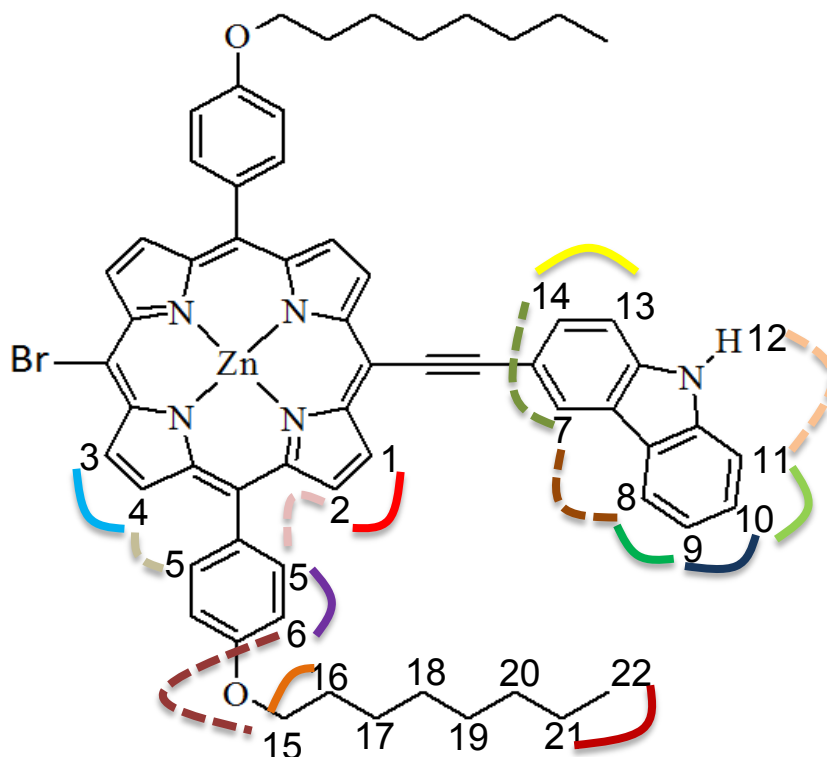


Fig. 68. Hidrógenos relacionados por COSY (línea sólida) y NOESY (línea punteada) de {5-bromo-15-[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**N-Zn(czol)**).

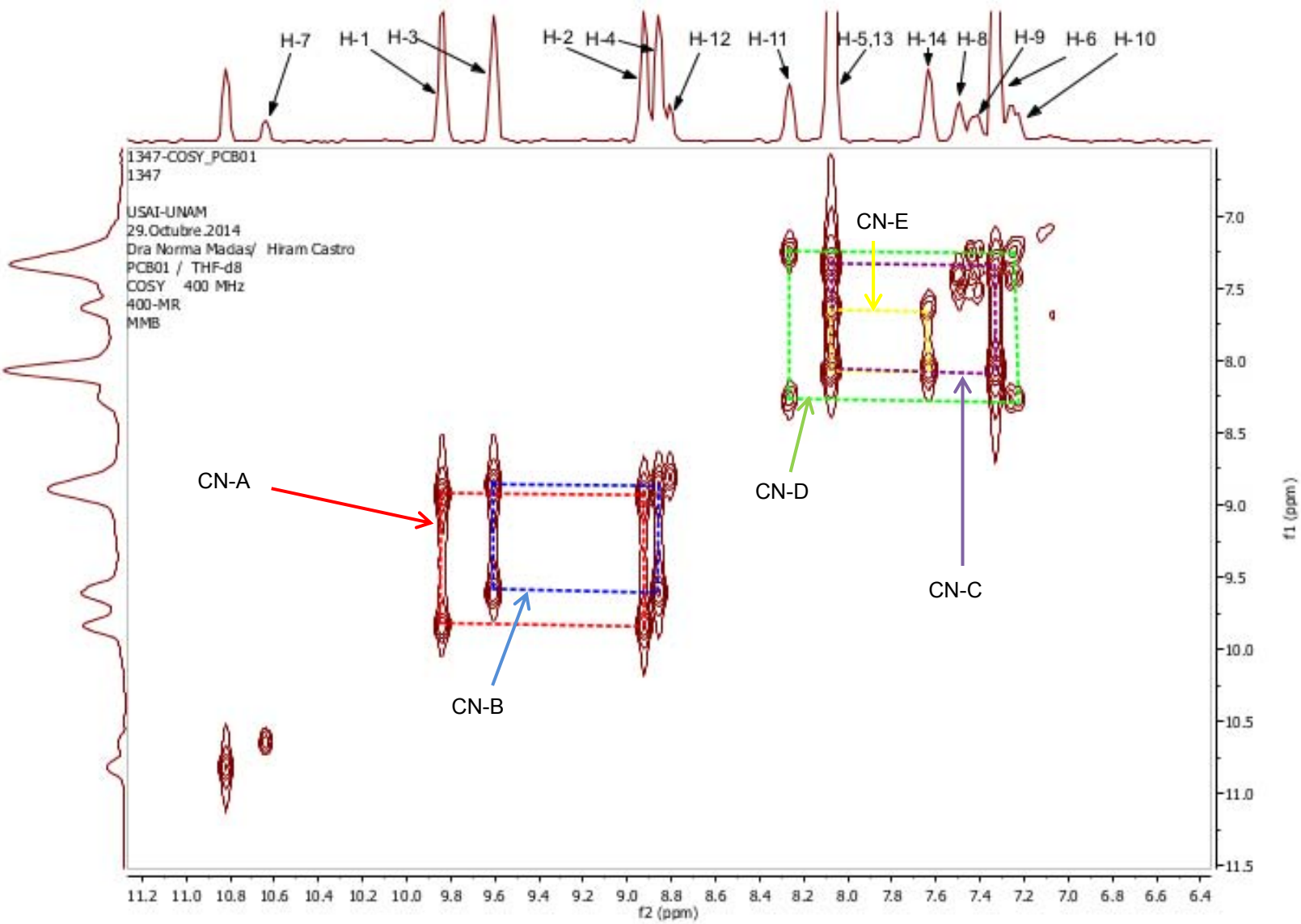


Fig. 69. Campo bajo del espectro COSY de {5-bromo-15-[2-(3-carbazil)etilnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**N-Zn(czol)**) en THF-d₈.

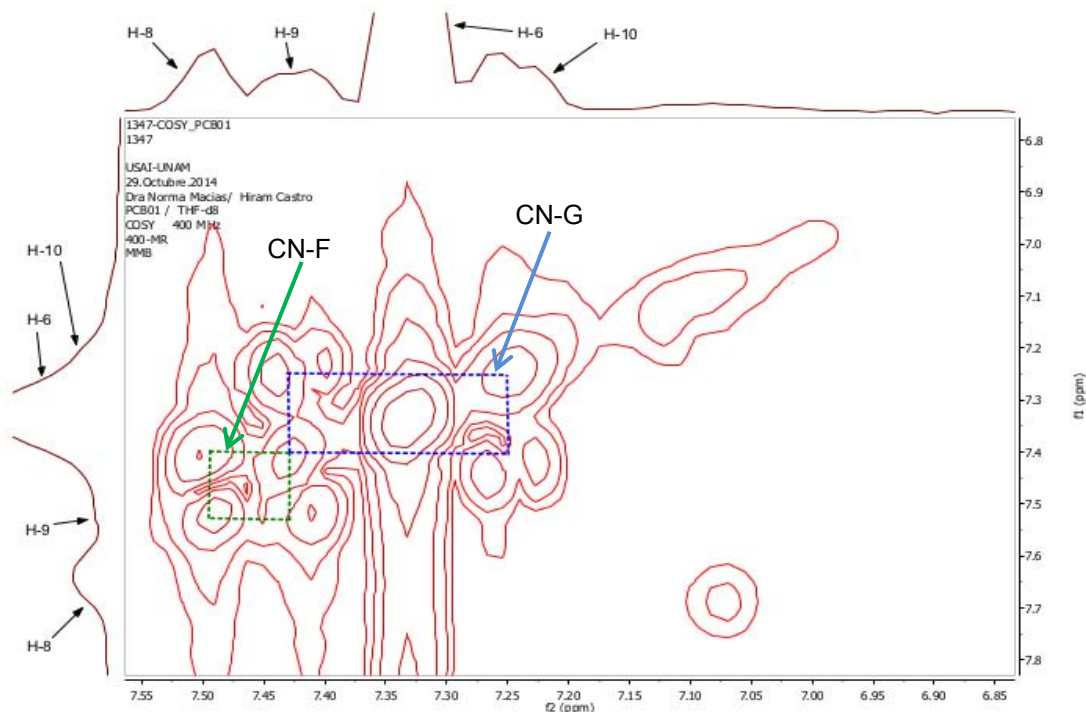


Fig. 70. Ampliación del campo bajo del espectro COSY de {5-bromo-15-[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**N-Zn(czol)**) en THF-d₈.

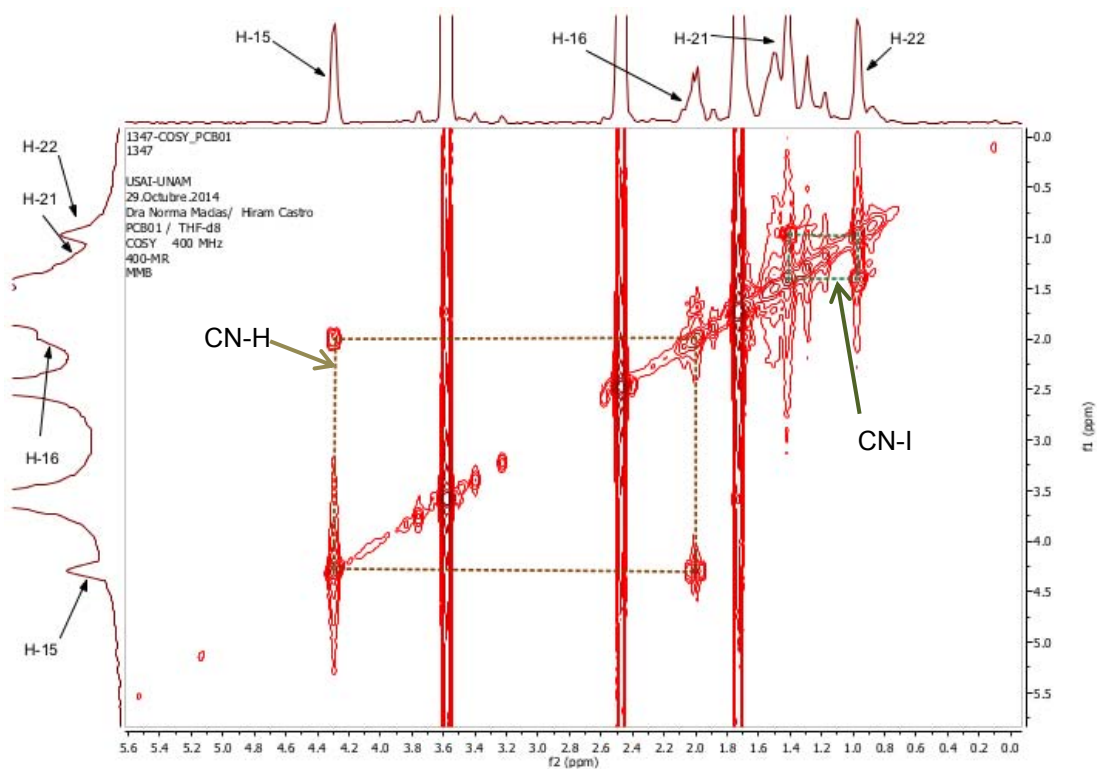


Fig. 71. Campo alto del espectro COSY de {5-bromo-15-[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**N-Zn(czol)**) en THF-d₈.

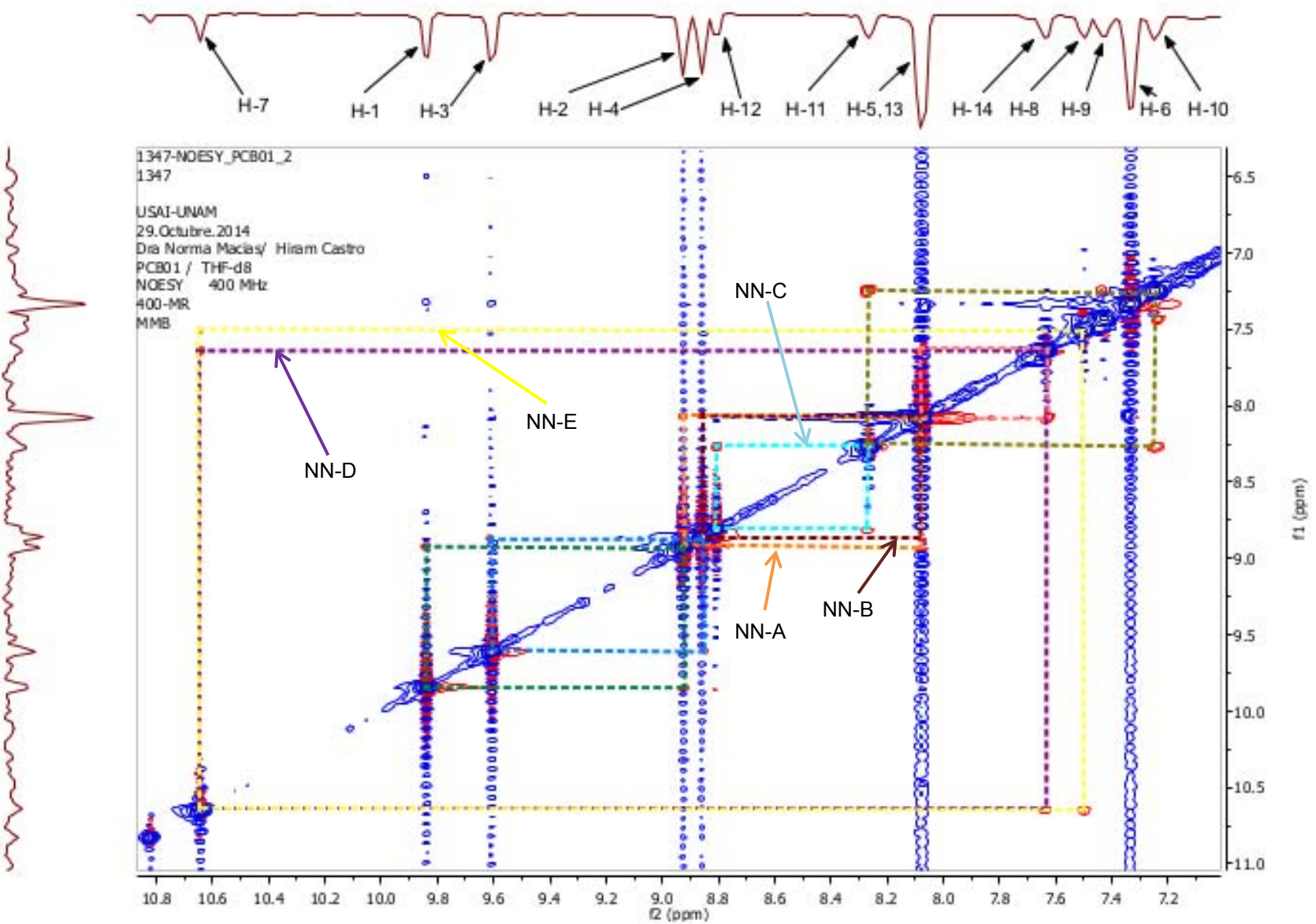


Fig. 72: Campo bajo del espectro NOESY de {5-bromo-15-[2-(3-carbazil)etilnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]porfirinato} zinc (II) (**N-Zn(czol)**) en THF-d₈.

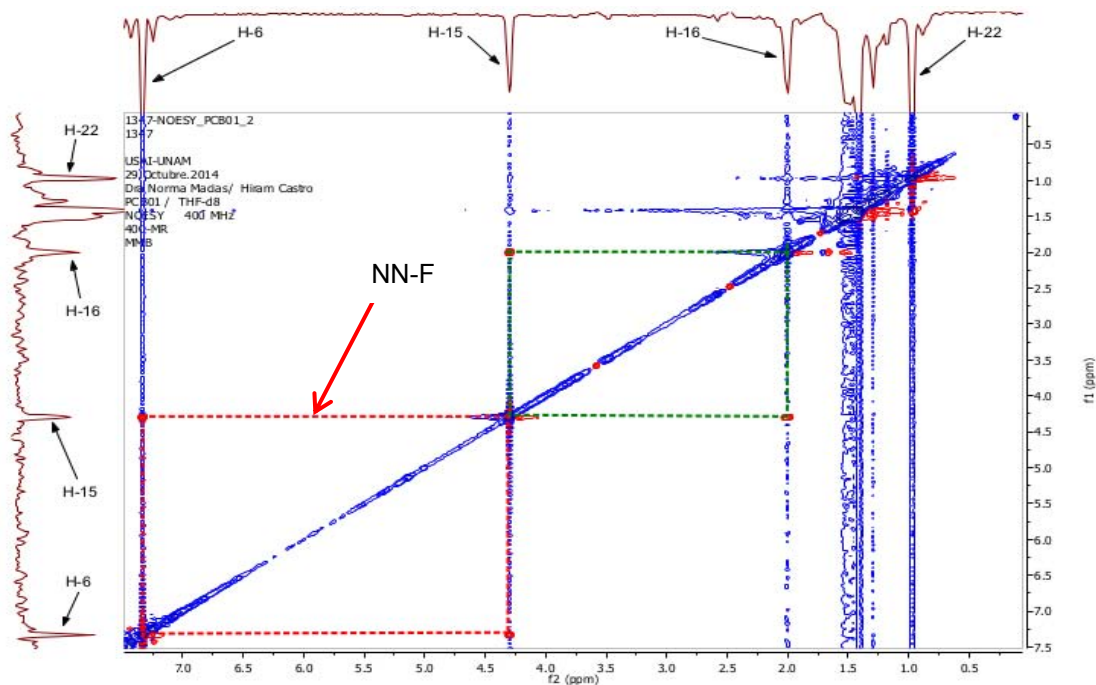


Fig. 73. Campo alto del espectro NOESY de {5-bromo-15-[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**N-Zn(czol)**) en THF- d_8 .

De la misma manera, se realizó también la caracterización del otro sólido, con R_f de 0.338.

Masas: el espectro de masas (Fig. 74) revela la presencia de un ión molecular en 1158.7 m/z, lo que sugiere que se trata de {5,15-bis[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II), **F-Zn(czol)**, que tiene una masa de 1159 g/mol.

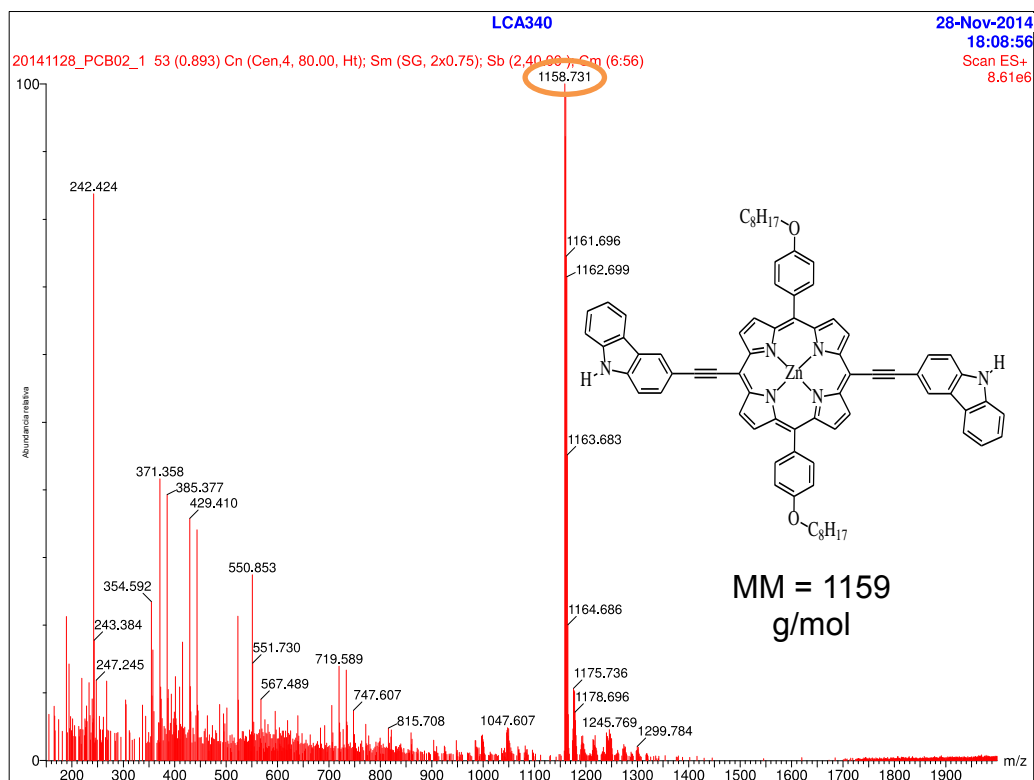


Fig. 74. Espectro de masas del sólido con Rf 0.338.

RMN-¹H: el análisis de los espectros de RMN en una y dos dimensiones (Figs. 75-76 y 78-79), permitió demostrar que el sólido verde con Rf 0.338, corresponde a la porfirina esperada {5,15-bis[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) **F-Zn(czol)**. La asignación para cada una de las señales observadas en los espectros se muestra en las Tablas 17 y 18.

Comparando los espectros de la porfirina **F-Zn(czol)**, con los de la porfirina monosustituida **N-Zn(czol)**, se pueden resaltar las siguientes diferencias:

1. La duplicación de la cantidad de hidrógenos de las señales correspondientes al anillo de carbazol. Aunque hay dos señales en específico (7.428 y 7.250 ppm) que aumentan al triple del valor observado en el espectro de la porfirina **N-Zn(czol)**.

2. La desaparición de las señales correspondientes a dos tipos de H_{β} pirrólicos, originadas por la presencia de dos diferentes sustituyentes en las posiciones *meso*- (bromo- y etinil-carbazol-) de la porfirina **N-Zn(czol)**; con la consecuente unificación de la señal de los hidrógenos H_{β} pirrólicos.

Tabla 17. Datos correspondientes al espectro RMN- 1H de {5,15-bis[2-(3-carbazil)etinil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**F-Zn(czol)**).

Tipo de señal	δ / ppm	Cantidad de H (teóricos).	H Asignado en estructura	J
s	10.628	2	H-5	-
d	9.809	3 (4)	H-1	4.4 Hz
d	8.897	3 (4)	H-2	4.4 Hz
s	8.809	2	H-10	-
d	8.274	2	H-9	7.6 Hz
d	8.113	3 (4)	H-3	8.4 Hz
m	8.063 – 8.096	3 (2)	H-11	-
d	7.639	2	H-12	8.4 Hz
d	7.503	2	H-6	8.0 Hz
t	7.428	3 (2)	H-7	7.2 Hz
d	7.347	4	H-4	8.4 Hz
t	7.250	3 (2)	H-8	7.6 Hz
t	4.308	4	H-13	6.4 Hz
q	2.013	5	H-14	8.4 Hz
m	1.652 – 1.702	5	H-15	-
m	1.384 – 1.583	21 (16)	H-16 – H-19	-
t	0.973	6	H-20	7.2 Hz

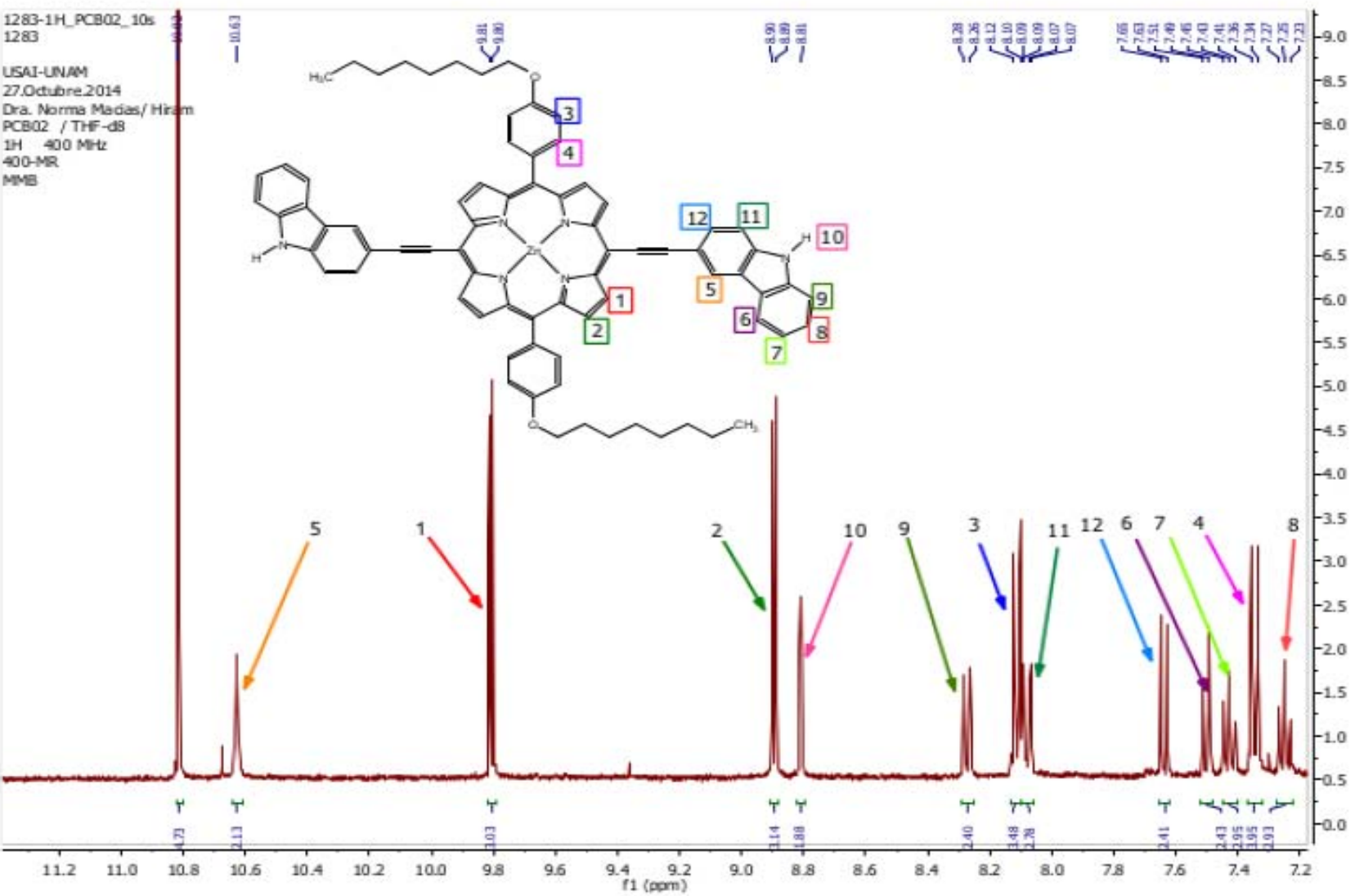


Fig. 75. Campo bajo del espectro de RMN-¹H de {5,15-bis[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**F-Zn(czol)**) en THF-d₈.

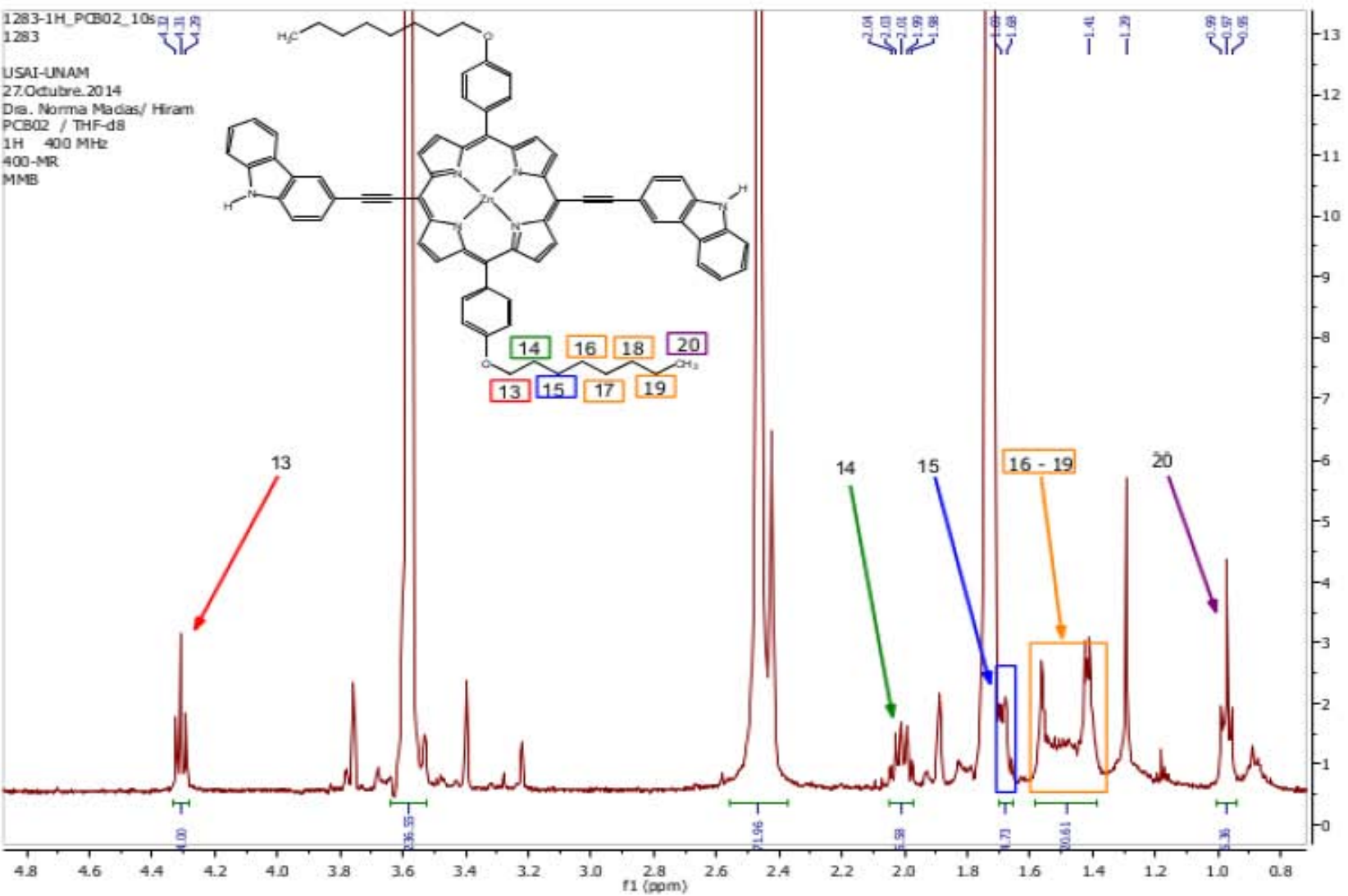


Fig. 76. Campo alto del espectro de RMN- ^1H de {5,15-bis[2-(3-carbazil)etilil]-10,20-bis[4-(octiloxy)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**F-Zn(czol)**) en THF- d_8 .

Tabla 18. Datos obtenidos de los experimentos 2D COSY (Figs. 78 y 79) para {5,15-bis[2-(3-carbazil)etinil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**F-Zn(czol)**).

H correlación COSY	Código (Fig. Espectro)
H-1 – H-2	CF-A (78)
H-3 – H-4	CF-B (78)
H-8 – H-9	CF-C (78)
H-11 – H-12	CF-D (78)
H-6 – H-7	CF-E (78)
H-7 – H-8	CF-F (78)
H-13 – H-14	CF-G (79)
H-19 – H-20	CF-H (79)

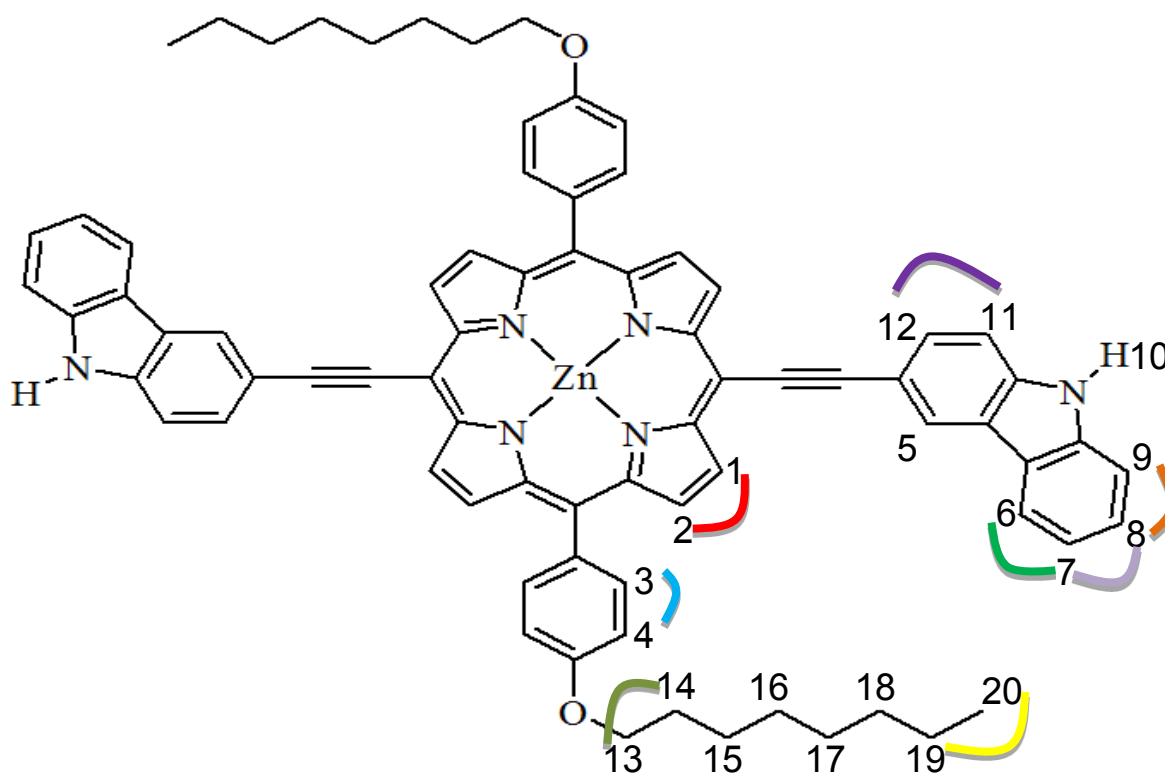


Fig. 77. Hidrógenos relacionados por COSY de {5,15-bis[2-(3-carbazil)etinil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**F-Zn(czol)**).

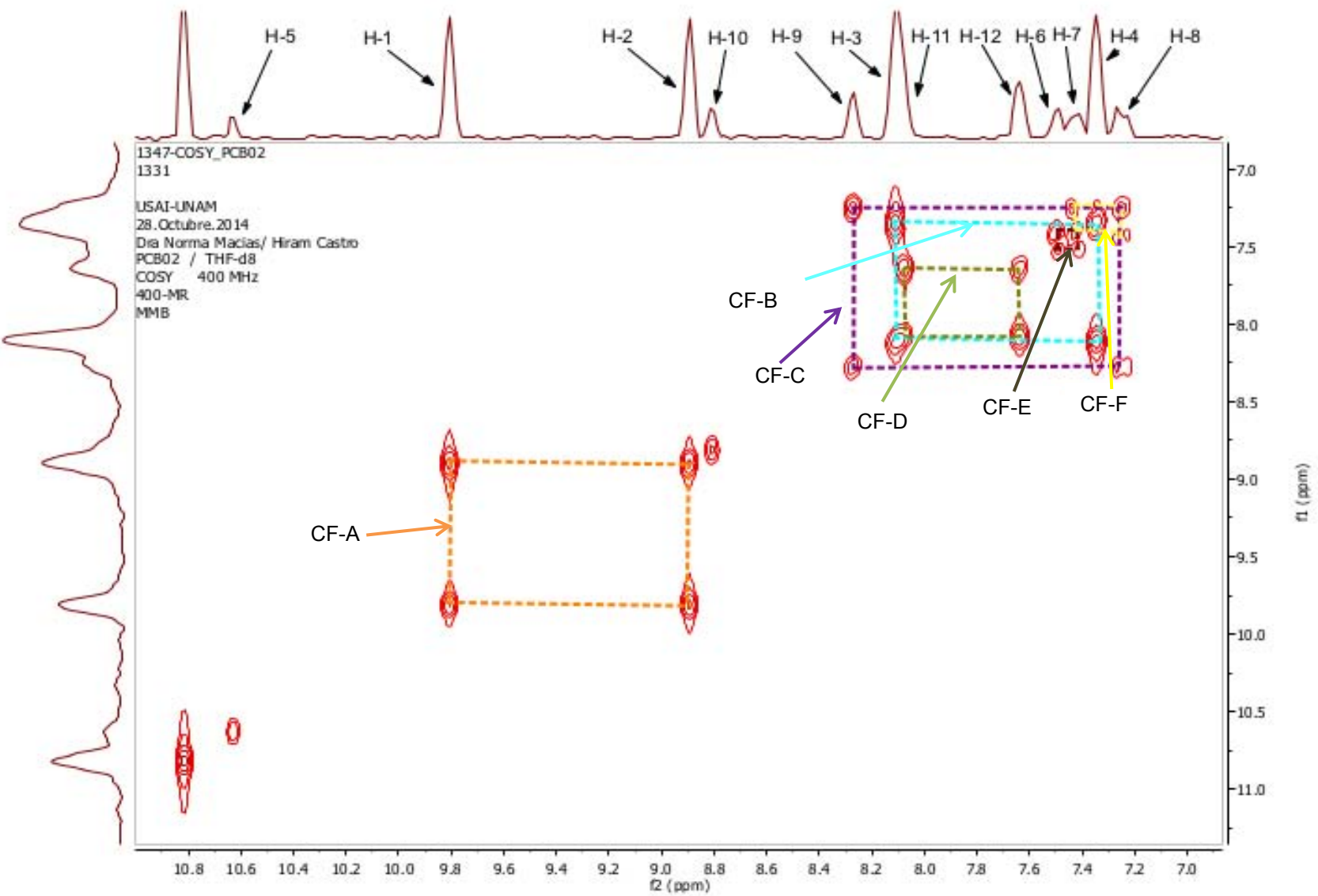


Fig. 78. Campo bajo del espectro COSY de (5,15-bis[2-(3-carbazil)etilnjl]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**F-Zn(czol)**) en THF-d₈.

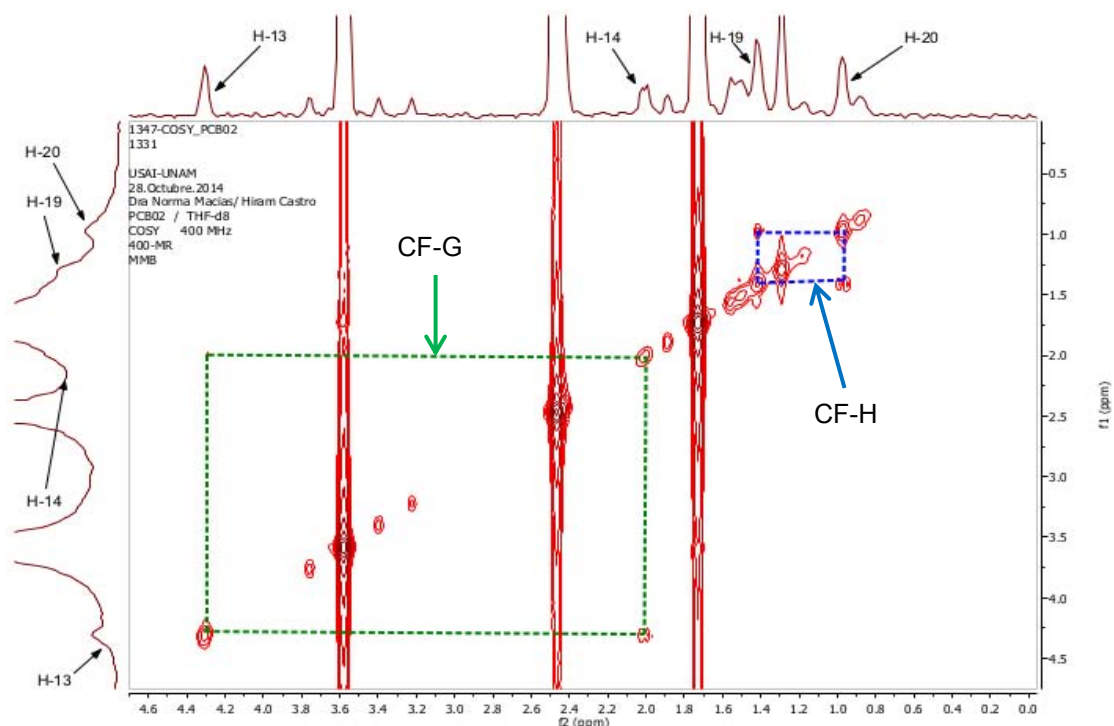
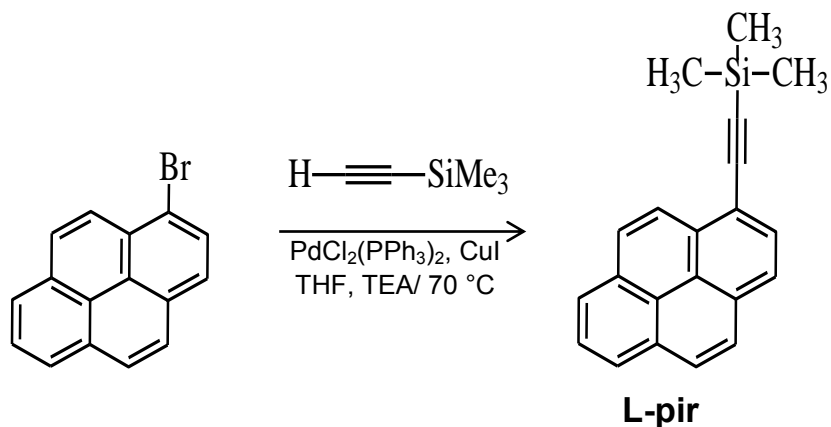


Fig. 79. Espectro COSY campo alto de {5,15-bis[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**F-Zn(czol)**) en THF-d₈.

5.3.7 Acoplamiento de Sonogashira. Etilación del 1-bromo-pireno.



El acoplamiento de Sonogashira entre el 1-bromo-pireno y el etiniltrimetilsilano dio 47.9% del producto **L-pir** como un sólido de color blanco, el cual se caracterizó por medio de CG-EM y por RMN-¹H usando CDCl₃ como disolvente.

Masas: el cromatograma de la Fig. A8 (ver Anexo) muestra que se trata de un solo compuesto con tiempo de retención de 653.512 s. En el espectro de masas (Fig.

80) se identificó el ión molecular 298 m/z correspondiente al 1-[2-(trimetilsilil)etnil]-pireno.

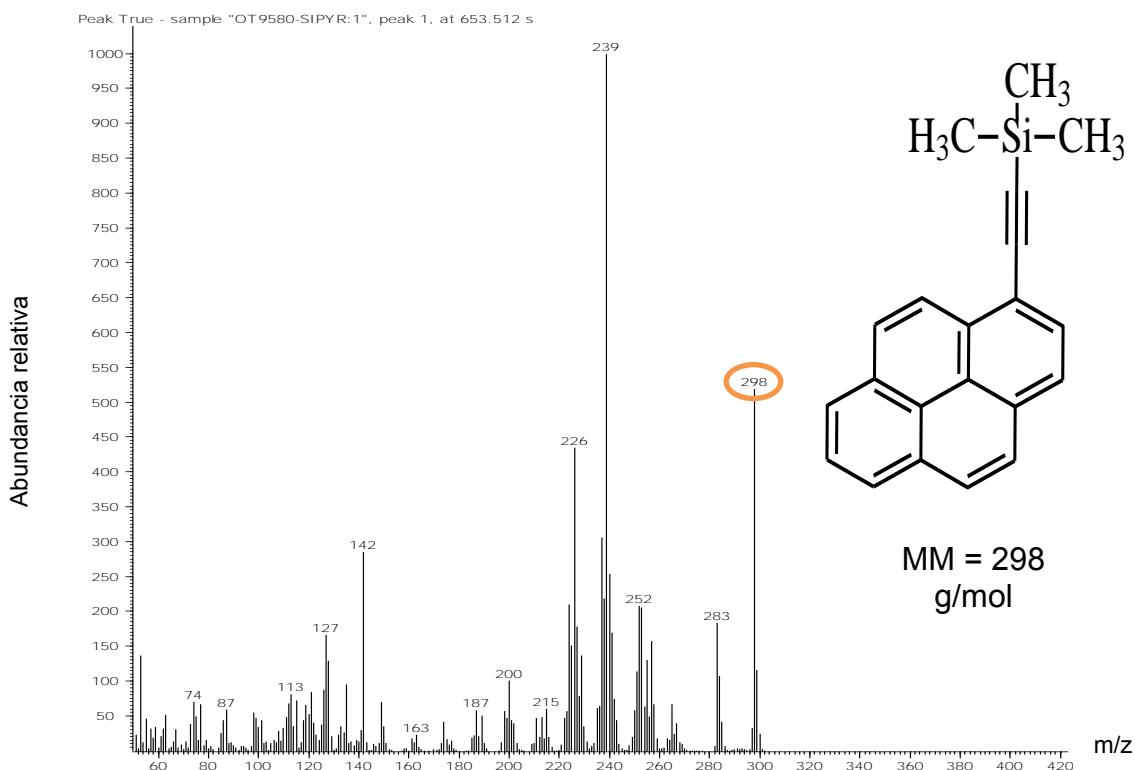


Fig. 80. Espectro de masas de 1-[2-(trimetilsilil)etnil]-pireno (**L-pir**).

RMN-¹H: el espectro del 1-[2-(trimetilsilil)etnil]-pireno se presenta en las Figs. 81 y 82, la asignación para las diferentes señales se describe en la Tabla 19. Al igual que en el espectro del pirenil-propinol **B-pir** (Figs. 40 y 41), la superposición de las señales de los hidrógenos 1 – 8 dificulta la distinción y clasificación en señales dobles, triples, etc.; por esta razón, se reporta solamente como una señal múltiple que integra para 8 hidrógenos.

Tabla 19. Datos correspondientes al espectro RMN-¹H de 1-[2-(trimetilsilil)etnil]-pireno (**L-pir**).

Tipo de señal	δ / ppm	Cantidad de H	H Asignado en estructura	J
d	8.568	1	H-9	9.2 Hz
m	8.003 – 8.230	8	H-1 – H-8	-
s	0.394	9	H-10	-

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

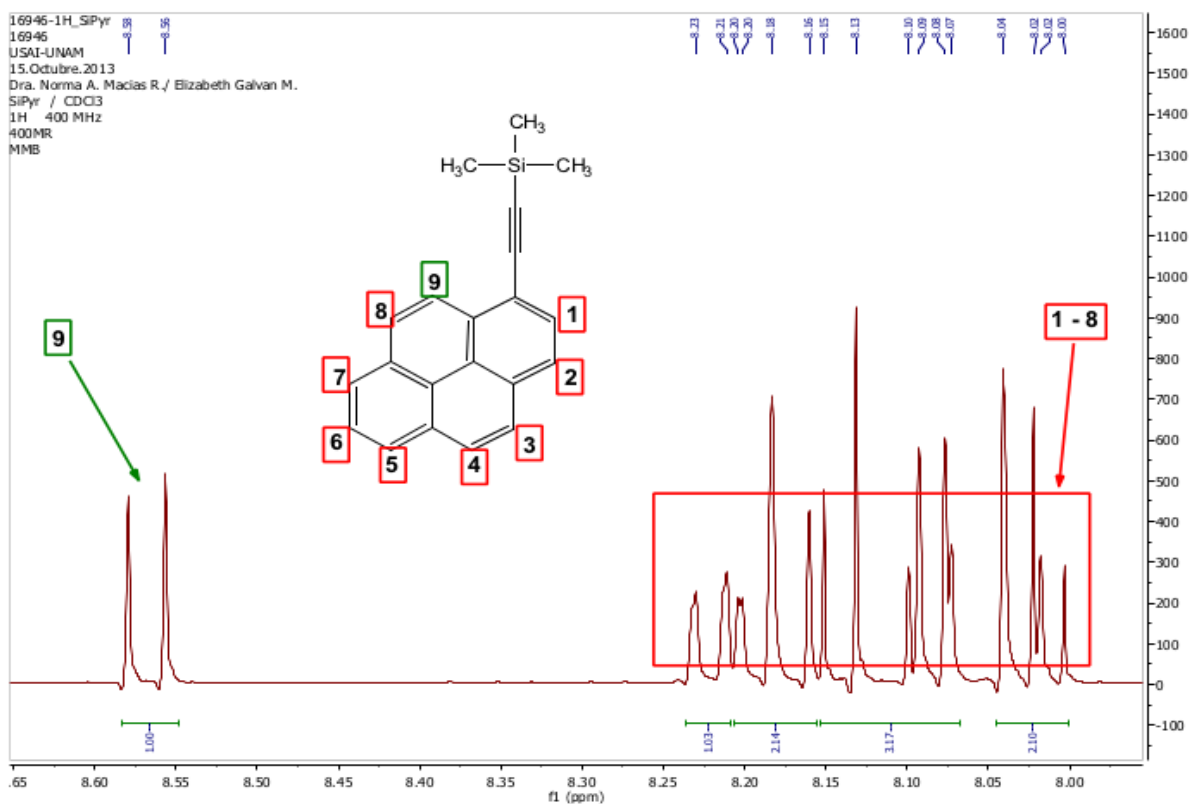


Fig. 81. Campo bajo del espectro de RMN-¹H del 1-[2-(trimetilsilil)etynil]-pireno (**L-pir**) en CDCl₃.

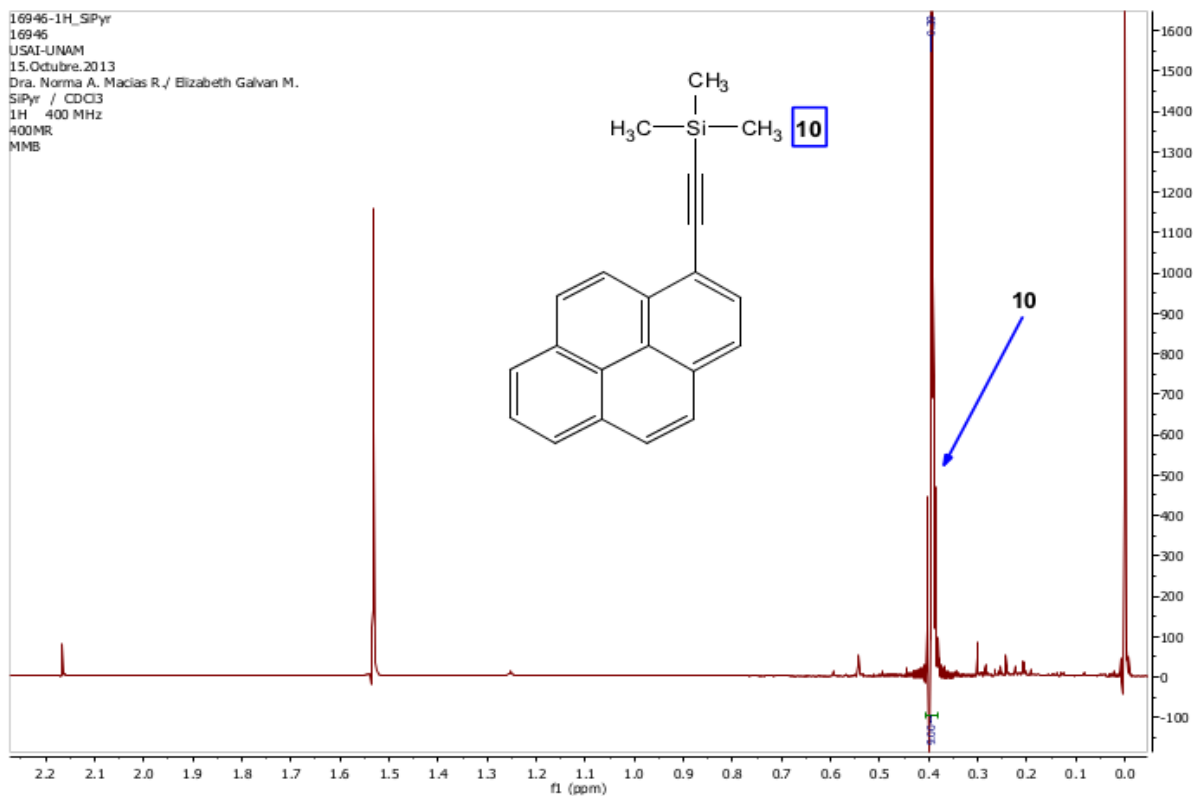
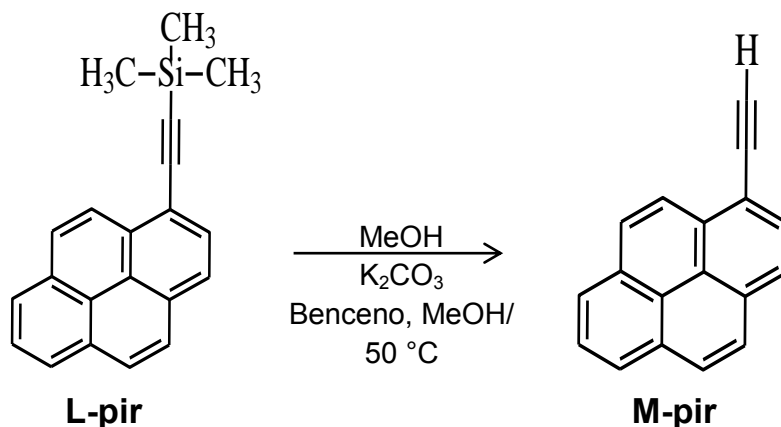


Fig. 82. Campo alto del espectro de RMN-¹H del 1-[2-(trimetilsilil)etynil]-pireno (**L-pir**) en CDCl₃.

5.3.8 Desililación de 1-[2-(trimetilsilil)etnil]-pireno.



La desililación del 1-[2-(trimetilsilil)etnil]-pireno dio el 1-etnil-pireno en 95.0% de rendimiento. Se caracterizó por medio de EM-CG y por RMN-¹H en CDCl₃.

Masas: el cromatograma de la Fig. A9 muestra la presencia de un solo compuesto con tiempo de retención de 587.694 s. En el espectro se identificó el ión molecular 226 m/z con el 1-etnil-pireno (Fig. 83). Aparecen otros picos de menor masa correspondientes a pérdidas de fragmentos no identificados del compuesto.

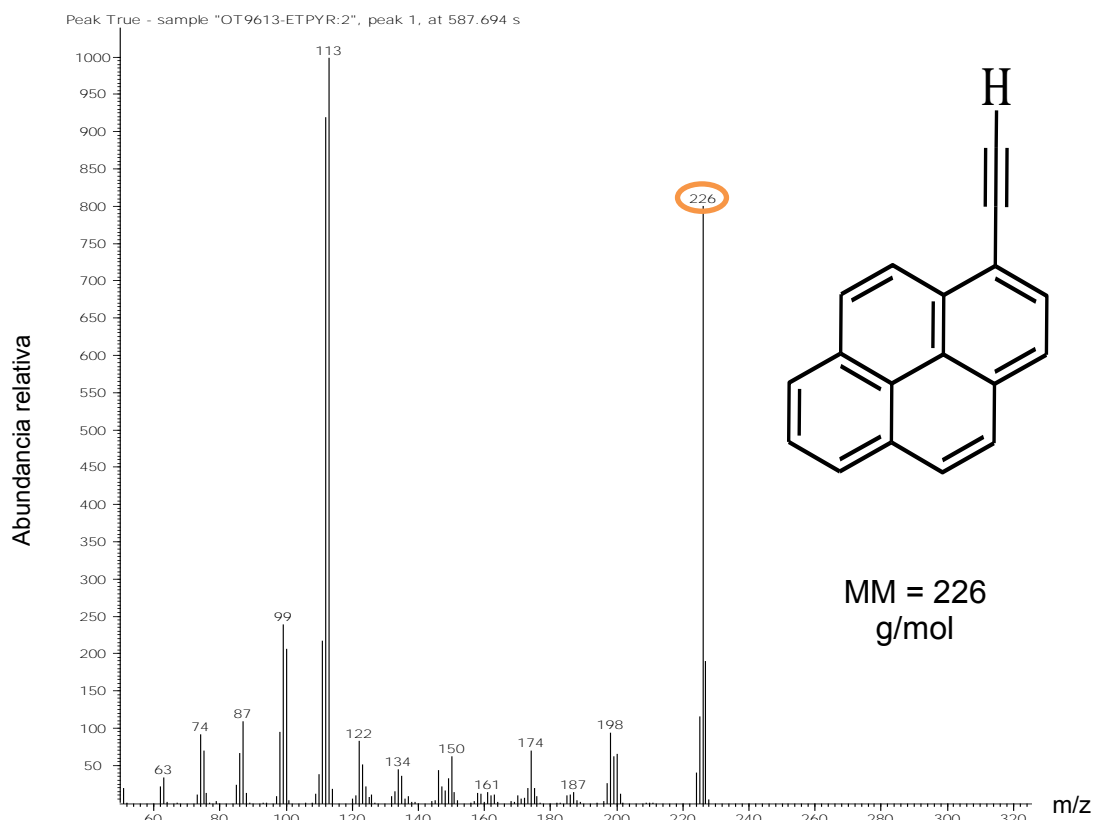


Fig. 83. Espectro de masas del 1-etnil-pireno (**M-pir**).

RMN-¹H: la identificación de este compuesto se realizó al comparar su espectro con el del 1-trimetilsililetinil-pireno (Figs. 81 y 82) La diferencia principal se encontró a campo alto, donde se observa la desaparición de la señal de los hidrógenos del grupo trimetilsilano y la aparición de la señal correspondiente al hidrógeno del etino (Figs. 82 y 85; Tabla 20).

Tabla 20. Datos correspondientes al espectro de RMN-¹H de 1-etinil-pireno (**M-pir**).

Tipo de señal	δ / ppm	Cantidad de H	H Asignado en estructura	J
d	8.599	1	H-7	9.2 Hz
m	8.021 – 8.246	8	H-1	-
s	3.625	1	H-3	-

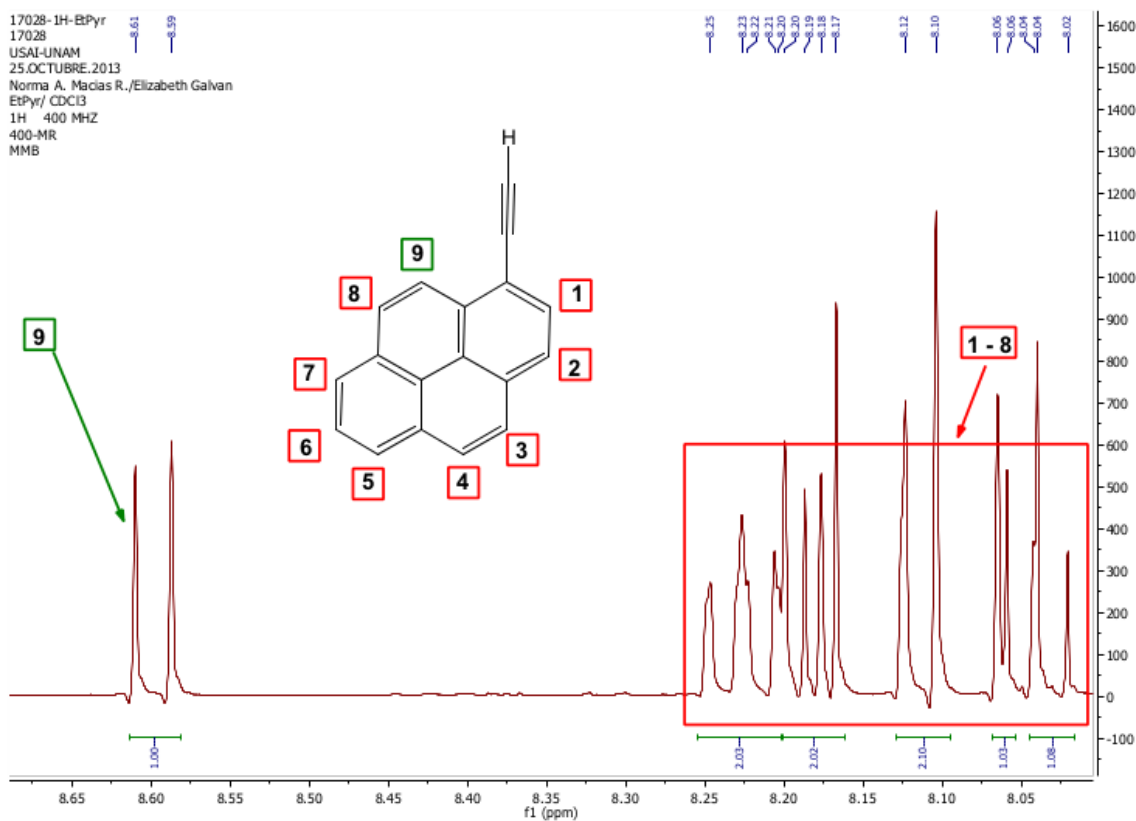


Fig. 84. Campo bajo del espectro de RMN-¹H del 1-etinil-pireno (**M-pir**) en CDCl₃.

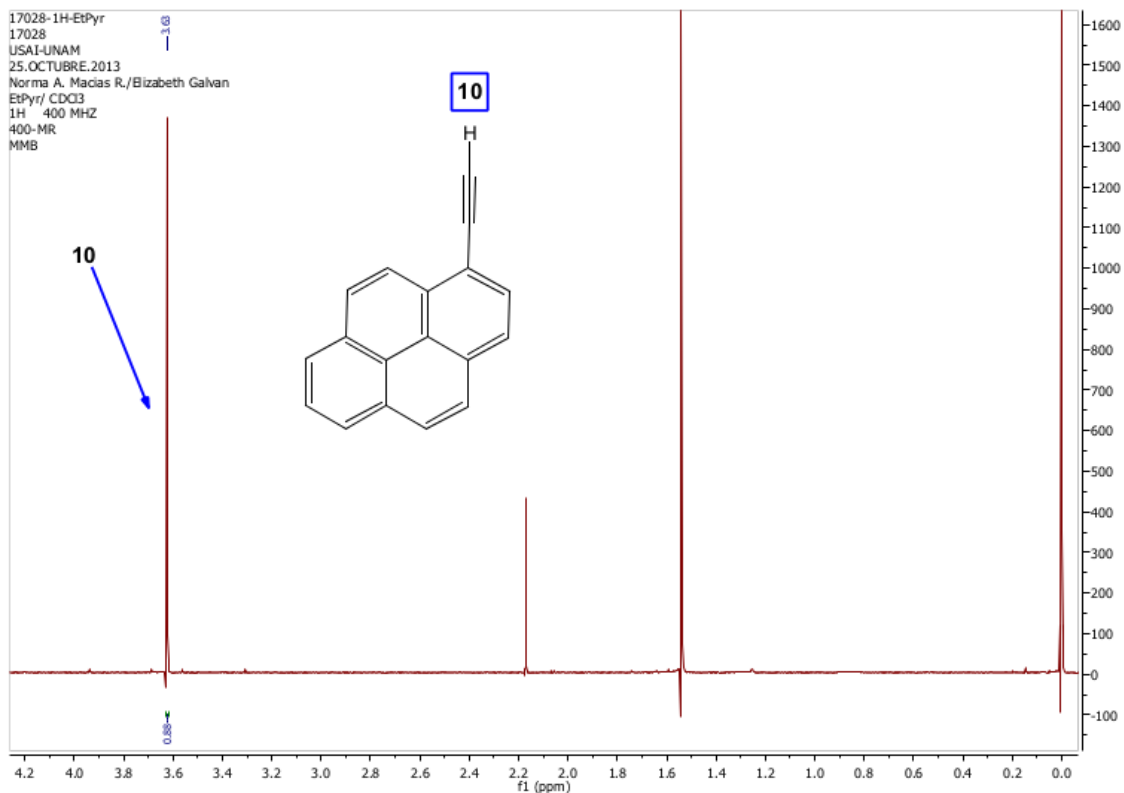
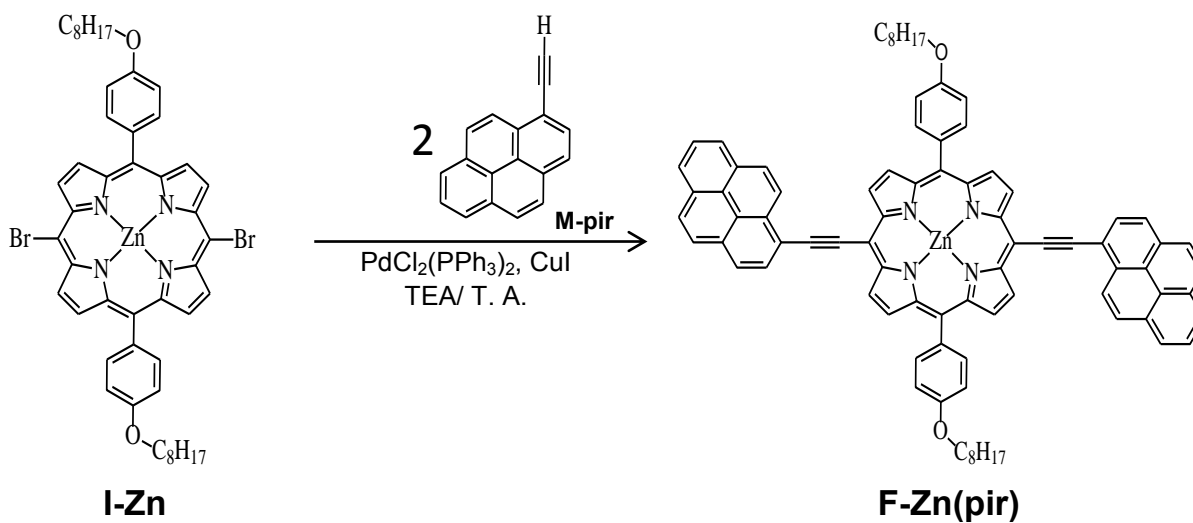


Fig. 85. Campo alto del espectro de RMN-¹H del 1-etinil-pireno (**M-pir**) en CDCl₃.

5.3.9 Acoplamiento de Sonogashira. entre los intermediarios dibromoporfirina **I-Zn** y el 3-etinil-pireno **M-pir**.



De manera similar a lo ocurrido en la síntesis de la porfirina **F-Zn(czol)**, el acoplamiento entre la dibromoporfirina **I-Zn** y el 1-etinil-pireno dio lugar a dos

productos sólidos de color verde, que al caracterizarse por medio de EM-FAB dan los iones moleculares correspondientes a las porfirinas mono- y di- sustituidas (Figs. 86-88, respectivamente). Al igual que en la porfirina monosustituida del etinil carbazol **N-Zn(czol)**, el espectro de masas de la porfirina monosustituida del etinil-pireno, **N-Zn(pir)**, muestra el pico $[M+2]$ de 1086 m/z, y tampoco se observa el patrón isotópico del bromo. Se observan también muchos picos cercanos en masa a estos iones moleculares, con variados porcentajes de abundancia.

A diferencia de la reacción de acoplamiento con el etinil-carbazol, en esta reacción se obtuvo también otro compuesto color amarillo, que dificultó en gran medida la purificación, ya que en todos los sistemas de elución probados presentó valores de R_f muy similares al de la porfirina disustituida. Se cree que este compuesto podría corresponder al producto de homoacoplamiento de 1-etinil-pireno, pero esto deberá confirmarse posteriormente.

La porfirina mono-sustituida se separó mediante cc usando hexano/THF 7:3, pero se obtuvieron apenas 0.73 mg de muestra, cantidad que fue insuficiente para realizar la caracterización espectroscópica completa. De la columna se obtuvieron también otras fracciones más polares que contenían la porfirina disustituida mezclada con el producto amarillo.

La separación de la porfirina disustituida del contaminante amarillo se intentó por placa preparativa, para lo cual se realizaron dos separaciones consecutivas. La primera placa utilizando hexano/THF 7:3; y la segunda con hexano/ CHCl_3 1:2, pero desafortunadamente la cantidad de muestra obtenida no fue suficiente para su caracterización por RMN- ^1H , sin embargo, en el espectro de masas se observa el pico de 1229 m/z correspondiente al ion molecular esperado para la porfirina **F-Zn(pir)**, además de una serie de picos con masas mayores al valor esperado (Fig. 88). Estos resultados sugieren que a pesar del esfuerzo en la purificación por placa preparativa, no se logró obtener la porfirina **F-Zn(pir)** pura.

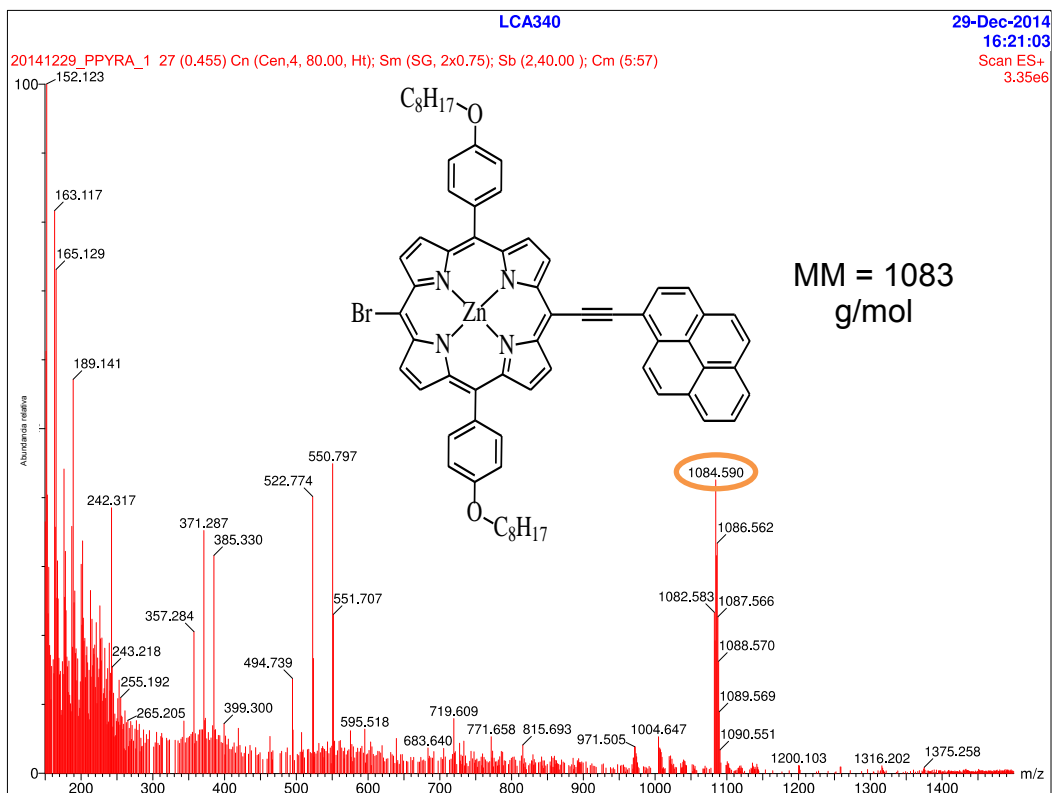


Fig. 86. Espectro de masas de {5-bromo-15-[2-(1-pirenil)etini]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**N-Zn(pir)**).

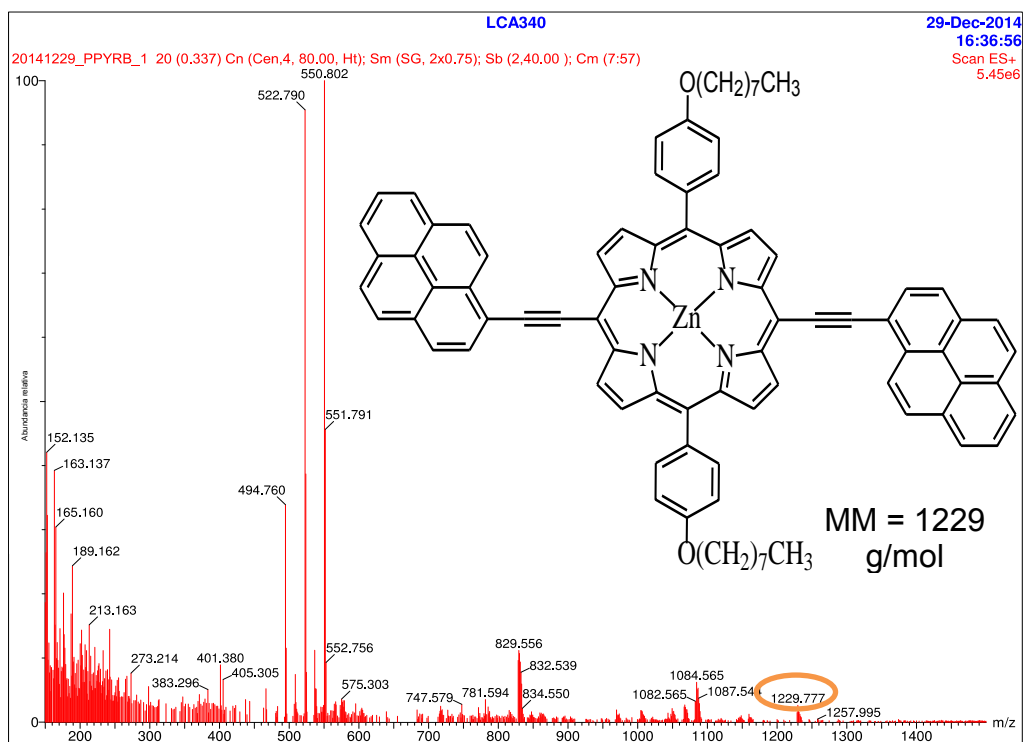


Fig. 87. Espectro de masas de {5,15-bis[2-(1-pirenil)etini]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**F-Zn(pir)**).

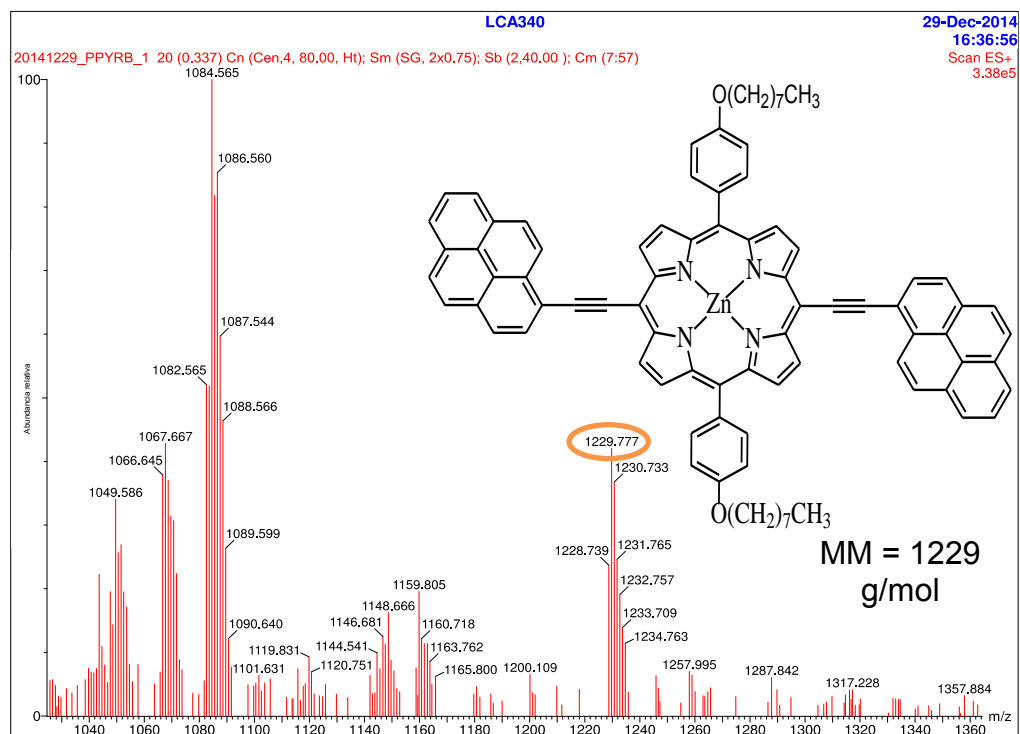


Fig. 88. Espectro de masas ampliado de {5,15-bis[2-(1-pirenil)etini]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) (**F-Zn(pir)**).

5.4 Espectros UV-Visible.

Los espectros de absorción de las porfirinas **H-Zn**, **J-Zn**, **K-Zn**, **N-Zn(czol)**, **N-Zn(pir)**, **F-Zn(czol)**, **F-Zn(pir)** en disolución de THF a temperatura ambiente se muestran en las Figs. 89 y 90. En términos generales, muestran una intensa banda en la región de 400 – 470 nm; además de dos bandas de mucho menor intensidad en la región de 500 – 670 nm. Este patrón espectral es característico de las porfirinas metaladas, en donde la banda Soret, de mayor intensidad, se ha atribuido a la transición $S_0 \rightarrow S_2$; en tanto que las bandas de menor intensidad se han asignado a transiciones $S_0 \rightarrow S_1$, y se les conoce como bandas Q. En la Tabla 21 se presentan los valores de λ_{max} para cada una de las bandas de absorción observadas en los espectros UV-vis de las diferentes porfirinas.

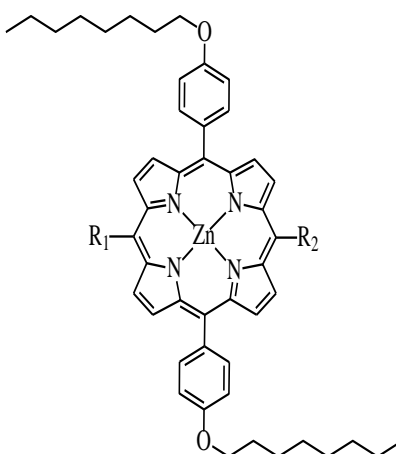
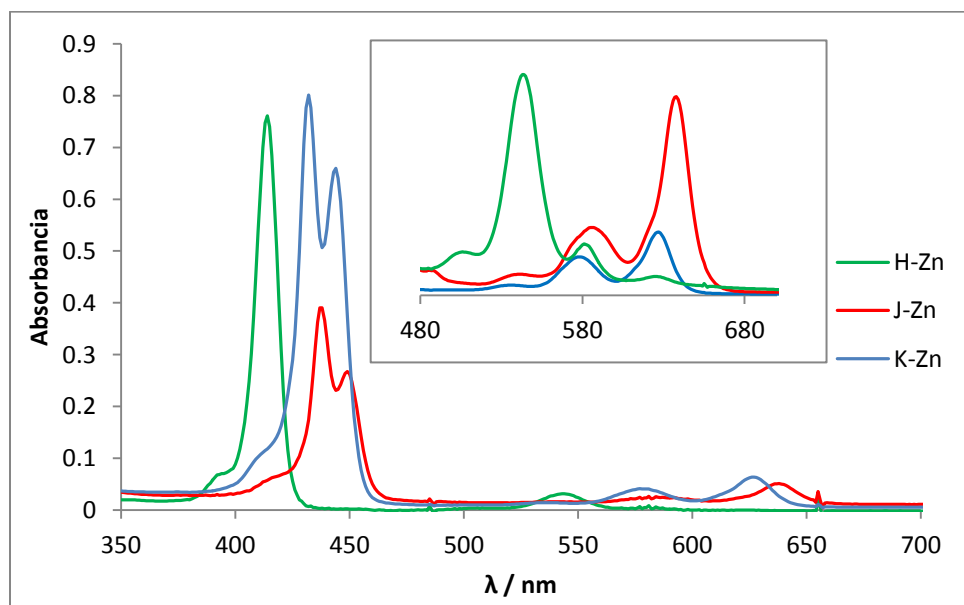


Tabla 21. Resultados obtenidos de los espectros UV-Visible para cada porfirina.

R ₁	R ₂	Porfirina.	λ _{Soret} / nm	λ _Q / nm
—H	—H	H-Zn	414	504, 544, 581.
—≡—Si(Me) ₃	—≡—Si(Me) ₃	J-Zn	438 y 449	541 ^a , 581, 638.
—≡—H	—≡—H	K-Zn	432 y 444	536 ^a , 578, 627.
—Br	—≡—Czol	N-Zn(czol)	450	584 y 639.
—Br	—≡—Pir	N-Zn(pir)	457	581 y 646.
—≡—Czol	—≡—Czol	F-Zn(czol)	459	623 y 668.
—≡—Pir	—≡—Pir	F-Zn(pir)	469	594 y 683.

^a Banda atribuida a una transición por acoplamiento vibrónico^{28,30}.

Fig. 89. Comparación entre los espectros UV-Visible de las porfirinas **H-Zn**, **J-Zn** y **K-Zn**.

Es importante notar que la banda Soret de las porfirinas **J-Zn** y **K-Zn** consta de dos bandas con longitudes de onda muy cercanas. Este patrón espectral se ha atribuido a la presencia de los grupos etinilo, cilíndricamente simétricos, que causan el rompimiento de la degeneración de los orbitales LUMO. Esto provoca que las dos bandas Soret tengan diferente fuerza de oscilador²⁸, que es una medida de la intensidad de la transición; la de menor λ tiene mayor área que la otra de mayor λ , por lo que la fuerza de cada transición de dipolo sobre los ejes X y Y es desigual. La extensión de la conjugación debida a la adición del grupo trimetilsililetinilo hace más fuerte el dipolo de transición sobre el eje X que el existente en el eje Y. Esta diferencia de fuerza en las bandas confirma que los electrones π del grupo trimetilsililetinilo están comunicados con la nube electrónica de la porfirina.

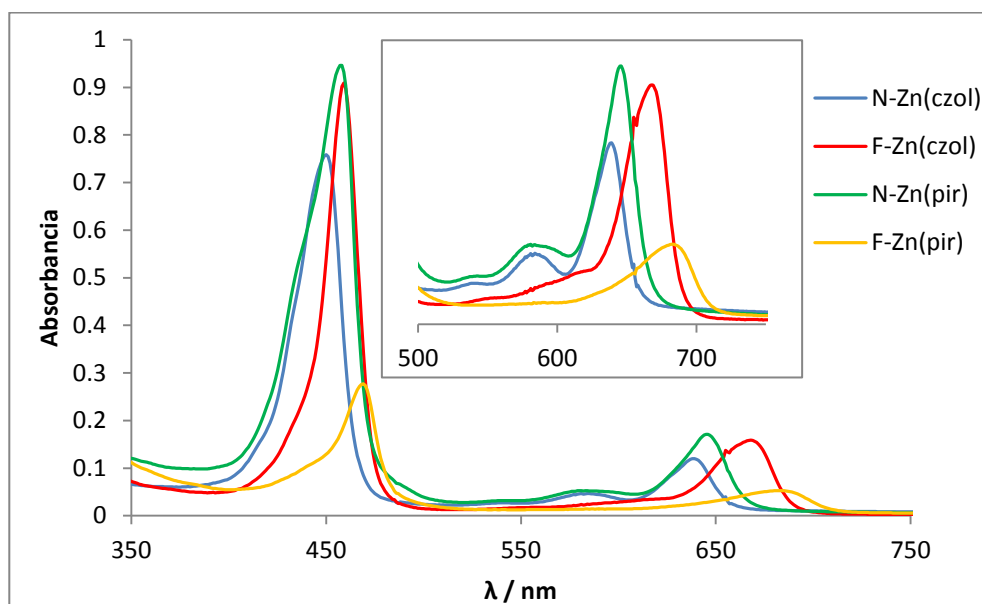


Fig. 90. Comparación entre los espectros UV-Visible de las 4 porfirinas con sustituyentes ariletinilo.

En la región de las bandas Q de este tipo de porfirina con conjugación extendida, se observa 2 bandas, una con mayor área que la otra que confirma la desigualdad las 2 transiciones de dipolo. Existe otra pequeña banda situada a mayor energía que las 2 bandas Q y se ha explicado como debida a una transición por acoplamiento vibrónico^{25,28}.

Cabe destacar que las porfirinas que contienen entidades de pireno y carbazol unidas al etino no presentan el desdoblamiento de la banda Soret (Fig. 90). Este comportamiento sugiere que la fuerza de la transición de dipolo en el eje x es mucho mayor que la ocurrida en el eje y , esto debido a la estabilización que ejerce el grupo aromático sobre el triple enlace, por lo que la banda B_y queda suprimida³⁰.

Con respecto a las bandas Q de la porfirina **H-Zn**, en la Figs. 50 y 89 se observa que no presenta el patrón característico de porfirinas metaladas (dos bandas Q). Por el contrario, se observan 3 bandas Q, siendo la banda II de mucho mayor intensidad que las otras dos. Una posible explicación es que la sustitución asimétrica de la porfirina, con dos grupos arilo en las posiciones 10- y 20-, y dos hidrógenos en las posiciones 5- y 15- provoca diferente simetría a la de porfirinas metaladas sin sustituyentes en las posiciones *meso*-, o *meso*-tetraarilporfirinas simétrica. En la porfirina **H-Zn**, el patrón de sustitución tipo *trans*- A_2B_2 provoca la presencia de dos ejes de simetría, tal como ocurre en las porfirinas base libre. El espectro de {5,15-bis-fenil]-porfirinato} zinc (II) presenta el mismo patrón espectral que el observado en la porfirina **H-Zn**⁶⁷.

La sustitución con los grupos etinil y TMS-etinil en las porfirinas **K-Zn** y **J-Zn** provoca un pronunciado efecto batocrómico en todas las bandas de absorción con respecto a la porfirina **H-Zn**, este desplazamiento indica que hay un aumento en el grado de conjugación de la porfirina. En este sentido, el mayor desplazamiento batocrómico observado por *mono*- y *di*-sustitución de entidades de pireno y carbazol se explica debido al incremento en la extensión del sistema π -conjugado, mostrando que hay una eficiente comunicación electrónica entre el anillo de porfirina y las entidades de pireno y carbazol.

6. CONCLUSIONES.

En este trabajo se lograron sintetizar dos nuevas porfirinas: {5,15-bis[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) **F-Zn(czol)** y {5,15-bis[2-(1-pirenil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) **F-Zn(pir)**. Adicionalmente, se aislaron también las correspondientes porfirinas monosustituidas: {5-bromo-15-[2-(3-carbazil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) **N-Zn(czol)** y {5-bromo-15-[2-(1-pirenil)etnil]-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) **N-Zn(pir)**, que son también nuevos compuestos.

Primero se evaluaron dos rutas para la síntesis de las porfirinas **F-Zn(czol)** y **F-Zn(pir)**. En la primera ruta, el acoplamiento 2 + 2 de MacDonald entre el pirenil-propinal o carbazil-propinal con el *meso*-(octiloxi)-fenil-dipirrometano **E** resultó en una compleja mezcla de varios productos, y no se lograron obtener las porfirinas deseadas. Esto se atribuyó en primer lugar a que el carbazil-propinal **C-czol** y el pirenil-propinal **C-pir** (el primero en mayor medida que el segundo) son muy inestables en las condiciones ambientales y se descomponen fácilmente durante el proceso de purificación; y segundo lugar a que el *meso*-(octiloxi)-fenil-dipirrometano **E** no pudo obtenerse 100% puro y también es inestable.

En la segunda ruta se realizó el acoplamiento 2 + 2 de MacDonald entre el 4-(octiloxi)-benzaldehído **D** y el 2,2'-dipirrometano **G** para obtener la 5,15-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirina **H**, la cual se obtuvo exitosamente en 10.1% de rendimiento. En este caso, tanto el octiloxi-benzaldehído como el dipirrometano fueron mucho más estables y se lograron obtener de forma pura, por lo que el bajo rendimiento de la reacción se atribuyó a las reacciones de acidólisis que tienen lugar en las condiciones de reacción.

A partir de la porfirina **H** se intentaron dos alternativas de acoplamiento de Sonogashira con las entidades de pireno y carbazol: a) entre la dietnilporfirina y el correspondiente yodo-arilo y b) entre la dibromoporfirina y el correspondiente etinilarilo.

Se realizaron con éxito las reacciones de metalación y bromación de la porfirina **H** para obtener la {5,15-dibromo-10,20-bis[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} zinc (II) **I-Zn**. La etinilación de la porfirina **I-Zn** se logró mediante un acoplamiento de Sonogashira con etiniltrimetilsilano, seguido de desililación con K_2CO_3 .

No se logró obtener el producto de acoplamiento entre la dietinilporfirina y el yodo-carbazol o el yodo-pireno. En ambos casos ocurrió probablemente el homoacoplamiento de la dietinilporfirina **K-Zn**. El homoacoplamiento de alquinos es consecuencia de la presencia del CuI que se usa como co-catalizador en la reacción de Sonogashira.

Finalmente, se logró el acoplamiento de Sonogashira entre la porfirina dibromada **I-Zn** y el 3-etinil-carbazol y 1-etinil-pireno. La purificación de la porfirina de pireno **F-Zn(pir)** fue complicada debido a que un subproducto, presumiblemente resultado del homoacoplamiento del etinil-pireno, tenía la misma polaridad que la porfirina de interés en todos los eluyentes probados.

El análisis de los espectros RMN- 1H 1D y 2D (COSY y NOESY) de las porfirinas **F-Zn(czol)** y **N-Zn(czol)** permitió demostrar que la presencia de únicamente dos tipos de hidrógenos pirrólicos, H_β , confirma que la porfirina **F-Zn(czol)** aislada tiene la configuración *trans*-.

Los espectros UV-vis de las porfirinas **F-Zn(czol)**, **F-Zn(pir)**, **N-Zn(czol)** y **N-Zn(pir)** muestran el patrón espectral característico de las porfirinas metaladas. Comparando el desplazamiento de las bandas de absorción con el de la porfirina no sustituida en las posiciones 5,15-, porfirina **H-Zn**, se observa un desplazamiento batocrómico de todas las bandas de absorción, lo que demuestra que hay una eficiente comunicación electrónica entre la porfirina y la entidad aromática de pireno o carbazol.

7. PERSPECTIVAS.

Optimizar las condiciones experimentales para el acoplamiento de Sonogashira con el propósito de incrementar el rendimiento obtenido entre el **I-Zn** y las unidades de etinil-pireno y etinil-carbazol.

Obtener los espectros en dos dimensiones (COSY y NOESY principalmente) del 1-yodo-pireno (**A-pir**) y 1-etinil-pireno (**M-pir**) que permitan identificar las señales de los hidrógenos en los compuestos.

Preparar la {5,15-bis-[2-(1-pirenil)etinil]-10,20-bis-[4-(octiloxi)-fenil]-porfirinato} de zinc (II) en suficiente cantidad para su completa caracterización por RMN-1H, RMN-¹³C, IR y masas.

Obtener ambas porfirinas, **F-Zn(pir)** y **F-Zn(czol)** en cantidad suficiente para la preparación de compositos con nanomateriales de carbono, i.e. nanotubos de carbono o grafeno; con el propósito de crear sistemas con propiedades de transferencia de carga fotoinducida.

Intentar la polimerización electroquímica de las porfirinas **N-Zn(pir)**, **N-Zn(czol)**, **F-Zn(pir)** y **F-Zn(czol)** con el propósito de obtener polímeros de porfirina altamente conjugados con posible aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

8. REFERENCIAS.

1. Milgrom LR, *The Colours of Life — an Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*. Oxford University Press; 1997:249. doi:10.1016/S0968-0004(97)82531-5.
2. Smith KM, Cavaleiro JAS. Porphyrin Synthesis. *Rev Port Quím*. 1989;31:29-41.
3. Callot HJ, Ocampo R. Geochemistry of Porphyrin. En: Kadish KM., Smith KM, Guilard R, eds. *The Porphyrin Handbook. Vol. 1. Synthesis and Organic Chemistry*. San Diego: Academic Press; 1999:350-392.
4. Medforth CJ. NMR Spectroscopy of Diamagnetic Porphyrins. En: Kadish KM, Smith KM, Guilard R, eds. *The Porphyrin Handbook. Vol. 5. NMR and EPR*. San Diego: Academic Press; 1999:1-74.
5. Moss, GP. Nomenclature of Tetrapyrroles. Recommendations 1986 IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature (JCBN). *European journal of biochemistry / FEBS*. 1988; 178 (2): 277-328.
6. Smith KM. Strategies for the Synthesis of Octaalkylporphyrin. En: Kadish KM, Smith KM, Guilard R, eds. *The Porphyrin Handbook. Vol. 1. Synthesis and Organic Chemistry*. San Diego: Academic Press; 1999:1-40.
7. Kim JB, Adler AD, Longo FR. Synthesis of Porphyrins from Monopyrroles. En: Dolphin D, ed. *The Porphyrins. Structure and Synthesis Part A*. EU: Academic Press; 1978:85-99.
8. Lindsey JS. Synthesis of *meso*-Substituted Porphyrins. En: Kadish KM, Smith KM, Guilard R, eds. *The Porphyrin Handbook. Vol. 1. Synthesis and Organic Chemistry*. San Diego: Academic Press; 1999:46-112.
9. Paine III JB. Synthesis of Pyrroles and of Porphyrins via Single-Step Coupling of Dipyrrolic Intermediates. En: Dolphin D, ed. *The Porphyrins. Structure and Synthesis Part A*. EUA: Academic Press; 1978:101-231.

10. Lindsey JS. Synthetic Routes to *meso*-Patterned Porphyrins. *Acc Chem Res* 2009;43(2):300-311.
11. Geier III GR, Lindsey JS. Investigation of Porphyrin-Forming Reactions. Part 1. Pyrrole + Aldehyde Oligomerization in Two-Step, One-Flask Syntheses of *meso*-Substituted Porphyrins. *J Chem Soc Perkin Trans-2*. 2001:677-686. doi:10.1039/b009088n.
12. Geier III GR, Lindsey JS. Investigation of Porphyrin-Forming Reactions. Part 2. Examination of the Reaction Course in Two-Step, One-Flask Syntheses of *meso*-Substituted Porphyrins. *J Chem Soc Perkin Trans-2*. 2001:687-700. doi:10.1039/b009092l.
13. Lee CH, Lindsey JS. One-flask Synthesis of *meso*-Substituted Dipyrromethanes and their Application in the Synthesis of *trans*-Substituted Porphyrin Building Blocks. *Tetrahedron*. 1994;50:11427-11440.
14. Arsenault GP, Bullock E, MacDonald SF. Pyrromethanes and Porphyrins Therefrom. *J Am Chem Soc*. 1960;82:4384-4389.
15. Chumakov DE, Khoroshutin AV, Anisimov AV, Kobrakov KI. Bromination of Porphyrins (Review). *Chem Heterocycl Compd*. 2009;45(3):259-283.
16. Morrison RT, Boyd RN. *Química Orgánica Quinta Edición*. Pearson Educación; 1998:1474.
17. Vicent HMDG. Reactivity and Functionalization of β -Substituted Porphyrins and Chlorins. En: Kadish KM, Smith KM, Guillard R, eds. *The Porphyrin Handbook. Vol. 1. Synthesis and Organic Chemistry*. San Diego: Academic Press; 1999:150-193.
18. Fuhrhop JH. Irreversible Reactions on the Porphyrin Periphery (Excluding Oxidations, Reductions, and Photochemical Reactions). *Porphyrins Struct Synth Part A*. 1978:131-156.

19. Zabardasti A. Molecular Interactions of Some Free Base Porphyrins with Σ - and π -Acceptor Molecules; *Molecular Interactions*. 2012:49-78.
20. Neya S, Quan J, Hoshino T, Hata M, Funasaki N. Convenient Synthesis of Porphine from β -tetra(tert-butyl)porphyrin. *Tetrahedron Lett*. 2004;45:8629-8630. doi:10.1016/j.tetlet.2004.09.154.
21. Solov'ev KN, Mashenkov VA, Gradyushko AT, Turkova AE, Lezina VP. High Resolution NMR Spectra of Porphin and of Porphin Derivatives. *Zhurnal Prikladnoi Spektrosk*. 1973;13(2):1106-1111.
22. Giovannetti R. The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins. *Macro To Nano Spectrosc*. 2012:87-109. doi:10.5772/38797.
23. Bajema L, Gouterman M, Meyer B. Spectra of Porphyrins. *J Mol Spectrosc*. 1961;6:138-163. doi:10.1016/0022-2852(68)90032-5.
24. Anderson HL. Building Molecular Wires from the Colours of Life: Conjugated Porphyrin Oligomers. *Chem Commun*. 1999:2323-2330. doi:10.1039/a904209a.
25. Requena Rodríguez A, Zuñiga Román J. *Espectroscopía*. (Educación P, ed.). Madrid; 2004:752.
26. Anderson HL. Conjugated Porphyrin Ladders. *Inorg Chem*. 1994;33:972-981. doi:10.1021/ic00083a022.
27. Reainthippayasakul W, Paosawatyanong B, Bhanthumnavin W. Synthesis and Binding Properties of Arylethyne-Linked Porphyrin-Zinc Complexes for Organic Electronics Applications. *J Nanosci Nanotechnol*. 2013;13(5):3617-3621. doi:DOI 10.1166/jnn.2013.7251.
28. S. V, Lin Y, DiMugno SG, Therien MJ. Highly Conjugated, Acetylenyl Bridged Porphyrins: New Models for Light-Harvesting Antenna Systems. *Science*. 1994;264(1989):1105-1111. doi:10.1126/science.8178169.

29. Goldberg PK, Pundsack TJ, Splan KE. Photophysical Investigation of Neutral and Diprotonated Free-Base Bis(arylethynyl)porphyrins. *J Phys Chem A*. 2011;115:10452-10460. doi:10.1021/jp205309f.
30. LeCours SM, DiMugno SG, Therien MJ. Exceptional Electronic Modulation of Porphyrins through *meso*-Arylethynyl Groups. Electronic Spectroscopy, Electronic Structure, and Electrochemistry of [5,15-Bis[(aryl)ethynyl]-10,20-diphenylporphinato]zinc(II) Complexes. X-ray Crystal Structures of [5,. *J Am Chem Soc*. 1996;118(d):11854-11864. doi:10.1021/ja962403y.
31. Cao H, Zhao H-B, Zhou F-H, Liu J-P, Liu Y-L. Crystal Structure of *meso*-tetrakis[4-(pentyloxy)phenyl]porphyrin. *J Chem Crystallogr*. 2008;39(1):51-54.
32. Wilson GS, Anderson HL. Direct Routes to 5,15-Diaryl-10,20-Diethynyl Porphyrins from Pyrrole. *Synlett*. 1996;11:1039-1040.
33. Nowak-Król A, Koszarna B, Yoo SY, Chromiński, J, Węclawski, MK, Lee, CH, Gryko, DT. Synthesis of *trans*-A₂B₂-Porphyrins Bearing Phenylethynyl Substituents. *J Org Chem*. 2011;76:2627-2634. doi:10.1021/jo1025578.
34. Plater MJ, Aiken S, Bourhill G. Metallated Porphyrins Containing Lead(II), Copper(II) or Zinc(II). *Tetrahedron*. 2002;58:2415-2422. doi:10.1016/S0040-4020(02)00110-2.
35. Spangler CW, Starkey J, Rebane A, Drobizhev M, Meng F, Gong A. Synthesis, Characterization and Two-Photon PDT Efficacy Studies of Triads Incorporating Tumor Targeting and Imaging Components. *Proceedings of SPIE (Society of Photographic Instrumentation Engineers)*. 2008;6845:68450S - 68450S - 10. doi:10.1117/12.763472.
36. Chinchilla R, Nájera C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry. *Chem Rev*. 2007;107:874-922. doi:10.1021/cr050992x.

37. Oda K, Akita M, Hiroto S, Shinokubo H. Silylethynyl Substituents as Porphyrin Protecting Groups for Solubilization and Selectivity Control. *Org Lett*. 2014;(entry 5):11-14.
38. Ryan A, Gehrold A, Perusitti R, et al. Porphyrin Dimers and Arrays. *Eur J Org Chem*. 2011:5817-5844. doi:10.1002/ejoc.201100642.
39. Jiblaoui A, Baudequin C, Chaleix V, Ducourthial G. An Easy One-Pot Desilylation/Copper-Free Sonogashira Cross-Coupling Reaction Assisted by tetra-Butylammonium Fluoride (TBAF): Synthesis of Highly π -Conjugated Porphyrins. *Tetrahedron*. 2013;69:5098-5103. doi:10.1016/j.tet.2013.04.092.
40. CooperToons Department of Education. The Problem with Pyrene. CooperToons. 2013. Disponible en: <http://www.coopertoons.com/education/pyreneandhuckelsrule/pyreneandhuckelsrule.html>. 1 de marzo de 2015.
41. Figueira-Duarte TM, Müllen K. Pyrene-Based Materials for Organic Electronics. *Chem Rev*. 2011;111:7260-7314. doi:10.1021/cr100428a.
42. Morin J-F, Leclerc M, Adès D, Siove A. Polycarbazoles: 25 Years of Progress. *Macromol Rapid Commun*. 2005;26:761-778. doi:10.1002/marc.200500096.
43. Dyatkin A. Novel 3, 9-Linked Oligocarbazole-Based Hosts Containing DBT and DBF Fragments, Separated by Aromatic Spacers. U.S. Pat. Appl. Publ. (2012) 2012.
44. Kanai M, Hirano T, Azumaya I, Okamoto I, Kagechika H, Tanatani A. Solvent-Dependent Conformational and Fluorescence Change of an N-Phenylbenzohydroxamic Acid Derivative Bearing Two Pyrene Moieties. *Tetrahedron*. 2012;68(13):2778-2783. doi:10.1016/j.tet.2012.02.012.
45. Zhegalova NG, Popik V V. Wolff Rearrangement of β -Alkynyl- α -Diazo- β -Ketoesters: Light-Induced Acetylene-Allene Isomerization and its Use for

- Activation of Eneidyne. *J Phys Org Chem*. 2011;24(March):969-975. doi:10.1002/poc.1875.
46. Bak B, Hillebert A. Cyanogen Iodide. *Org Synth*. 1963;4:207. doi:10.1016/S0040-4039(00)60948-6.
47. Radner F. Iodine Cyanide Promoted Iodination of Aromatic Compounds. Synthesis of 1-Iodopyrene. *Acta Chem Scand*. 1989;43:481-484.
48. Xiang N, Liu Y, Zhou W, et al. Synthesis and Characterization of Porphyrin-Terthiophene and Oligothiophene π -Conjugated Copolymers for Polymer Solar Cells. *Eur Polym J*. 2010;46(5):1084-1092. doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.01.015.
49. Zhao H, Wang B, Liao J, Wang H, Tan G. Synthesis, Spectral, Electrochemical Properties, and Photovoltaic Performance of Structurally Constrained BODIPY Dyes with 4,4-Dimethyltriphenylamine at the 2,6-Positions. *Tetrahedron Lett*. 2013;54(45):6019-6022. doi:10.1016/j.tetlet.2013.08.088.
50. Faugeras PA, Boëns B, Elchinger PH, Vergnaud J, Teste K, Zerrouki R. Synthesis of *meso*-Substituted Dipyrromethanes Using Iodine-Catalysis. *Tetrahedron Lett*. 2010;51(35):4630-4632. doi:10.1016/j.tetlet.2010.06.122.
51. Geier III GR, Littler BJ, Lindsey JS. Investigation of porphyrin-forming reactions. Part 3. The Origin of Scrambling in Dipyrromethane + Aldehyde Condensations Yielding *trans*-A₂B₂-tetraarylporphyrins. *J Chem Soc Perkin Trans-2*. 2001:701-711. doi:10.1039/b009098k.
52. Laha JK, Dhanalekshmi S, Taniguchi M, Ambroise A, Lindsey JS. A Scalable Synthesis of *meso*-Substituted Dipyrromethanes. *Org Process Res Dev*. 2003;7(6):799-812. doi:10.1021/op034083q.
53. Plater MJ, Bourhill G. A New Synthetic Route to Donor-Acceptor Porphyrins. *Tetrahedron*. 2002;58:2405-2413.

54. Rivera E, Belletête M, Xia Zhu X, Durocher G, Giasson R. Novel Polyacetylenes Containing Pendant 1-Pyrenyl Groups: Synthesis, Characterization, and Thermal and Optical Properties. *Polymer (Guildf)*. 2002;43:5059-5068. doi:10.1016/S0032-3861(02)00352-X.
55. Choi S, Chae SH, Hoang MH, et al. An Unsymmetrically π -Extended Porphyrin-Based Single-Crystal Field-Effect Transistor and its Anisotropic Carrier-Transport Behavior. *Chem - A Eur J*. 2013;19:2247-2251. doi:10.1002/chem.201202894.
56. Tanaka S, Shirakawa M, Kaneko K, Takeuchi M, Shinkai S. Porphyrin-Based Organogels: Control of the Aggregation Mode by a Pyridine-Carboxylic Acid Interaction. *Langmuir*. 2005;21:2163-2172. doi:10.1021/la047070u.
57. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), . SDBS-1H NMR C₁₂H₈BrN 3-bromo-carbazole. Spectral Database for. 14 de mayo de 2013. Disponible en: http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi. 20 de enero 2015.
58. Bonesi SM, Ponce M a, Erra-Balsells R. A Study of Substituent Effect on 1-H and 13-C NMR Spectra of N- and C-Substituted Carbazoles. *J Heterocycl Chem*. 2004;41(2):161-171.
59. Arbiser J. Carbazole Formulations for the Treatment of Psoriasis and Angiogenesis. 2006:15.
60. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), . SDBS-1H NMR SDBS No. 11784HSP-42-709 C₁₆ H₉ Br 1-bromopyrene. Spectral Database for. 14 de mayo de 2013. Disponible en: http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi. 20 de enero 2015.
61. Huo C, Chambron J-C, Meyer M. Dual Emission of a Bis(pyrene)-Functionalized, Perbenzylated β -Cyclodextrin. *New J Chem*. 2008;32:1536. doi:10.1039/b803144d.

62. Auger A, Muller AJ, Swarts JC. Remarkable Isolation, Structural Characterisation and Electrochemistry of Unexpected Scrambling Analogues of 5-Ferrocenyl-10,20-Diphenylporphyrin. *Dalton Trans.* 2007;(33):3623-3633. doi:10.1039/b706840a.
63. Littler BJ, Ciringh Y, Lindsey JS. Investigation of Conditions Giving Minimal Scrambling in the Synthesis of Transporphyrins from Dipyrromethanes and Aldehydes. *J Org Chem.* 1999.
64. Wagner RW, Johnson TE, Li F, Lindsey JS. Synthesis of Ethyne-Linked or Butadiyne-Linked Porphyrin Arrays Using Mild, Copper-Free, Pd-Mediated Coupling Reactions. *J Org Chem.* 1995;60:5266-5273. doi:10.1021/jo00121a052.
65. Wagner RW, Johnson TE, Lindsey JS. Soluble Synthetic Multiporphyrin Arrays. 1. Modular Design and Synthesis. *J Am Chem Soc.* 1996;118(96):11166-11180. doi:10.1021/ja961611n.
66. Wagner RW, Ciringh Y, Clausen C, Lindsey JS. Investigation and Refinement of Palladium-Coupling Conditions for the Synthesis of Diarylethyne-Linked Multiporphyrin Arrays. *Chem Mater.* 1999;11(8):2974-2983. doi:10.1021/cm9903529.
67. Lin C-Y, Chuang L-C, Lin Y-C, Lin C-L. Preparation, Electrochemical and Spectral Properties of N-Methyl-Pyridylethynyl Nickel Porphyrins. *Dalton Trans.* 2004:4006-4009. doi:10.1039/b414536d.

ANEXO.

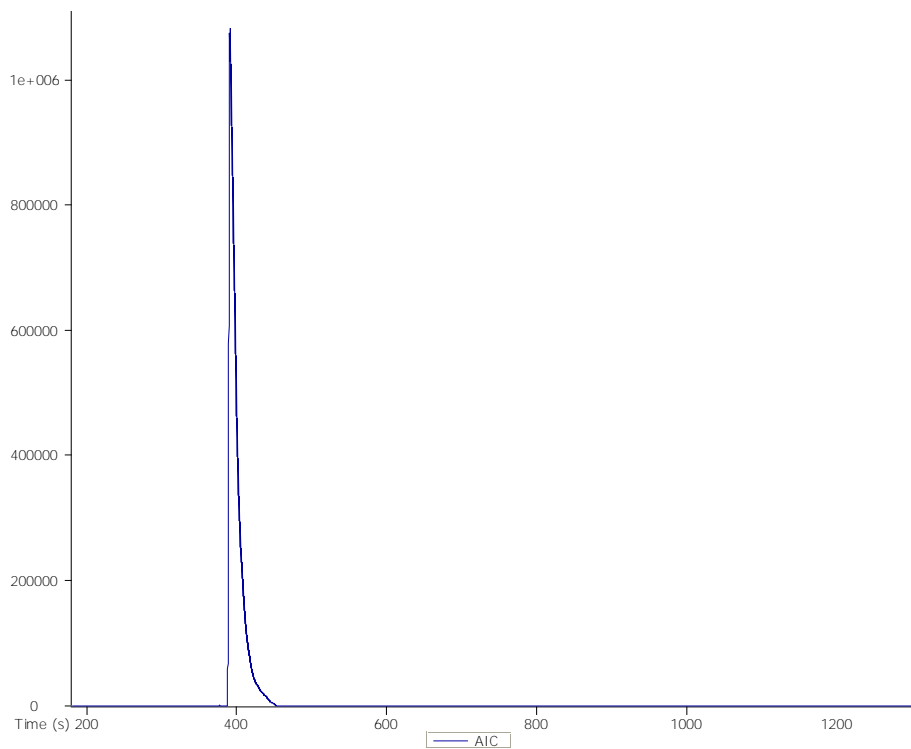


Fig. A1. Cromatograma de la muestra de 3-yodo-carbazol.

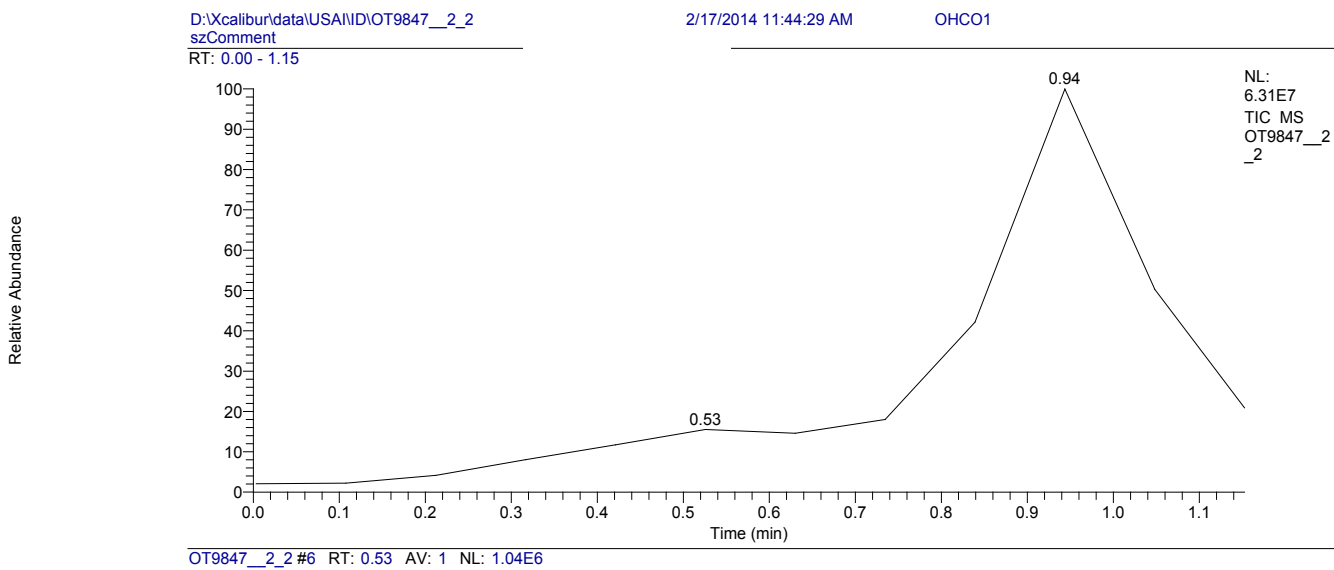


Fig. A2. Cromatograma de la muestra de 3-(3-carbazil)-2-propinol.

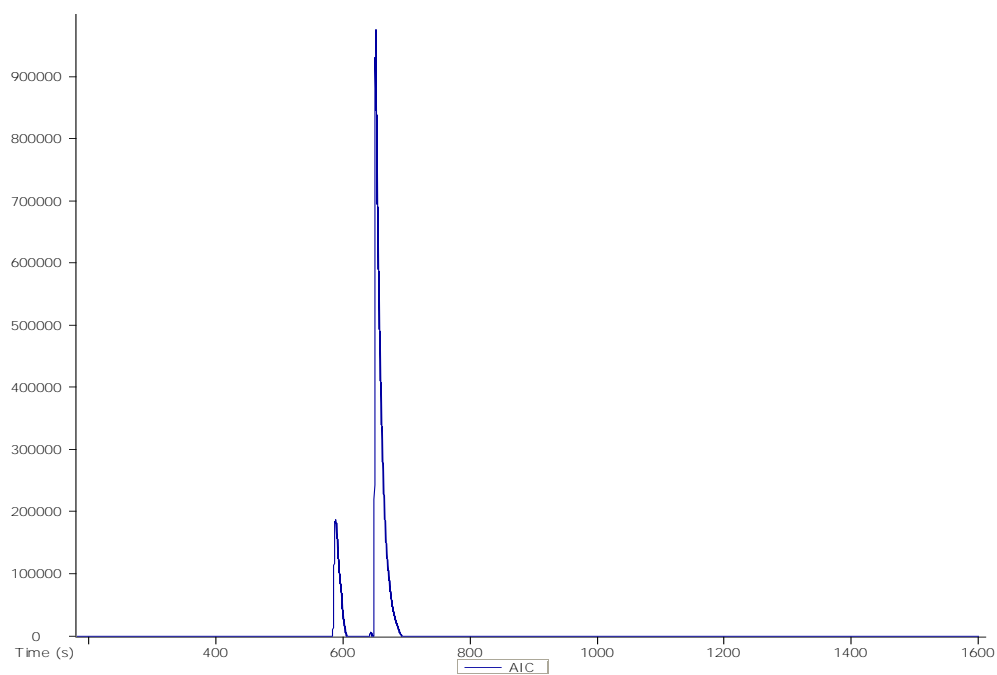


Fig. A3. Cromatograma de la muestra obtenida a partir del crudo de la reacción de 1-yodo-pireno.

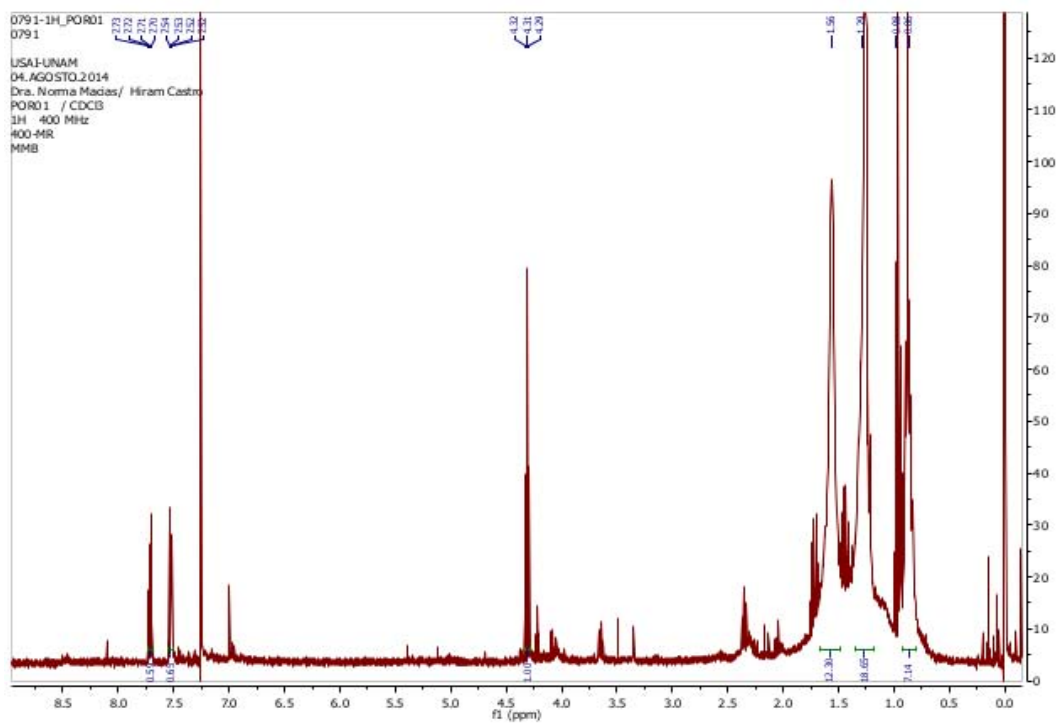


Fig. A4. Espectro de RMN- ^1H del producto color rosa.

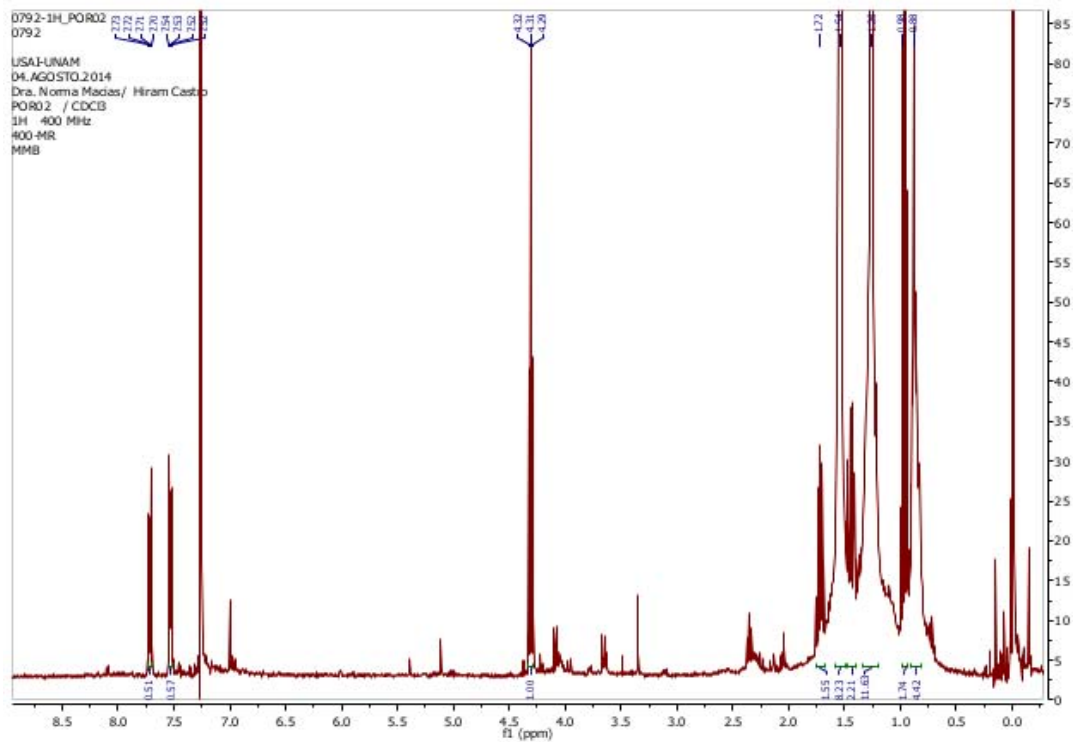
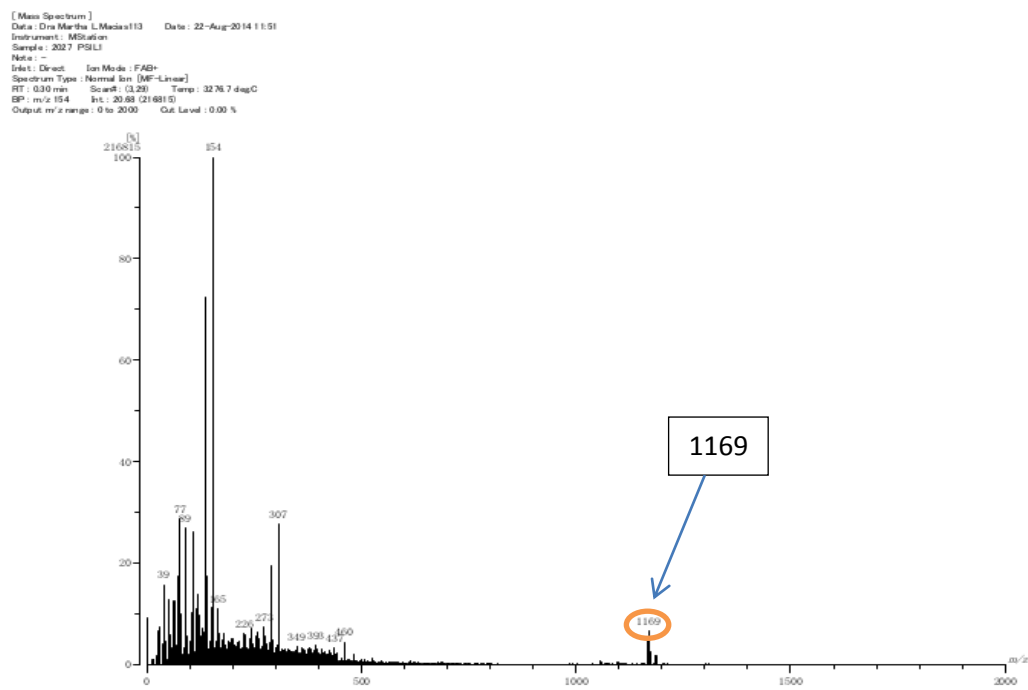
Fig. A5. Espectro de RMN-¹H del producto color verde.

Fig. A6. Espectro de masas de la porfirina 1-J.

8. REFERENCIAS

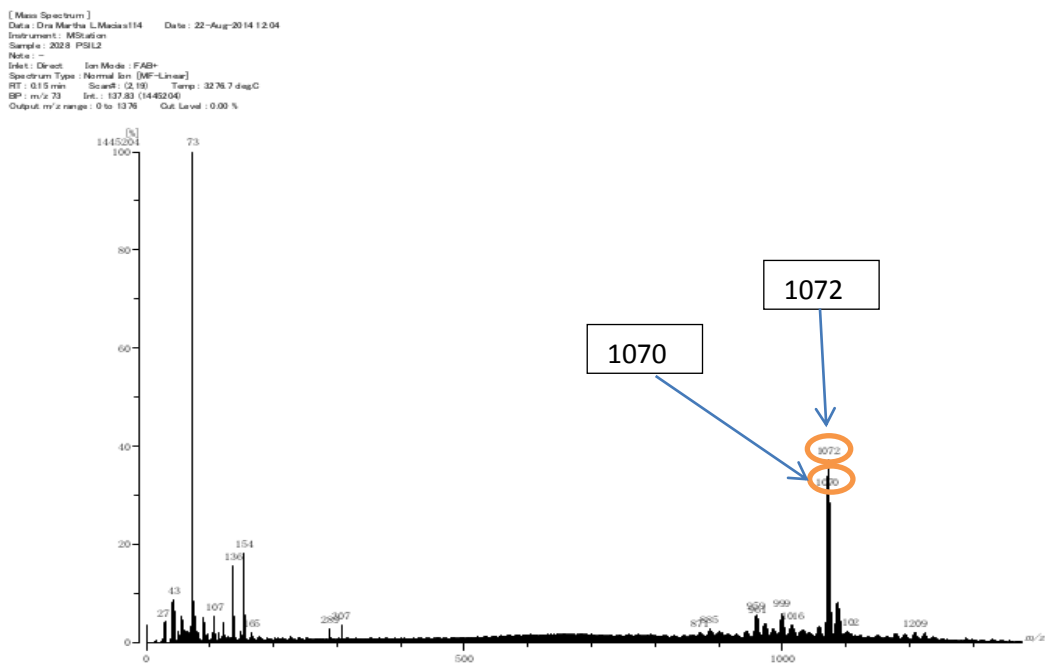


Fig. A7. Espectro de masas de la porfirina 2-J.

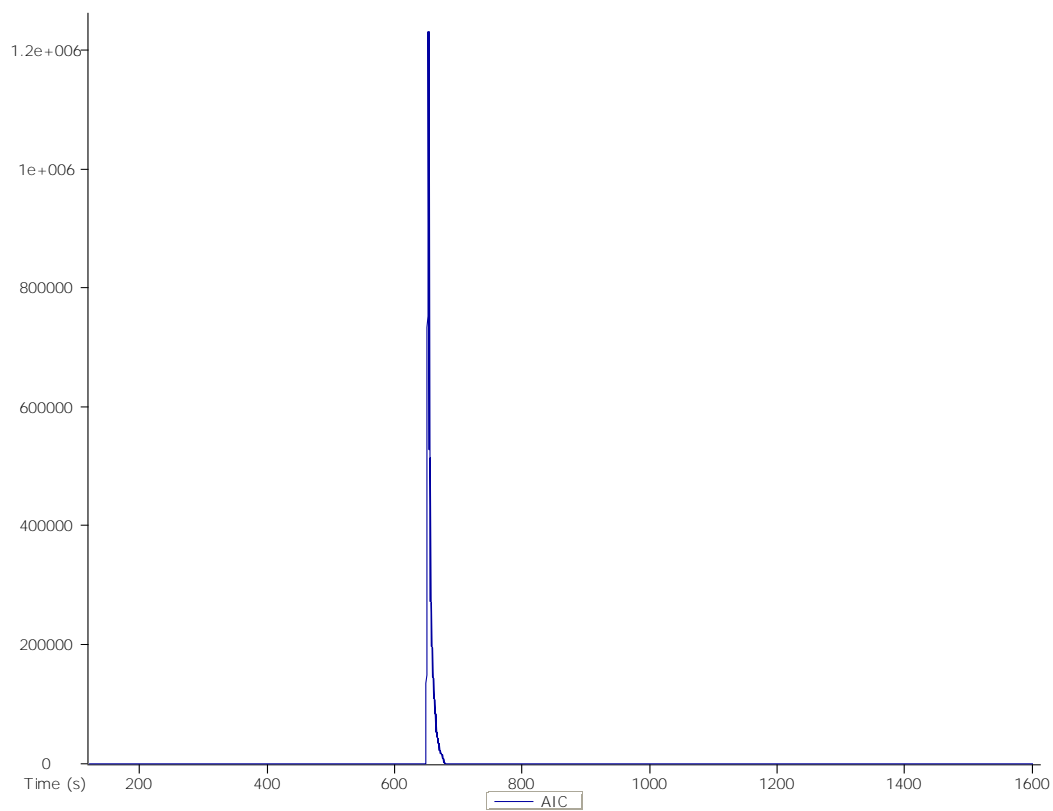


Fig. A8. Cromatograma de la muestra de 1-[2-(trimetilsilil)etini]-pireno.

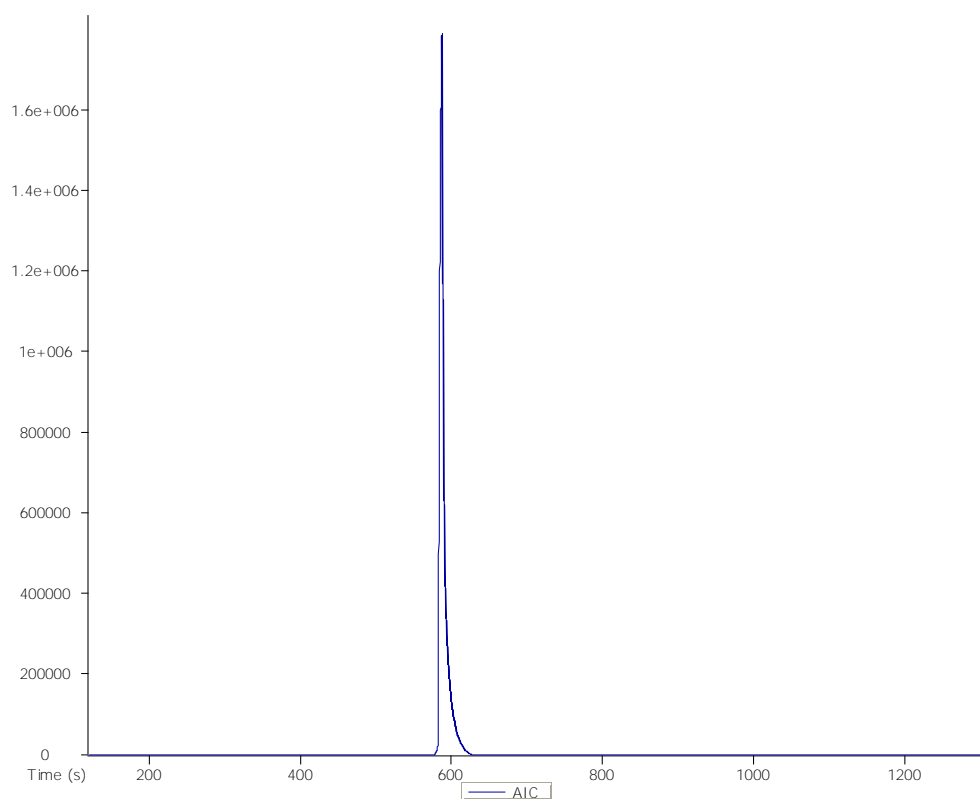


Fig. A9. Cromatograma de la muestra de 1-etinil-pireno.