



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN**

**SÍNTESIS DE SISTEMAS MULTIPORFIRINICOS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EN TÍTULO DE:**

**QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**CECILIA YAÑEZ PUGA**

**ASESOR: Dr. MARCOS MARTÍNEZ GARCÍA**

**CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO. 2016**

**CAMPO 1**



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.

**EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL EDIFICIO “C”, LABORATORIO 6 DEL INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO BAJO LA DIRECCIÓN DEL Dr. MARCOS MARTÍNEZ GARCÍA.**

## **DEDICATORIA**

A mis padres y hermanos quienes siempre me apoyaron en todo momento antes y durante este proceso.

## **AGRADECIMIENTOS**

### **Al Proyecto DGAPA IN107814**

Al Instituto de Química por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo, así como también al personal técnico:

- M. en C. Elizabeth Huerta Salazar
- Q. María de los Ángeles Peña González
- Q. F. B. María del Rocío Patiño Maya
- Q. Eréndira García Ríos
- I. Q. Luis Velasco Ibarra
- M. en C. Héctor Ríos Olivares

Al honorable jurado por sus valiosos comentarios en la revisión de esta tesis.

- Dr. René Miranda Ruvalcaba
- Dr. José Guillermo Penieres Carrillo
- Dr. Enrique Ramón Ángeles Anguiano
- Dr. Gabriel Arturo Arroyo Razo
- Dr. Marcos Martínez García

Pero sobre todo al Dr. Marcos Martínez García, quien a pesar de todas las adversidades jamás dejó de apoyarme, gracias por su infinita paciencia para poder hacer esto realidad, para usted mi admiración y respeto.

## ABREVIATURAS

RMN <sup>13</sup> C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno 1
IR	Espectrofotometría de absorción infrarroja
UV-VIS	Espectroscopia de Ultravioleta-Visible
Ext.	Carbono o hidrógeno externo
Int.	Carbono o hidrógeno interno
Ar.	Carbono o hidrógeno aromático
Sust.	Carbono o hidrógeno sustituido
DMF	Dimetilformamida
MALDI-TOF	MicromassTofspectra
Bn	Bencilo
Nm	Nanómetro
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado
LUMO	Orbital molecular más bajo vacío
eV	Electrón volt
BuBr	Bromuro de butilo
AcOH	Ácido acético
TFA	Ácido trifluoro acético
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de sodio
Bu <sub>3</sub> N	Tributilamina
EtOH	Etanol
BuOH	Butanol
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Tetrakis-(trifenilfosfina)paladio (II)
Et <sub>3</sub> N	Trietilamina
HCl	Ácido clorhídrico
KOH	Hidróxido de potasio
G1	Generación 1
G2	Generación 2
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta eficacia
Hz	Hertz
Bn	Benceno
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
%ar	Porcentaje de abundancia relativa

# ÍNDICE

<b>1. Introducción.....</b>	<b>8</b>
<b>2. Antecedentes.....</b>	<b>9</b>
2.1.1. Sistemas porfirínicos.....	9
2.2. Síntesis de porfirinas .....	13
2.2.1. Síntesis de pirroles.....	13
2.2.2. Síntesis de dipirrometanos.....	15
2.2.3. Síntesis de porfirinas.....	19
2.2.4. Dendrímeros porfirínicos.....	28
2.2.5. Sistemas multiporfirínicos.....	30
2.3. Aplicaciones.....	33
<b>3. Objetivos.....</b>	<b>39</b>
3.1. Objetivo general.....	39
3.2. Objetivos particulares.....	39
<b>4. Especificaciones técnicas.....</b>	<b>40</b>
4.1. Equipo utilizado.....	40
4.2. Reactivos y disolventes.....	41
<b>5. Desarrollo experimental.....</b>	<b>42</b>
5.1. Síntesis de porfirinas.....	42
5.1.1. Síntesis de las porfirinas <b>4-9</b> .....	42
5.1.2. Síntesis de 5-(3'-(3-cloropropoxi)fenil)-10,15,20-trifenilporfirina) <b>10</b> .....	49
5.2. Síntesis de multiporfirinas.....	50
5.2.1. Síntesis del compuesto <b>11</b> .....	50
5.2.2. Síntesis de 5-(3'-(3-cloropropoxi)fenil)-10,15,20-trifenilporfirina compuesto <b>12</b> ...	51
<b>6. Discusión de resultados.....</b>	<b>54</b>
6.1. Síntesis de porfirinas.....	54
6.2. Síntesis de 5-(3'-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina <b>10</b> .....	68

6.3. Síntesis del compuesto <b>11</b> .....	72
6.4. Síntesis de 5-(3'-(3-cloropropoxi)fenil)-10,15,20-trifenilporfirina) compuesto <b>12</b> ....	75
6.5. Estudios de absorción y emisión.....	76
<b>7. Conclusiones</b> .....	<b>79</b>
<b>8. Referencias</b> .....	<b>80</b>
<b>9. Anexos</b> .....	<b>83</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

Las porfirinas desempeñan una serie de procesos biológicos de gran relevancia para los seres vivos, como son la catálisis bioquímica, la transferencia electrónica, el transporte y activación del oxígeno y la fotosíntesis. La importancia de estas funciones ha dado impulso a la investigación intensiva de los sistemas tetrapirrólicos artificiales que puedan ser capaces de modelar o imitar a las porfirinas naturales.

La transformación química de las porfirinas naturales o sintéticas y sus derivados han sido un área importante en la investigación. Por varios años se han desarrollado nuevas técnicas y se han modificado viejas metodologías para el estudio de la funcionalización de la porfirina y de sus derivados; con ello se han producido muchos derivados (principalmente compuestos sintéticos), y se ha ampliado el conocimiento que se tenía de esta molécula. Sin embargo, la síntesis de estos macrociclos tetrapirrólicos ha demostrado ser una problemática.

El desarrollo de nuevas metodologías de síntesis de porfirinas ha sido un paso clave para la construcción de muchos materiales con bases de porfirinas. Los sustituyentes que se encuentran en la periferia de la porfirina sirven para anclar fragmentos adicionales; tales fragmentos son requeridos para una aplicación específica. En la mayoría de los casos, las porfirinas se construyen a partir de materiales ya modificados.

La interacción entre cromóforos ha atraído interés en relación a la etapa inicial de la fotosíntesis. Sabemos que la clorofila actúa como una eficiente antena que captura fotones de la luz del sol y que transfiere esta energía al centro de la molécula, donde la energía solar se convierte en energía química. La energía de cualquier fotón absorbido en cualquier parte de este conjunto de cromóforos, se pasa rápidamente al centro de reacción, es por esto que varios grupos han trabajado en buscar cromóforos eficientes para obtener sistemas captadores de luz que puedan transferir eficientemente la energía.

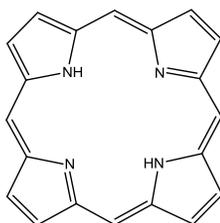
En el presente trabajo de investigación, se realizó la síntesis de diferentes sistemas multiporfirínicos, todos los compuestos obtenidos fueron caracterizados por resonancia

magnética nuclear  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectrometría de masas  $\text{FAB}^+$  y MALDI-TOF, espectrofotometría de absorción UV-VIS e infrarrojo.

## 2. ANTECEDENTES

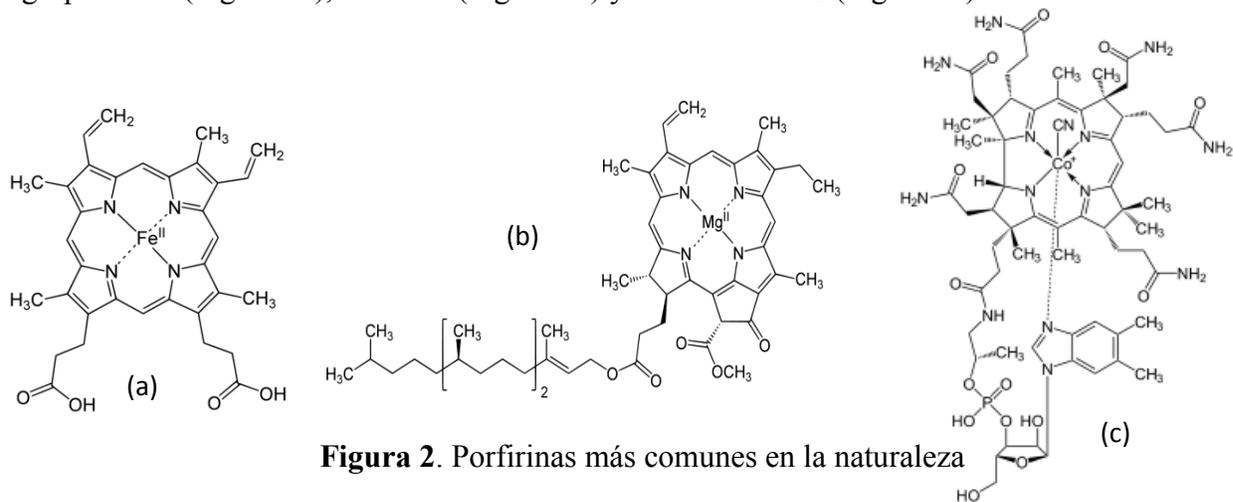
### 2.1. SISTEMAS PORFIRÍNICOS.

La estructura básica de las porfirinas, consiste en cuatro anillos pirrólicos conectados entre sí por puentes metino (=CH-) en las posiciones alfa (Figura 1). El anillo de la porfirina posee un sitio vacante en su centro apropiado para la incorporación de un metal, esta característica es la que les permite a las porfirinas formar complejos estables con diferentes iones metálicos. Así el hierro (II) puede estar coordinado con los cuatro átomos de nitrógenos de la porfirina. La proteína que almacena oxígeno en los músculos, la mioglobina, está constituida por un anillo tetracíclico rodeado por una proteína de los 153 aminoácidos.<sup>1</sup>



**Figura 1.** Estructura de la porfirina

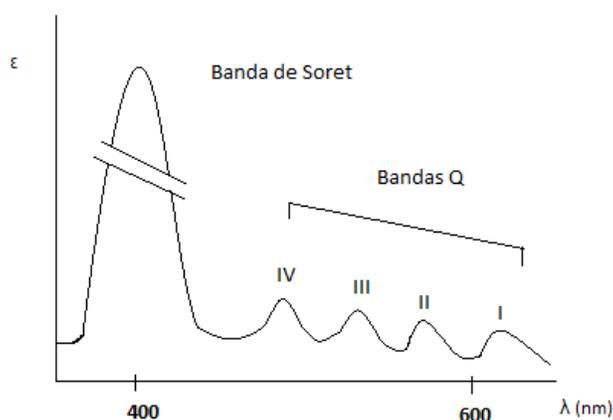
Las porfirinas son sustancias fundamentales para el desarrollo de la vida en nuestro planeta. El color verde de las plantas se debe a las clorofilas, que son magnesio-dihidroporfinas (clorinas). Los tres porfirinas más comunes en la naturaleza son el grupo hemo (Figura 2a), clorofila (Figura 2b) y la vitamina B<sub>12</sub> (Figura 2c).<sup>2</sup>



**Figura 2.** Porphirinas más comunes en la naturaleza

Las porfirinas que incluyen los mismos sustituyentes en las posiciones  $\beta$  con respecto al anillo pirrólico y porfirinas simétricas *meso*-sustituidas (Figura 2), son usualmente preparados por medio de una condensación en un solo paso.<sup>1</sup>

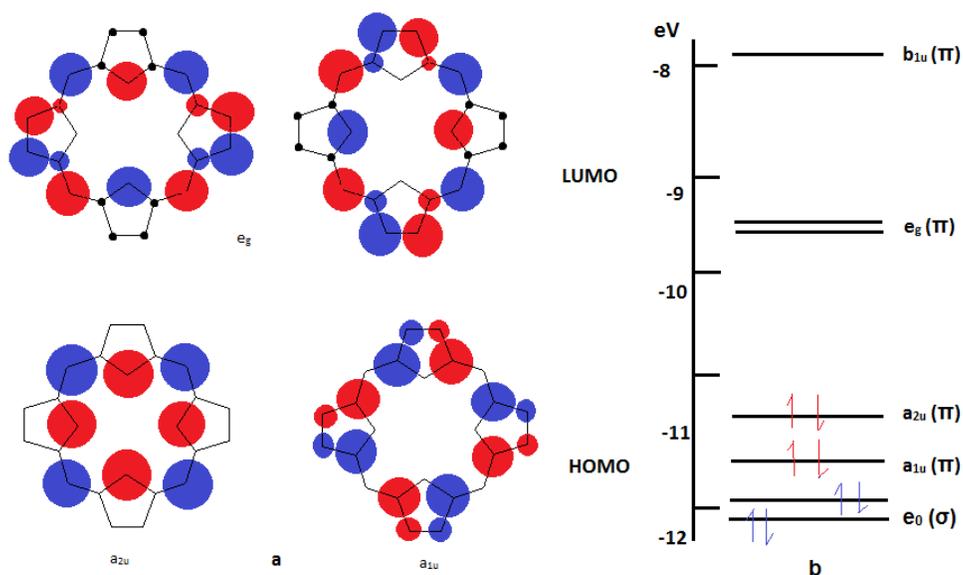
Debido a que las porfirinas poseen un sistema de dobles enlaces conjugados, éstas presentan una banda intensa de absorción en los espectros de ultravioleta cerca de 400 nm (Figura 3), comúnmente conocida como banda de Soret. Cuando son irradiadas con luz de esta longitud de onda, las porfirinas presentan una intensa fluorescencia de color rojo, lo cual permite su identificación. Además presenta cuatro bandas de absorción más débiles, conocidas como bandas Q, las cuales tienen longitudes entre 500 y 700 nm.<sup>3</sup>



**Figura 3.** Espectro de UV-VIS típico de una porfirina

Las bandas espectrales pueden explicarse en que las porfirinas tienen una geometría  $D_{4h}$ , donde sólo son posibles los orbitales  $a_{1u}$ ,  $a_{2u}$ ,  $b_{1u}$ ,  $b_{2u}$  y  $e_g$ ; en el modelo de Gouterman de los cuatro orbitales moleculares  $\pi$ , donde se propone transiciones de electrones desde el HOMO,  $\pi$  de la porfirina, al LUMO  $\pi^*$  (Figura 4a), cuya diferencia de energía es lo suficientemente pequeña para generar bandas de absorción en la región del visible y ultravioleta cercano del espectro. Cálculos de tipo Huckel demuestran que el orbital  $a_{2u}$  tiene mayor energía que el orbital  $a_{1u}$ , por ello a la banda Soret (entre 400-430 nm) se asignan transiciones  $a_{1u} \rightarrow e_g$  y a las bandas Q (entre 500-700 nm) transiciones  $a_{2u} \rightarrow e_g$  (Figura 4b). Según el modelo de Gouterman, las bandas Q en metaloporfirinas no son debidas a diferentes transiciones electrónicas, sino que se

encuentran asociadas a niveles vibracionales  $0 \rightarrow 0$  y  $0 \rightarrow 1$  de una transición monoeléctronica.



**Figura 4.** Orbitales moleculares HOMO y LUMO de la porfirina

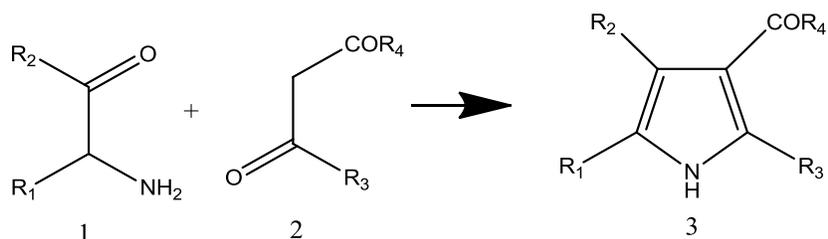
Las porfirinas son bloques naturales de construcción para la recolección de luz; las amplias capacidades de absorción (por ejemplo, sus estados excitados  $\pi-\pi^*$ ) presentan la particularidad de incrementar su eficiencia para el aprovechamiento de luz solar. La variación de los sustituyentes en la periferia (posiciones *meso* o  $\beta$ ), además de la introducción de metales en el centro de su estructura, originan cambios en las bandas de absorción en la región visible. Típicamente poseen una alta energía de excitación electrónica ( $> 20$  eV), una fuerte transferencia de electrones, la cual posteriormente participa en la conversión química de la luz en energía eléctrica.<sup>4</sup>

## 2.2. SÍNTESIS DE PORFIRINAS.

Los métodos para la síntesis de porfirinas son muy diversos, su elección es determinada por la naturaleza y el arreglo de los sustituyentes que serán incorporados en la molécula de porfirina.<sup>5</sup> Muchas nuevas metodologías han sido desarrolladas para síntesis de porfirinas y se muestran a continuación.

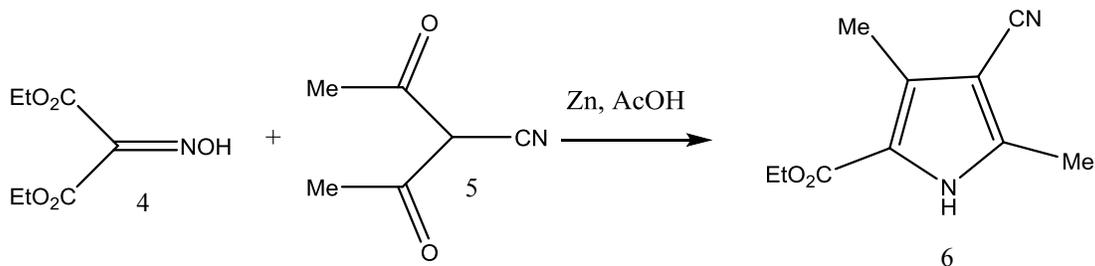
### 2.2.1. SÍNTESIS DE PIRROLES

El pirrol **3**, que contiene grupos electroattractores, es sintetizado, como regla fundamental, mediante el método de Knorr por la condensación de aminocetonas **1** con compuestos  $\beta$ -dicarbonílicos **2**. (Esquema 1).<sup>6</sup>



**Esquema 1.** Síntesis de pirroles

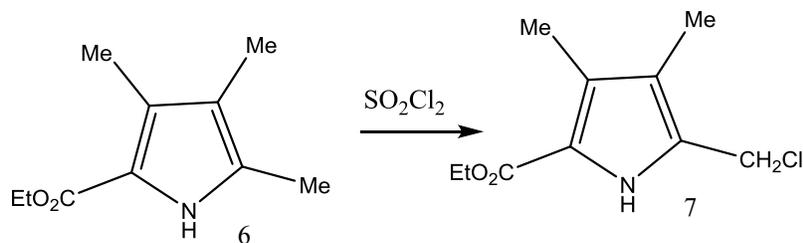
Kleinspehn llevó a cabo la síntesis del pirrol **6** por medio de la condensación entre el hidroxiiimino- $\beta$ -diéster **4** y la  $\beta$ -dicetona **5** empleando zinc en ácido acético glacial, el cual es usado como agente reductor.<sup>7</sup> (Esquema 2).



**Esquema 2.** Síntesis de pirroles tetra sustituidos

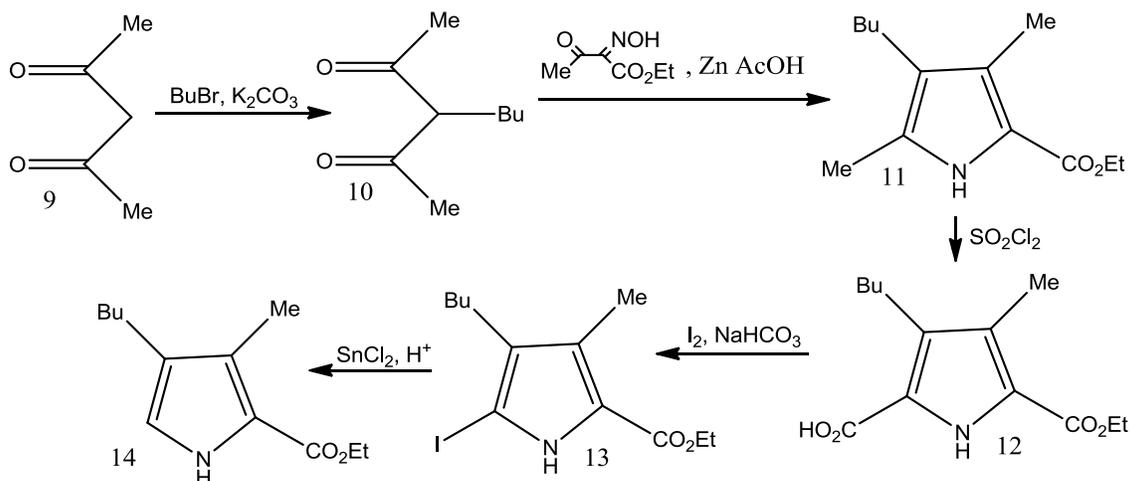
Semeikin sintetizó  $\alpha$ -clorometilpirroles usando cloruro de sulfurilo, y como solvente dietiléter, ácido acético glacial o diclorometano (Esquema 3). Los rendimientos de la reacción dependieron fuertemente de la temperatura de la mezcla de reacción;

asimismo, al usar dietiléter o ácido acético glacial el rendimiento de los pirroles se redujo significativamente.<sup>8</sup>



**Esquema 3.** Síntesis de  $\alpha$ -clorometilpirroles

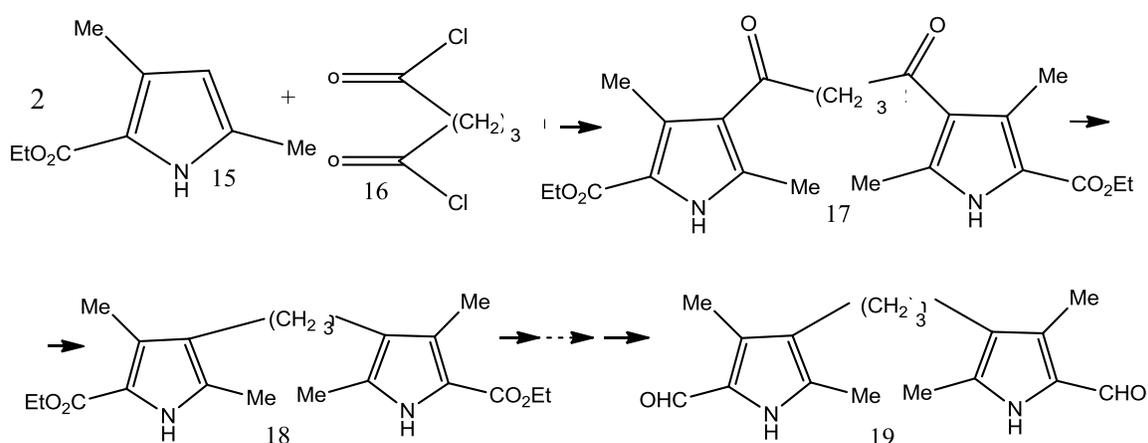
La reacción de la  $\beta$ -diacetona **9**, bromuro de butilo, carbonato de potasio anhidro en presencia de acetona o DMF, da como producto el 3-butilpentano-2,4-diona **10**; esta misma condensación con hidroxiiminoacetato de etilo en presencia de ácido acético y zinc en polvo, produce 4-butil-2-etoxicarbonil-3,5-dimetilpirrol **11**. Asimismo, la reacción entre **11** y cloruro de sulfonilo genera como producto el 4-butil-2,5-dietoxicarbonil-3-metilpirrol **12**. Al hacer reacción al compuesto **12** con yodo molecular y bicarbonato de sodio, se forma el producto **13**, y al hacer reaccionar este último con cloruro estano da 4-butil-2-etoxicarbonil-3-metilpirrol **14**.<sup>1</sup> (Esquema 4).



**Esquema 4.** Síntesis de pirroles

Wijeskera y colaboradores<sup>9</sup> realizaron la síntesis de derivados de dipirroles mediante acilación de 3,5-dimetil-2-etoxicarbonilpirrol **15** con el cloruro de ácido dicarboxílico **16** y la subsecuente reducción de los grupos carbonilo de la dicetona

formados con diborano, obteniendo como producto el compuesto **17**. El bispirrol **17** se convierte en benciléster **18**, el cual se somete a hidrogenólisis seguido de una descarboxilación y una formilación, resultando en el dialdehído **19**. (Esquema 5). Los grupos formilo son protegidos con dicianometano seguido de una cloración con cloruro de sulfurilo.

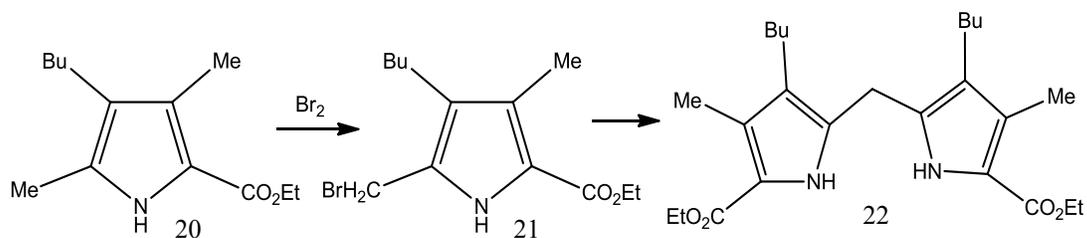


**Esquema 5.** Síntesis de derivados de dipirroles

### 2.2.2. SÍNTESIS DE DIPIRROMETANOS.

Las porfirinas pueden ser sintetizadas por medio de dipirrometanos, es por ello que se mencionará la síntesis de estos compuestos.

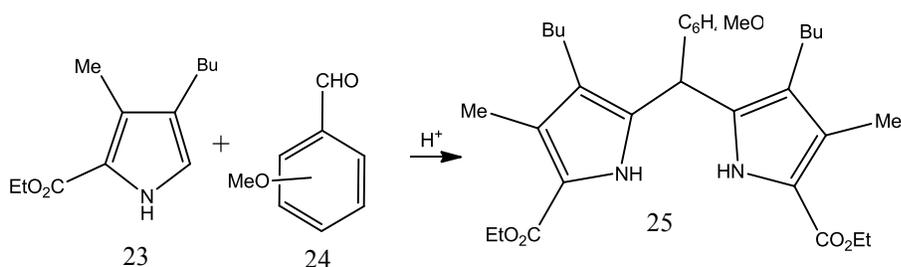
La bromación del grupo  $\alpha$ -metilo del pirrol **20**, seguida de una condensación del 5-bromometil-4-butil-2-etoxycarbonil-3-metilpirrol **21** en etanol en presencia de ácido da como resultado la formación del bis(3-butil-5-etoxycarbonil-4-metilpirrol-2-il)metano **22** (Esquema 6). El uso de tetraacetato de etilo resulta ser el mejor oxidante para el paso inicial de la síntesis del pirrol.<sup>8</sup>



**Esquema 6.** Síntesis del dipirrometano **22**

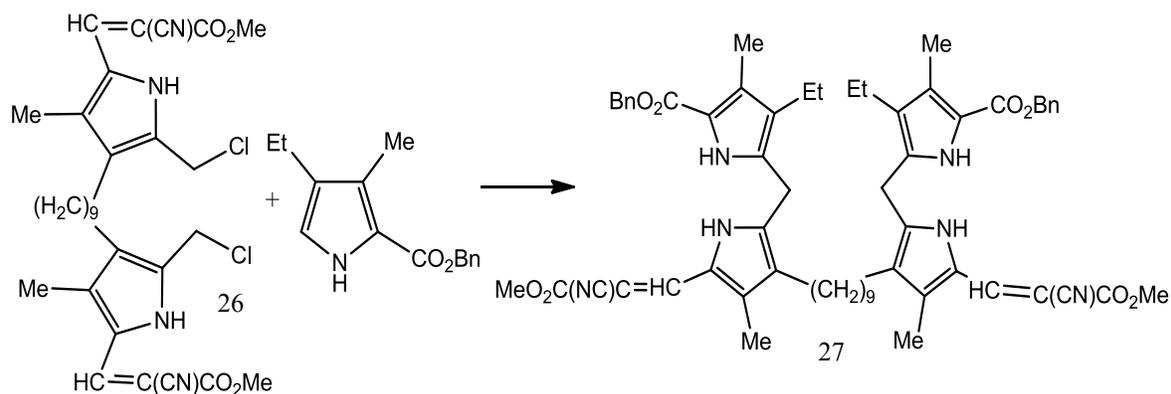
Semeikin demostró que la síntesis de dipirrometanos simétricos puede también ser preparada por la condensación de pirroles  $\alpha$ -monosustituídos con aldehídos. Él demostró que las  $\beta$ -posiciones del anillo pirrólico, que ha sido más sustituido con sustituyentes electroattractores da productos más estables.<sup>11</sup>

La reacción bajo condiciones de catálisis ácida del 3-butil-2-etoxicarbonil-4-metilpirrol **23** reacciona con el compuesto **24** para dar la formación del dipirrolilmetano **25**.<sup>12</sup> (Esquema 7).



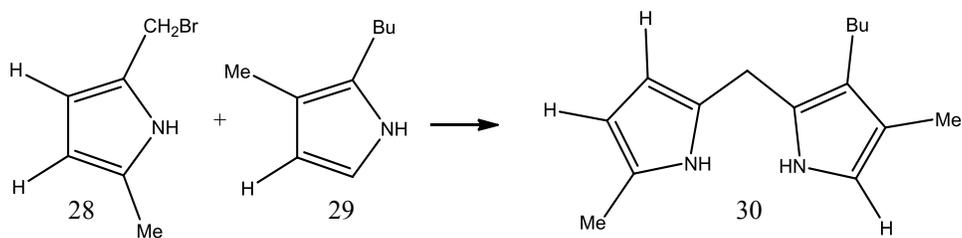
**Esquema 7.** Síntesis del dipirrolilmetano **25**

La condensación del bispirrol **26**, que contiene grupos clorometilo, en ácido acético da como resultando bisdipirrolilmetano **27**<sup>13</sup> (Esquema 8).



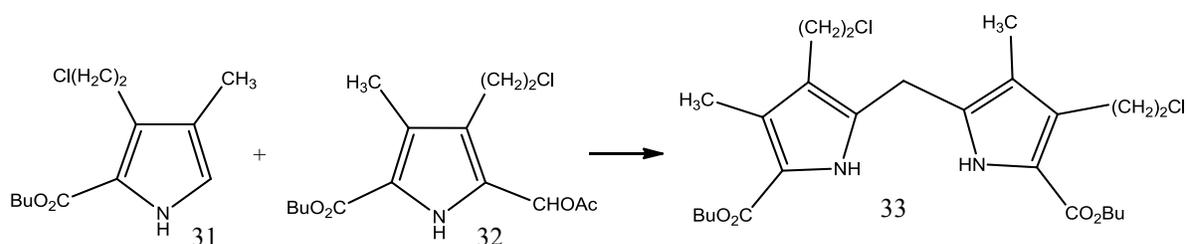
**Esquema 8.** Síntesis del bis(dipirrolil)metano **27**

Tarlton y colaboradores realizaron la reacción de 2-bromometil-5-metilpirrol **28** con 2-butil-3-metilpirrol **29** en una solución buffer de acetato de sodio-ácido acético glacial, para formar el compuesto **30** (Esquema 9), desafortunadamente esta reacción dio bajos rendimientos.<sup>14</sup>



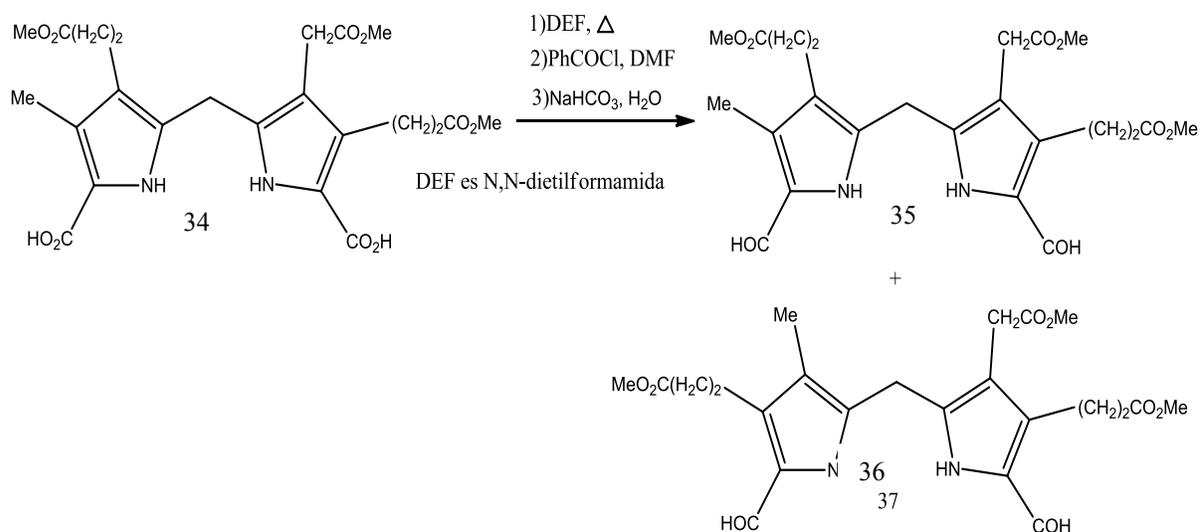
**Esquema 9.** Obtención del dipirrolilmetano **30** realizado por Tarlton y colaboradores

Cavaliero, Gonsalves y Kenner<sup>15</sup> propusieron la reacción de los pirroles **31** y **32** en presencia de ácido *p*-toluensulfónico en AcOH para dar el producto **33** con un rendimiento del 85% (Esquema 10).



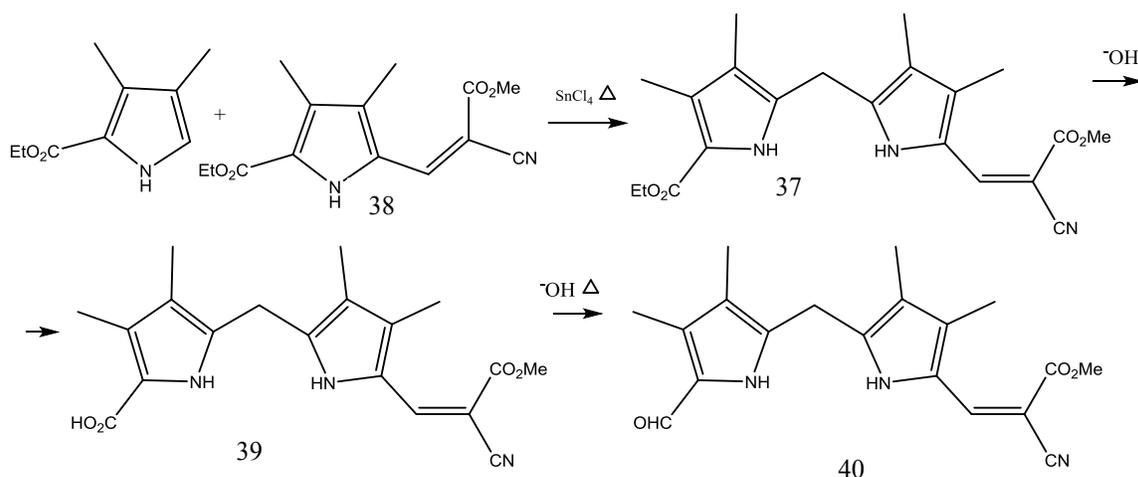
**Esquema 10.** Obtención del dipirrolilmetano **33** a partir de pirroles

Battersby y colaboradores<sup>16</sup> usaron el *N,N*-dietilformamida como un solvente para incrementar la temperatura de la mezcla de reacción. Desafortunadamente, la descarboxilación del dipirrolilmetano **34** es acompañada por reacciones intramoleculares, lo cual da lugar a la formación de una mezcla de los dipirrolilmetanos **35** y **36** con un rendimiento del 60% (Esquema 11).



**Esquema 11.** Síntesis de la mezcla de dipirrolilmetanos **35** y **36**

Los dipirrolilmetanos asimétricos como **37** son formados en altos rendimientos en la reacción de pirroles  $\alpha$ -etoxicarbonil con el compuesto **38**, conteniendo grupos en posiciones  $\alpha$  del cianovinilo. El pirrol **39** se autocondensa, esta condensación se lleva en solventes inertes como diclorometano, dicloroetano o benceno. Los dipirrolilmetanos del tipo **40** son frecuentemente descarboxilados bajo calentamiento en medio básico<sup>17</sup> (Esquema 12).

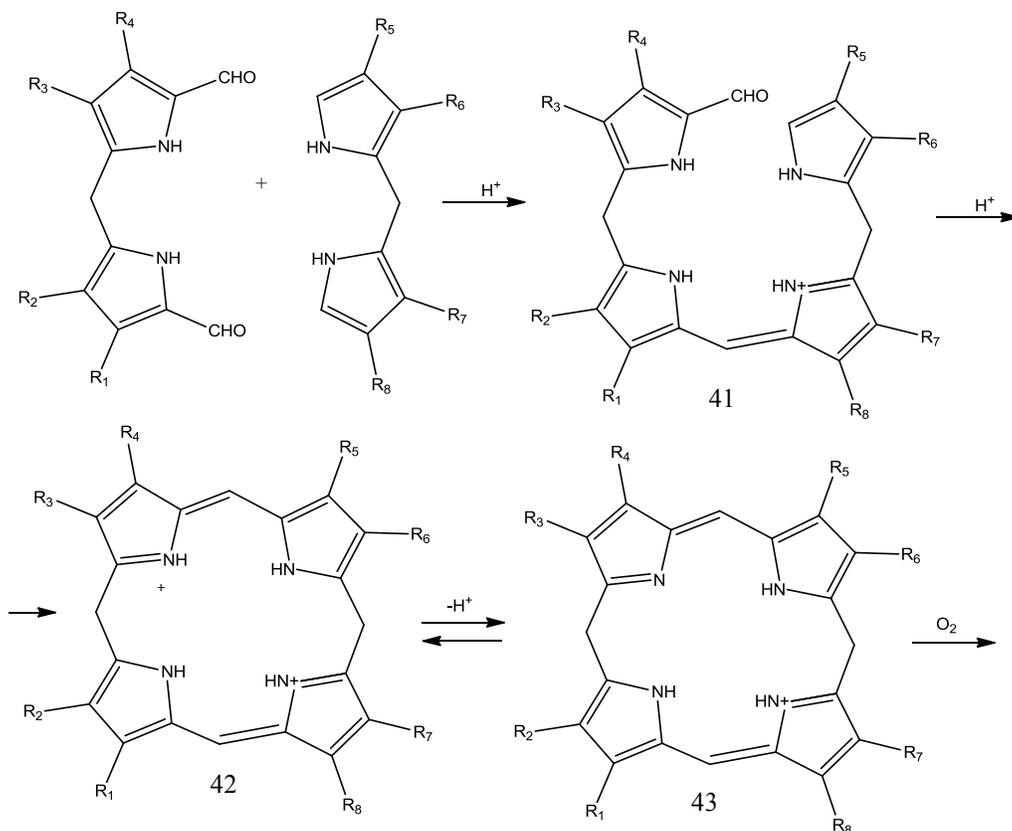


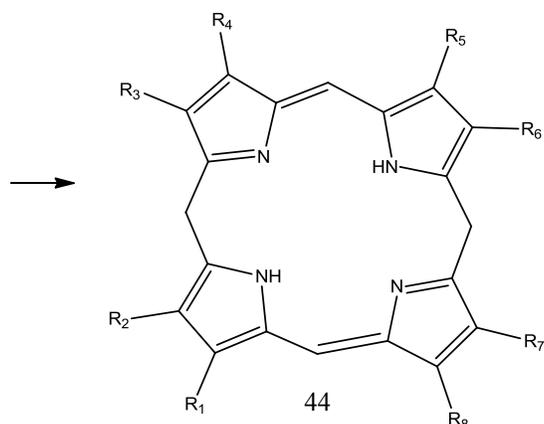
**Esquema 12.** Síntesis del dipirrolilmetano asimétrico

Existen otros métodos para la síntesis de dipirrometanos aunque son menos empleados. Los dipirrolilmetanos son estables si contienen un grupo electroceptor en cada uno de los núcleos del pirrol.

### 2.2.3. SÍNTESIS DE PORFIRINAS

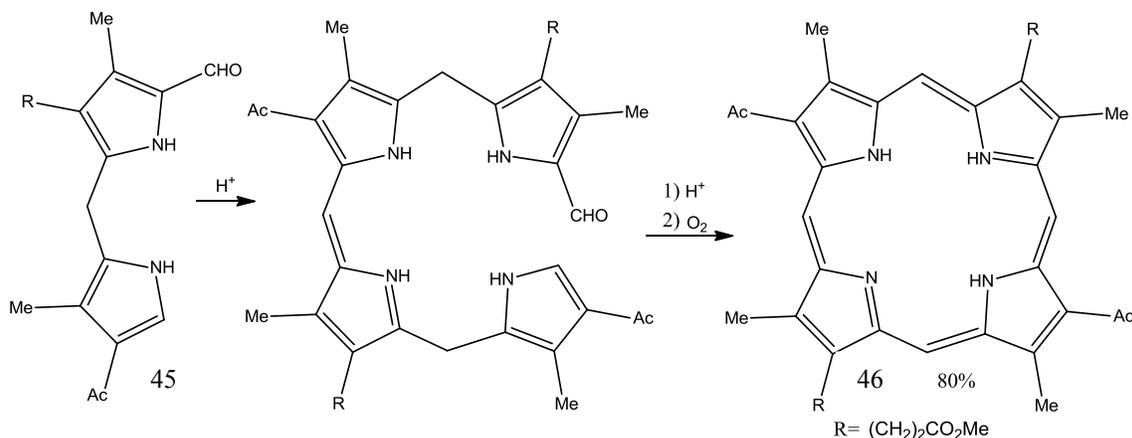
Los dipirrometanos han sido usados para la síntesis de porfirinas desde 1960. McDonald y colaboradores desarrollaron un procedimiento para la condensación de bis(5-formilpirrol-2-il)metano con dipirrolilmetanos bajo condiciones suaves. Esta reacción es llevada en ácido acético glacial en presencia de ácido yodhídrico en una solución muy diluida. Este proceso conlleva a la formación de  $\beta$ -bileno(5,15,22,24-tetrahidro-21H-bilino) **41** y porfodimeteno **42**, el cual es parcialmente convertido en florino **43**. (Esquema 13). Ambos productos intermedios y el florino pueden ser oxidados en una atmósfera de oxígeno para dar la porfirina **44**.<sup>18</sup>





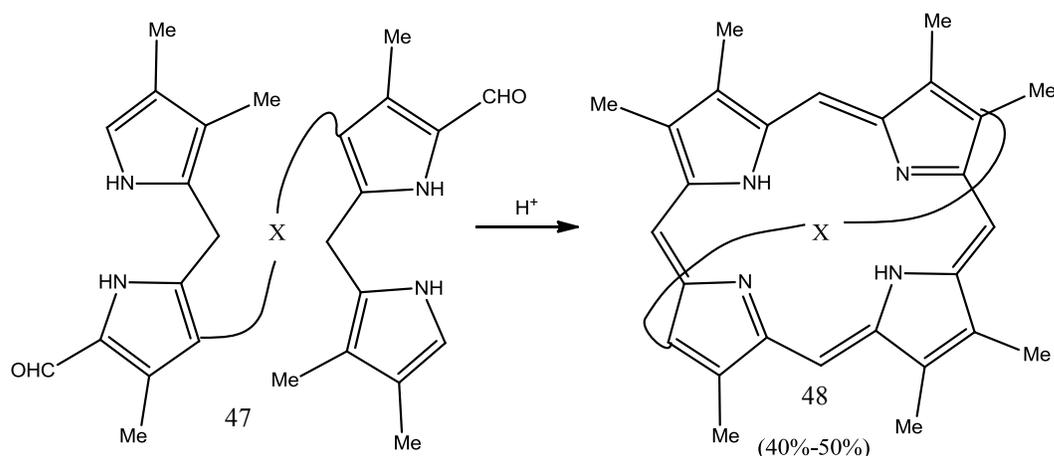
**Esquema 13.** Síntesis de porfirina reportada por McDonald

Davies<sup>19</sup> logró la autocondensación del compuesto **45** en ácido acético glacial y en presencia de una pequeña cantidad de anhídrido acético y ácido bromhídrico para obtener el 2,6-diacetildeuteroporfirina-II **46** con un rendimiento del 80% (Esquema 14).



**Esquema 14.** Síntesis de la porfirina **46** reportada por Davies

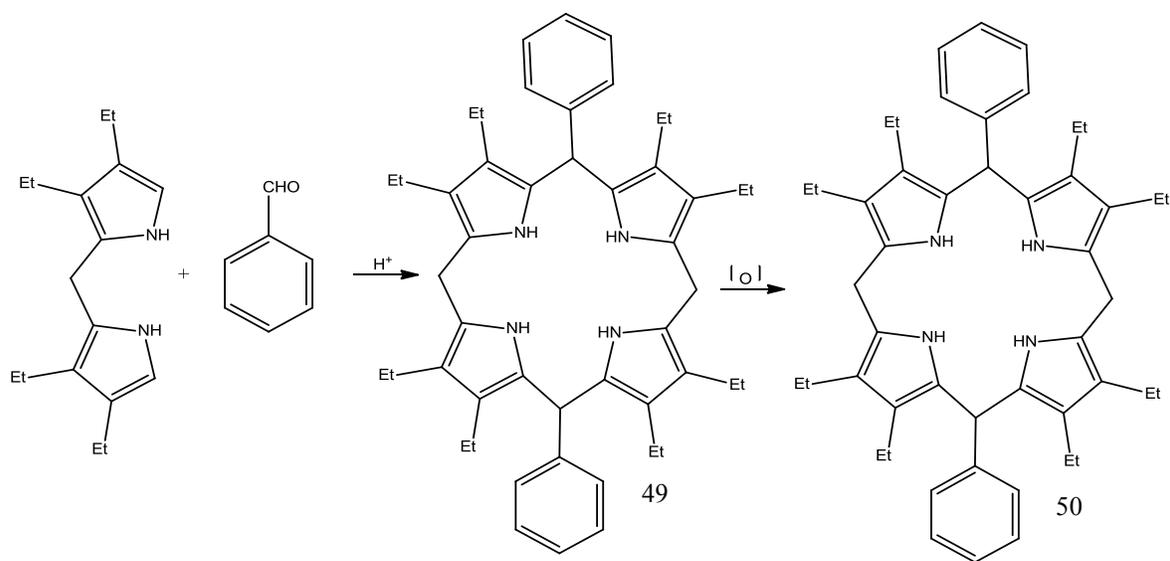
Morga y Dolphin<sup>10</sup> lograron conseguir una serie de porfirinas impedidas estéricamente **47**, las cuales fueron sintetizadas por medio de la condensación de bisformildipirrolilmetanos **48** en una mezcla de diclorometano-metanol (30:1) en presencia de ácido *p*-toluensulfónico (Esquema 15).



X es un hidrocarburo saturado o aromático.

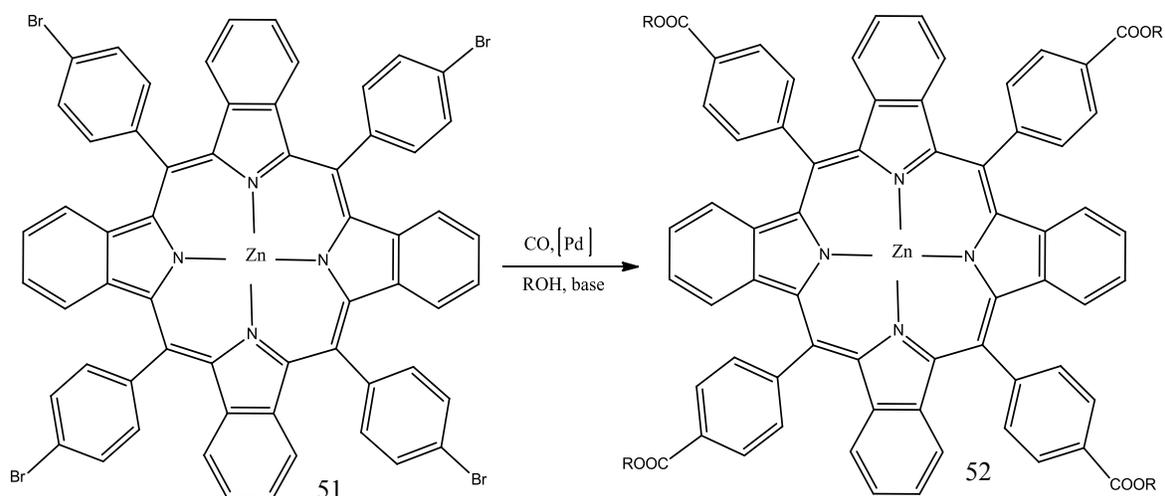
### Esquema 15. Síntesis de porfirinas impedidas estéricamente

La reacción de condensación de 3,3',4,4'-tetraalquildipirrolilmetano con aldehídos resulta en derivados porfirínicos de 5,15-diaril. Inicialmente, la condensación oxidativa fue llevada en un sólo paso, en un solvente a ebullición en presencia de una atmósfera de oxígeno. En una mezcla de piridina-ácido acético, los rendimientos disminuyeron en un 3%, pero se fue incrementando cuando la reacción se llevó a cabo en benceno y en presencia de TFA. Como se muestra en el esquema 16, el uso de dos pasos da mejores resultados. La reacción de dipirrometano con benzaldehído resulta en porfirinógeno **49**, el cual es fuertemente oxidado con un derivado de benzoquinona para dar la porfirina **50**.<sup>11</sup>



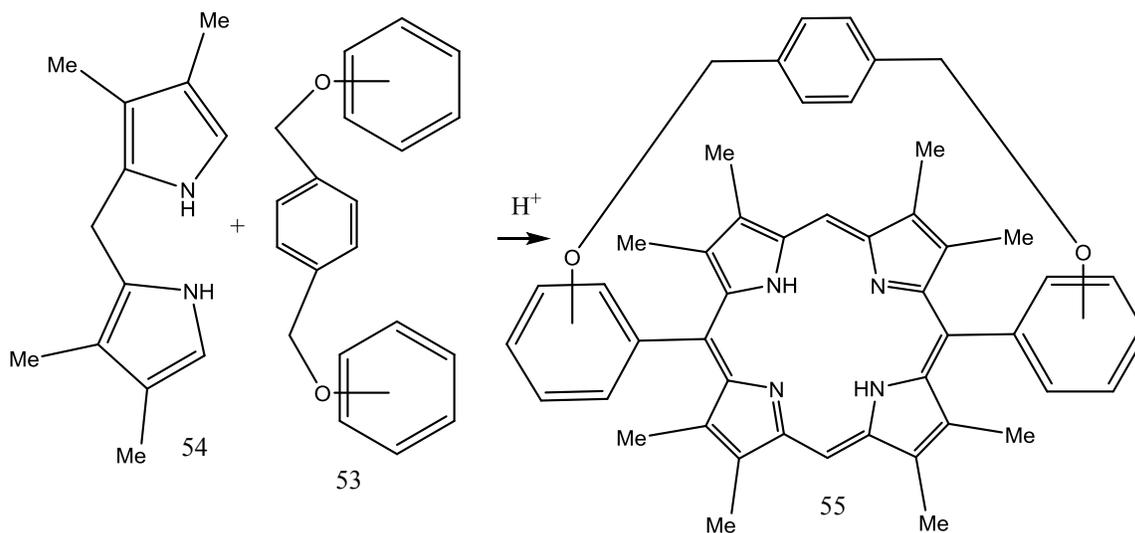
**Esquema 16.** Síntesis de porfirina a partir de la reacción entre dipirrometano con belzaldehído

Vinogradov y Wilson<sup>20</sup> lograron la carbonilación de porfirinas bromo sustituidas utilizando como catalizador Pd(0), ellos usaron zinc-*meso*-(4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>-porfirina **51**. (Esquema 17). Entre los primeros intentos por llevar la carbonilación, usaron una base inorgánica, el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, pero no se logró. Se sabe que los alcoholes, cuando se usan como nucleófilos, generalmente mejoran la carbonilación; pues bien, cuando la reacción se llevó con una mezcla de EtOH/THF como disolvente a 70°C en presencia de Bu<sub>3</sub>N y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, sólo se obtuvo el 50% de rendimiento. Finalmente, cuando usaron Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, BuOH como nucleófilo y disolvente y la reacción la llevaron a 90°C por 48 horas, el Zn *meso*-(4-BuOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub> **52** porfirina lo obtuvieron con un rendimiento del 79%; por otro lado, al llevar a cabo la misma reacción, pero en lugar de usar BuOH como disolvente usaron Et<sub>3</sub>N, el rendimiento aumentó a un 83%.



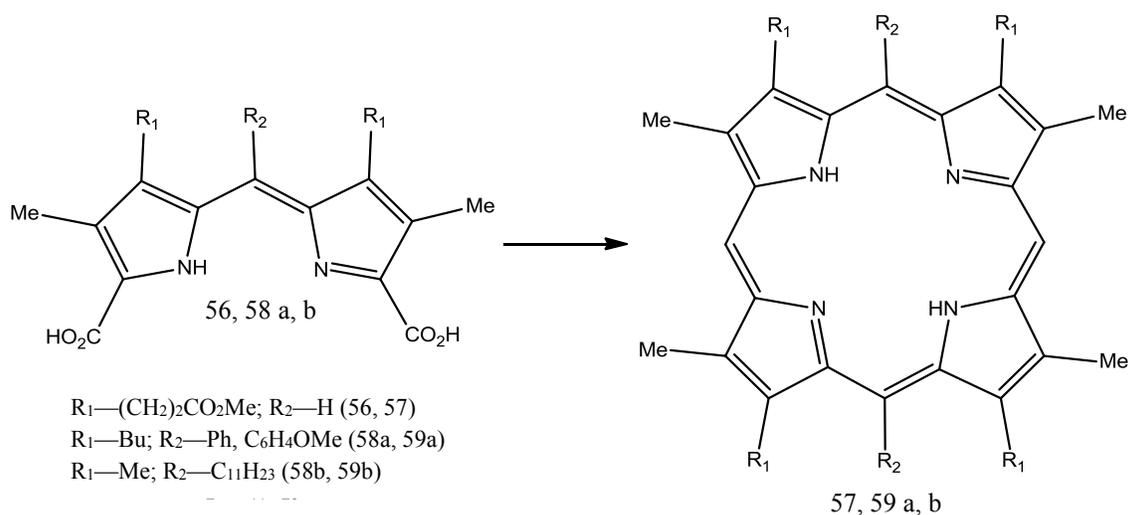
**Esquema 17.** Síntesis de porfirina obtenida por Vinogradov y Wilson

Baldwin y sus colaboradores lograron la condensación del dialdehído **53** con 5,5'-dipirrometano **54**, lo que permite la formación de la porfirina **55** con rendimientos altos. (Esquema 18). Este método puede ser usado para la síntesis de otros sistemas octametilporfirina y etioporfirina. Desafortunadamente, las porfirinas que contienen grupos metilo o etilo en las posiciones  $\beta$  del macrociclo son poco solubles en solventes orgánicos, lo cual restringe su aplicación y su investigación.<sup>21</sup>



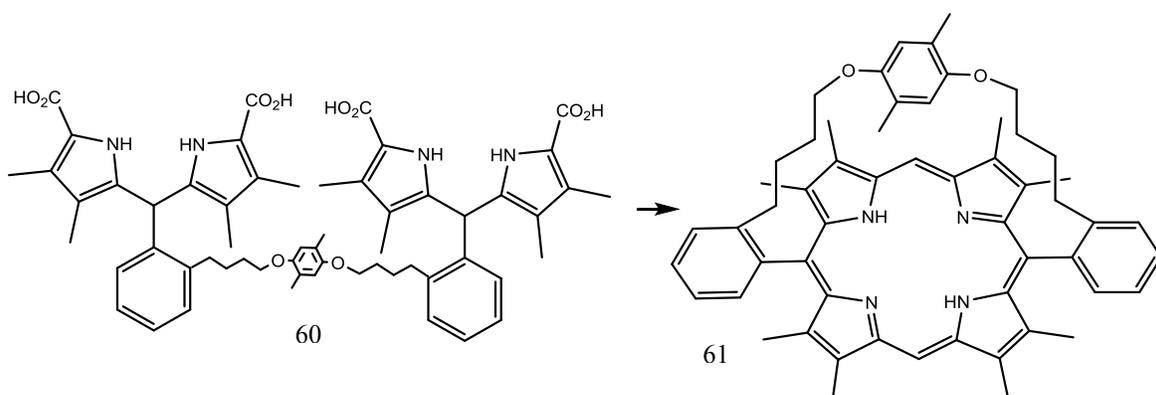
**Esquema 18.** Síntesis de porfirina obtenida por Baldwin

Jackson<sup>22</sup> y colaboradores fueron los primeros en llevar a cabo la condensación del dipirrometano **56** con ortoformiato de trietilo en diclorometano y en presencia de ácido tricloroacético. Esta reacción da a la coporfirina-II **57** con un rendimiento del 25%. Una serie de *meso*-porfirinas disustituidas fueron obtenidas por una modificación del método de Jackson, en la condensación del 3,3'-dibutil derivado de *meso*-arildipirrometanos **58a** con ortoformiato de trietilo en cloroformo en presencia de TFA y el rendimiento de la porfirina **59a** fue el más alto (35%). La sustitución del ácido monocloroacético por TFA hizo que el rendimiento fuera de 17% y en una mezcla de cloroformo y ácido acético el rendimiento fue del 10%. El rendimiento de la porfirina **59b** en la reacción del 3,3'-dimetil derivado del *meso*-alquildipirrolilmetano **58b** con ortoformiato de trietilo en cloroformo con TFA es 20-25% (Esquema 19).



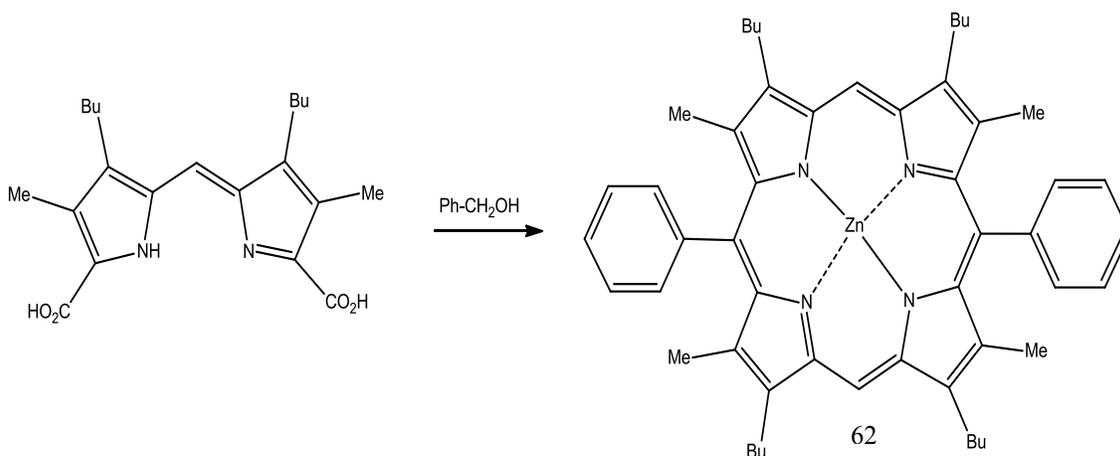
**Esquema 19.** Síntesis de porfirina obtenida por Jackson

El método de Jackson<sup>22</sup> es ampliamente usado en la síntesis de porfirinas. Por ejemplo, la ciclación de bisdipirrolilmetano **60** resulta en la porfirina **61**. Los grupos metoxi en el sustituyente X del compuesto **61** fueron transformados en el grupo carbonilo por la metilación con a subsecuente oxidación con 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (el rendimiento de este producto fue del 11%) (Esquema 20).



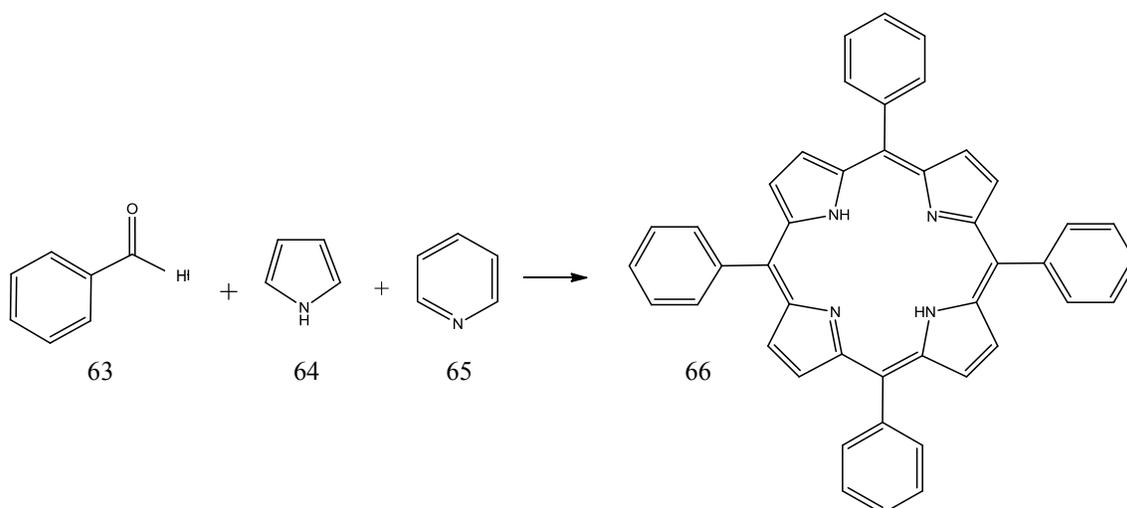
**Esquema 20.** Método de Jackson usado en la ciclación de bisdipirrolilmetano

El método de Jackson<sup>24</sup> también fue usado por Mamardashvili en la síntesis de 2,8,12,18-tetrabutil-3,7,13,17-tetrametil-5,15-difenilporfirina **62** (Esquema 21).



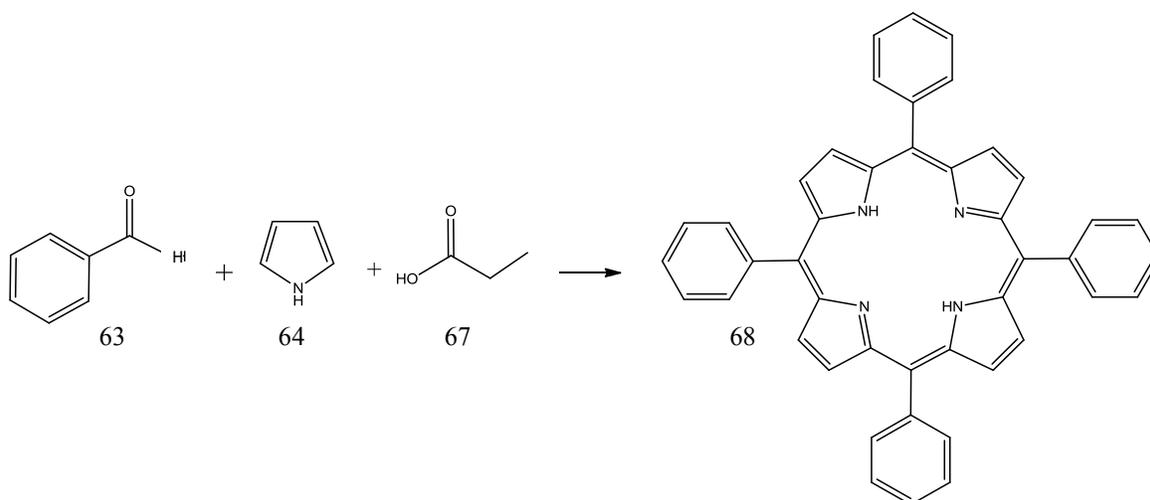
**Esquema 21.** Síntesis de 2,8,12,18-tetrabutil-3,7,13,17-tetrametil-5,15-difenilporfirina

Rothmund fue el primero en obtener la  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetrafenilporfirina **66**, él realizó una reacción de condensación entre el pirrol **64** y benzaldehído **63** en una solución de piridina **65**, poniéndolos a reflujo a 220 °C durante 48 horas, obteniendo un rendimiento del 10% (Esquema 22).<sup>25</sup>



**Esquema 22.** Obtención de la  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetrafenilporfirina por Rothemund

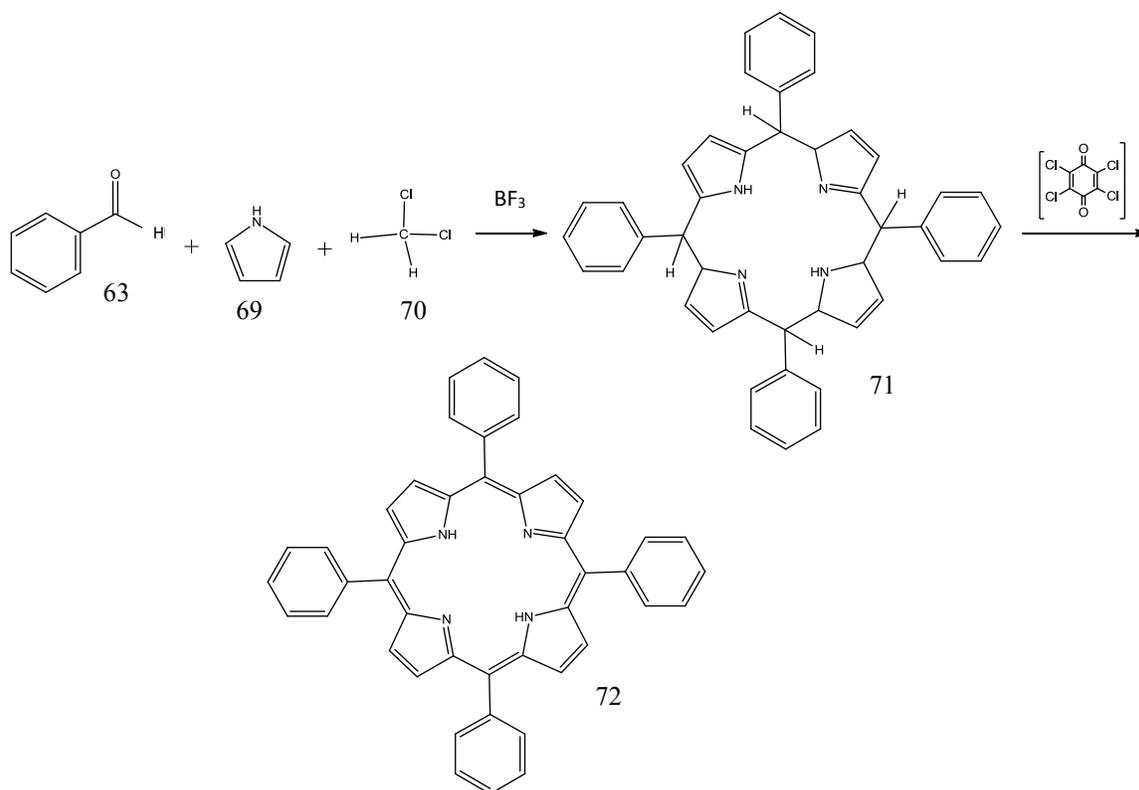
Adler y Longo<sup>26</sup> también obtuvieron a la tetrafenilporfirina **68** mediante la condensación pirrol **64** y benzaldehído **63**, solo que ellos usaron ácido propiónico **67** como disolvente en lugar de piridina, obteniendo un rendimiento arriba del 20% (Esquema 23).



**Esquema 23.** Obtención de la tetrafenilporfirina por Adler y Longo

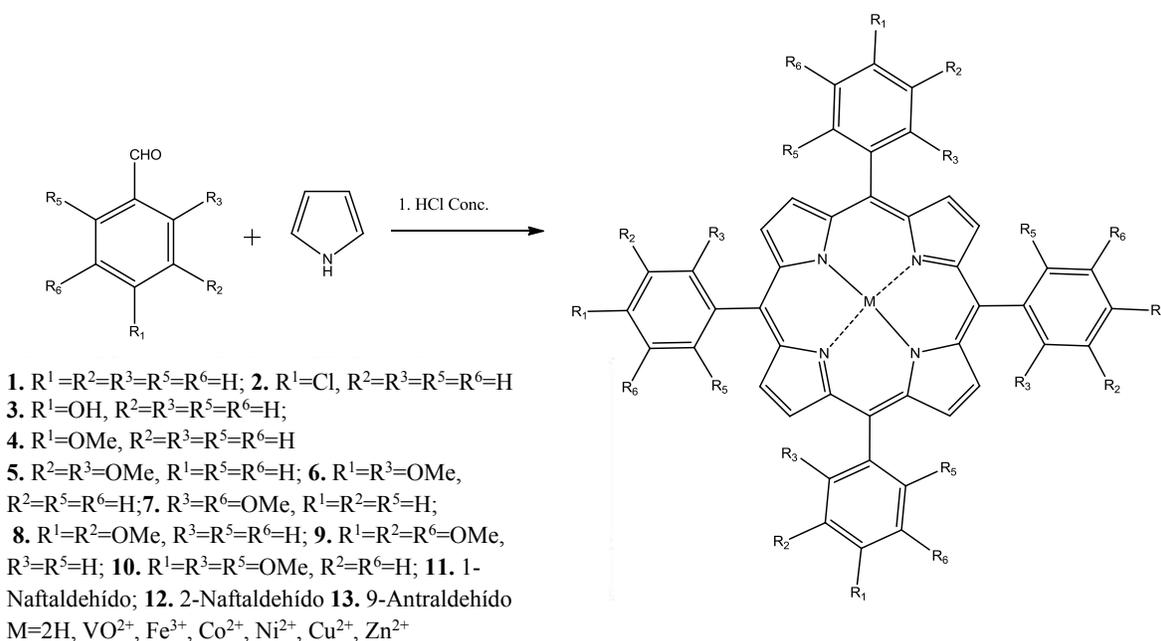
Lindsey<sup>27</sup> mejoró la síntesis de la tetrafenilporfirina **73** modificando ambos métodos anteriores, en su reacción el benzaldehído **63** y el pirrol **69** se condensan en una solución de cloruro de metileno **71** bajo atmósfera de nitrógeno en presencia de

trifluoruro de boro a temperatura ambiente, esto para dar el porfirinógeno **71**, para después oxidarlo con cloranilo para producir a la porfirina con un rendimiento del 40% (Esquema 24).



**Esquema 24.** Obtención de la tetrafenilporfirina por Lindsey

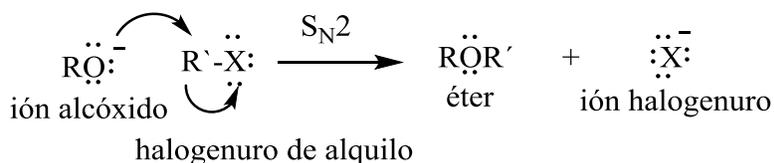
Aunque los benzaldehídos sustituidos en *orto* no son fácilmente convertidos en la porfirina correspondiente, Kumar y Maji sintetizaron metaloporfirinas con varios aldehídos en diferentes posiciones, incluidos los sustituidos en *orto*. En su método usaron diferentes sales metálicas para obtener la metaloporfirina. En solventes como etanol, metanol, diclorometano y cloroformo, al agregar HCl se formaba un precipitado y se ponía después a reflujo, encontrando que el dimetilformamida fue el mejor solvente para dar mejores rendimientos.<sup>28</sup> (Esquema 25).



**Esquema 25.** Metaloporfirinas obtenidas por Kumar y Maji

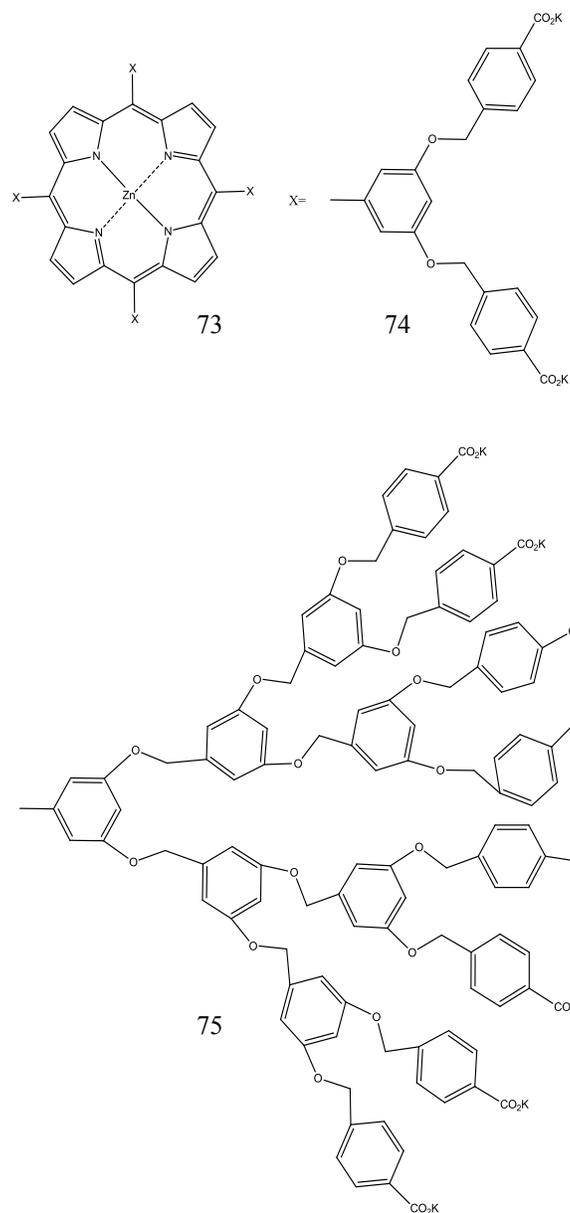
## 2.2.4. DENDRÍMEROS PORFIRÍNICOS

La síntesis de Williamson consiste en la sustitución nucleofílica de un halogenuro de alquilo con un alcóxido para producir un éter.<sup>29</sup> (Esquema 26)



**Esquema 26.** Síntesis de Williamson

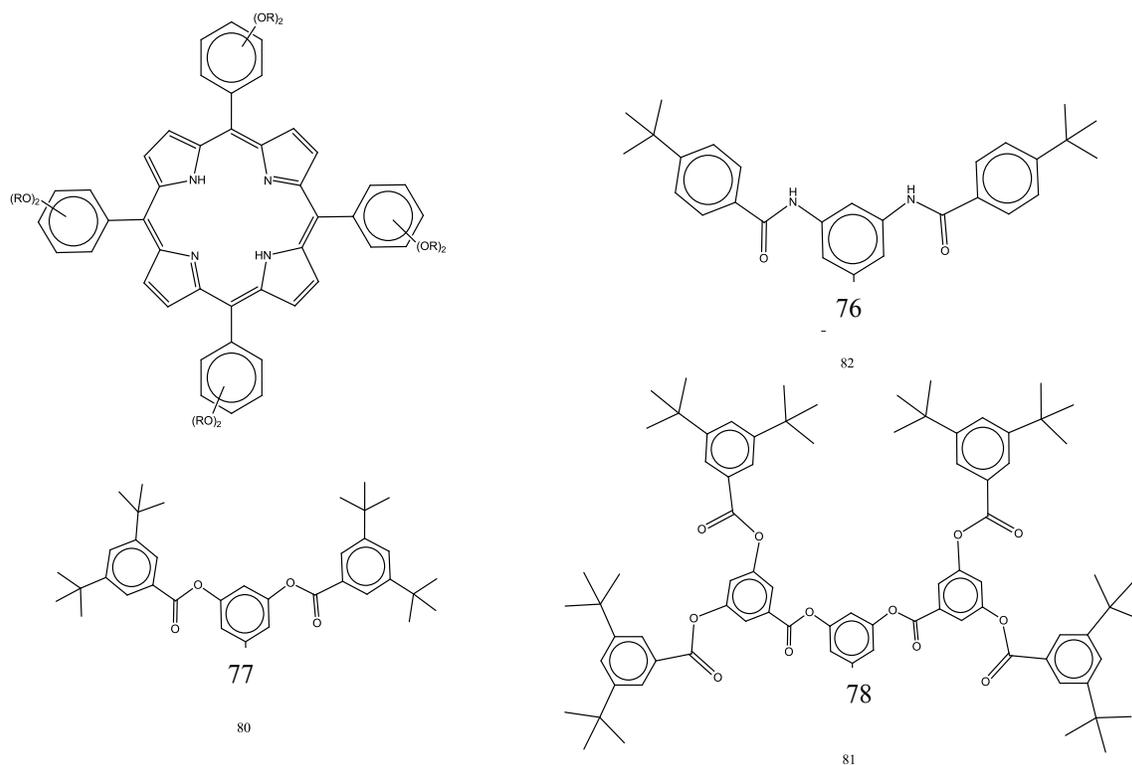
Sadamoto, Nobuyuki y Aida, sintetizaron dendrímeros de dos generaciones de metaloporfirinas mediante la condensación de 5,10,15,20-tetraquis(3',5'-dihidroxifenil)porfirina **73** con bromuro de metoxicarbonil éter dando el  $[MeO_2C]_2^{(n+1)}LnPH_2$  ( $n=2$  y  $4$ ) **74**, el cual fue metalado con  $Zn(OAc)_2$ , seguido por la hidrólisis de los grupos exteriores con  $KOH$  para dar  $[KO_2C]_2^{(n+1)}LnPZn$  **75** (Figura 5) como polvo púrpura.<sup>30</sup>



**Figura 5.** Dendrímeros obtenidos por Sadamoto, Nobuyuki y Aida

Bhyrappa, Vaijyanthimala y Suslick lograron la síntesis de una serie de dendrímeros polifenil éster con centro metaloporfirínico, (Figura 6), usaron al zinc como centro porfirínico, debido a que estos generalmente enlazan solamente a un ligando axial simple. Ellos enlazaron a las moléculas G1 **76** y G2 **77** en las ocho posiciones *meta* de los grupos fenilo y a G1A **78** en las ocho posiciones *orto* de los mismo grupos, sus modelos estudiados mostraron que existen cambios en las constantes termodinámicas de las tres

moléculas sintetizadas obteniendo una  $K_{eq}$  mucho menor para la porfirina con G1A en posiciones *orto*, ellos atribuyen este valor a que el impedimento estérico juega un importante papel.<sup>32</sup>

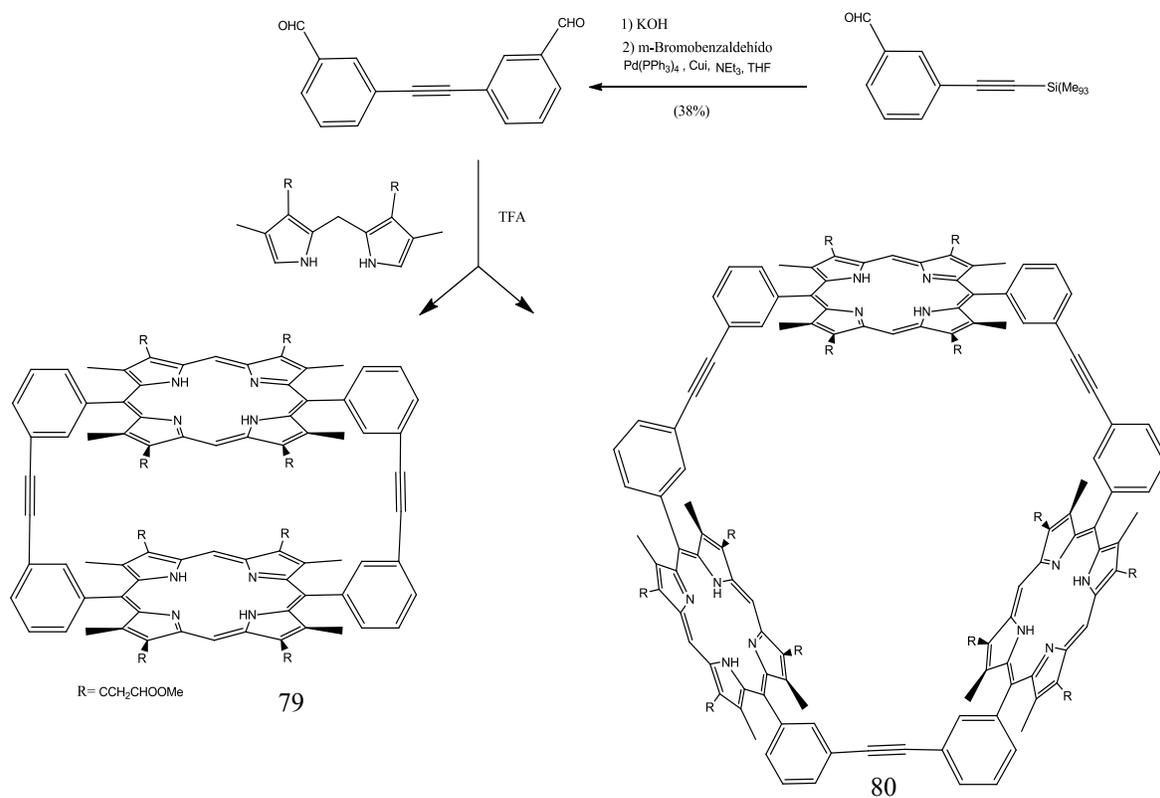


**Figura 6.** Dendrímeros polifenil éster con centro metalporfirínico

### 2.2.5. SISTEMAS MULTIPORFIRÍNICOS

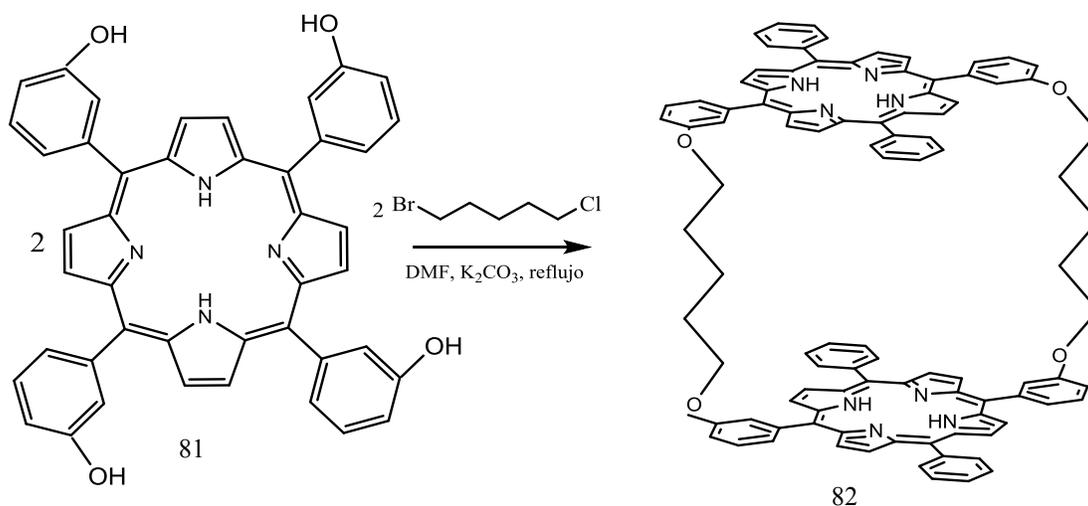
Ferran, Watson y Sanders lograron una ruta corta y viable para obtener sistemas multiporfirínicos; durante su experimentación, la molécula objetivo **79** no pudo ser obtenida con rendimientos altos, debido a que tuvieron dificultades para separarlo de los oligómeros también formados, (Esquema 27). Según los análisis de HPLC, éstos indicaron que el trímero estaba contaminado de aproximadamente un 3% de lo que ellos creían es el 1,1,1,1-tetrámero y aproximadamente un 2% de otra oligoporfirina. Sin

embargo, el otro sistema multiporfirínico, el compuesto **80** (1,1-dimero cíclico), pudo ser purificado fácilmente por cromatografía de columna.<sup>31</sup>



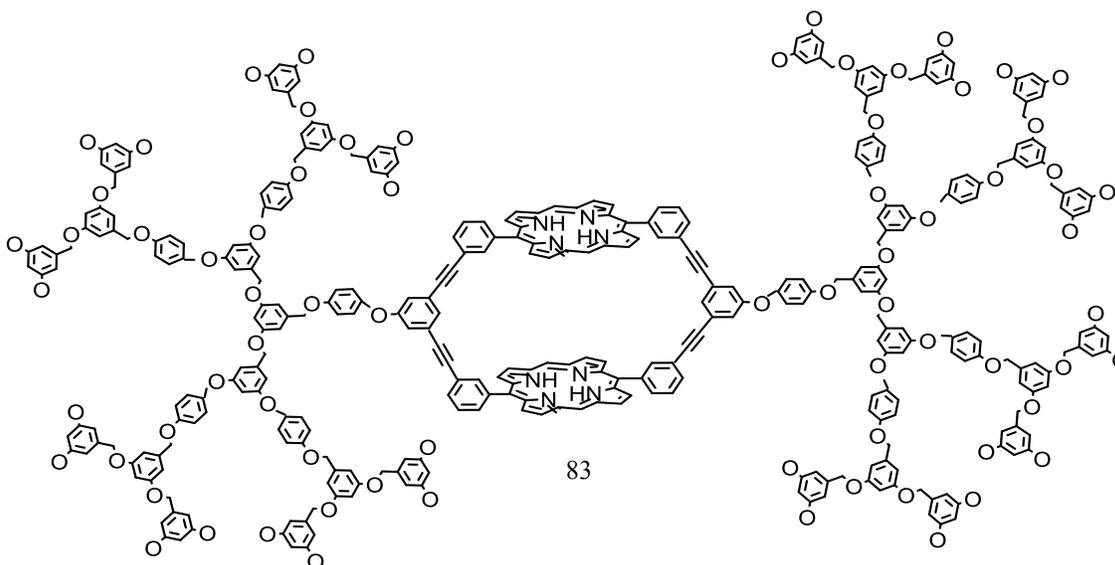
**Esquema 27.** Sistema multiporfirínico obtenido por Ferran, Watson y Sanders

Posteriormente los mismos autores realizaron una reacción de eterificación empleando las porfirinas con grupos hidroxilos en posición *meta* **81**, para obtener dímeros porfirínicos, los cuales no son sistemas conjugados **82** (Esquema 28).



**Esquema 28.** Síntesis de dímeros porfirínicos no conjugados.

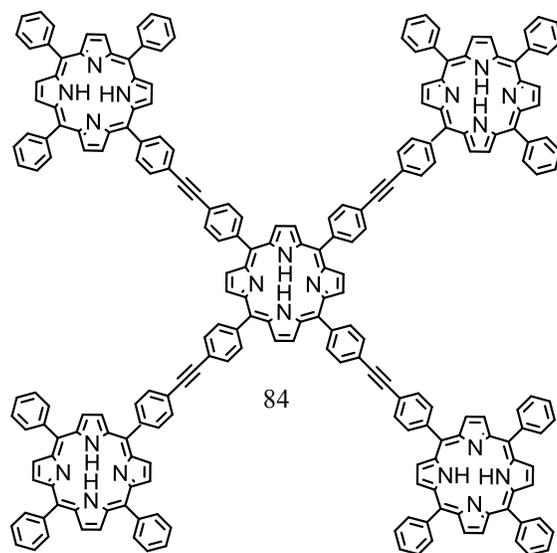
Aida empleo biporfirinas cíclicas para la obtención del dendrímeros **83**.<sup>36</sup> Los cuales reportan la formación de películas delgadas con este dendrímero con buena respuesta fotovoltaica. (Figura 7).



**Figura 7.** Dendrímero con una bisporfirina

Los sistemas multiporfirínicos se han sintetizado con la idea de obtener macromoléculas sintéticas rec

electoras de energía con un centro porfirínico, lineales o cajas porfirínicas.<sup>23</sup> (Figura 8).



**Figura 8.** Sistemas multiporfirínicos

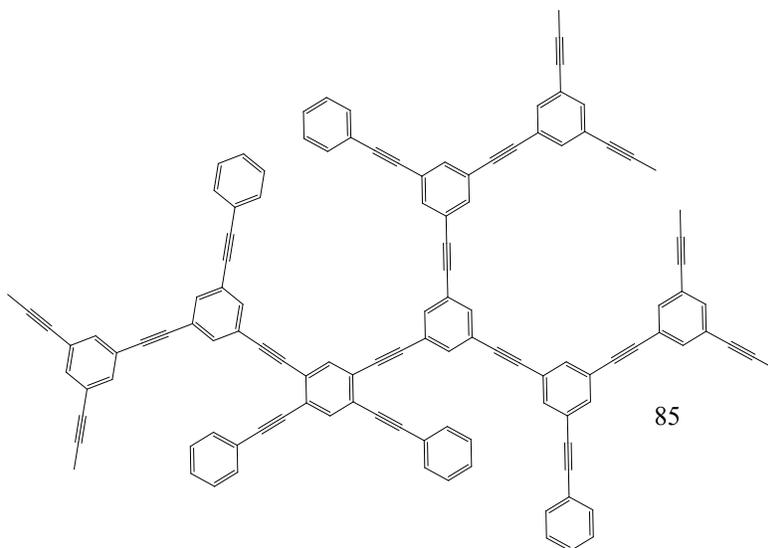
### 2.3. APLICACIONES

La fotosíntesis es un modelo importante para la eficiente conversión de la energía fotoquímica. Las proteínas antena en organismos fotosintéticos contienen muchas clorofilas que aumentan la absorción de la luz. Esta absorción de luz por las clorofilas antena crea excitones singulete que migran rápidamente entre estas clorofilas. La clorofila es el principal donante de electrones a una proteína cercana al centro de reacción, algunos de los excitones son atrapados por la clorofila y esto da lugar a una separación en pocos picosegundos.<sup>33</sup>

Debido a que las porfirinas presentan un sistema  $\pi$ -conjugado, el cual tiene una fuerte absorción en la región visible lejano/ infrarrojo cercano, han sido objeto de numerosos estudios, debido a sus potenciales aplicaciones.<sup>34</sup>

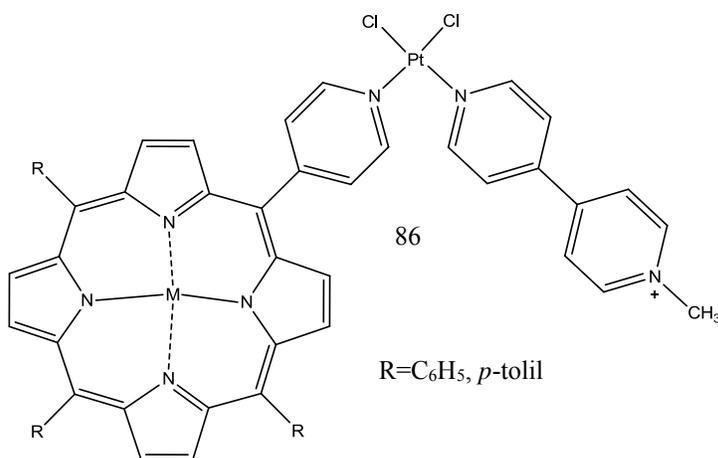
Recientemente los dendrímeros con centro porfirínico han llamado la atención para ser usados como antenas captadoras de luz, por ejemplo, Moore y colaboradores reportaron una antena captadora de luz usando dendrímeros fenilacetileno **85** (Figura 9) donde la energía es eficientemente transferida entre la estructura.<sup>35</sup> Jiang y Aida han

investigado la migración de la energía en el dendrímero porfirínico de una manera eficiente.<sup>36</sup>



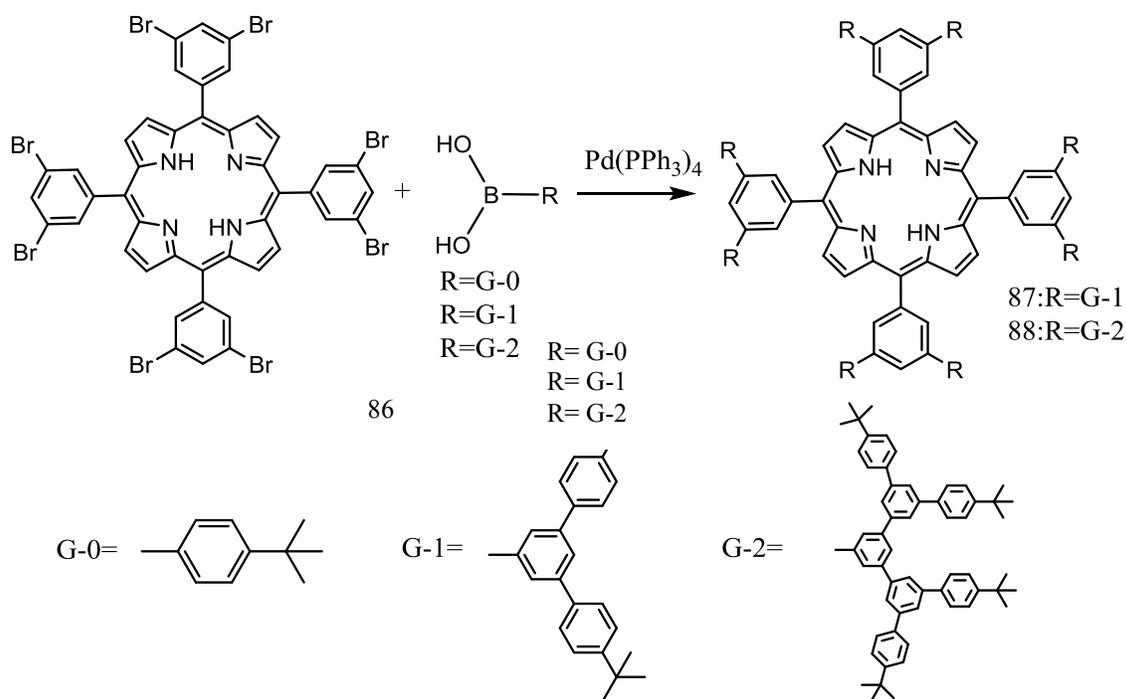
**Figura 9.** Dendrímero fenilacetileno

La comprensión de la transferencia electrónica fotoinducida es de gran importancia tecnológica para el diseño de nuevos dispositivos sintéticos moleculares. La capacidad para imitar el proceso natural de la fotosíntesis en el laboratorio tendría una gran importancia tecnológica en términos de conversión y de almacenamiento de la energía solar. Hongping logró obtener un compuesto sintético con base porfirínica el cual lo usó como modelo para la transferencia de electrones a lo largo de la macromolécula<sup>37</sup> (Figura 10).



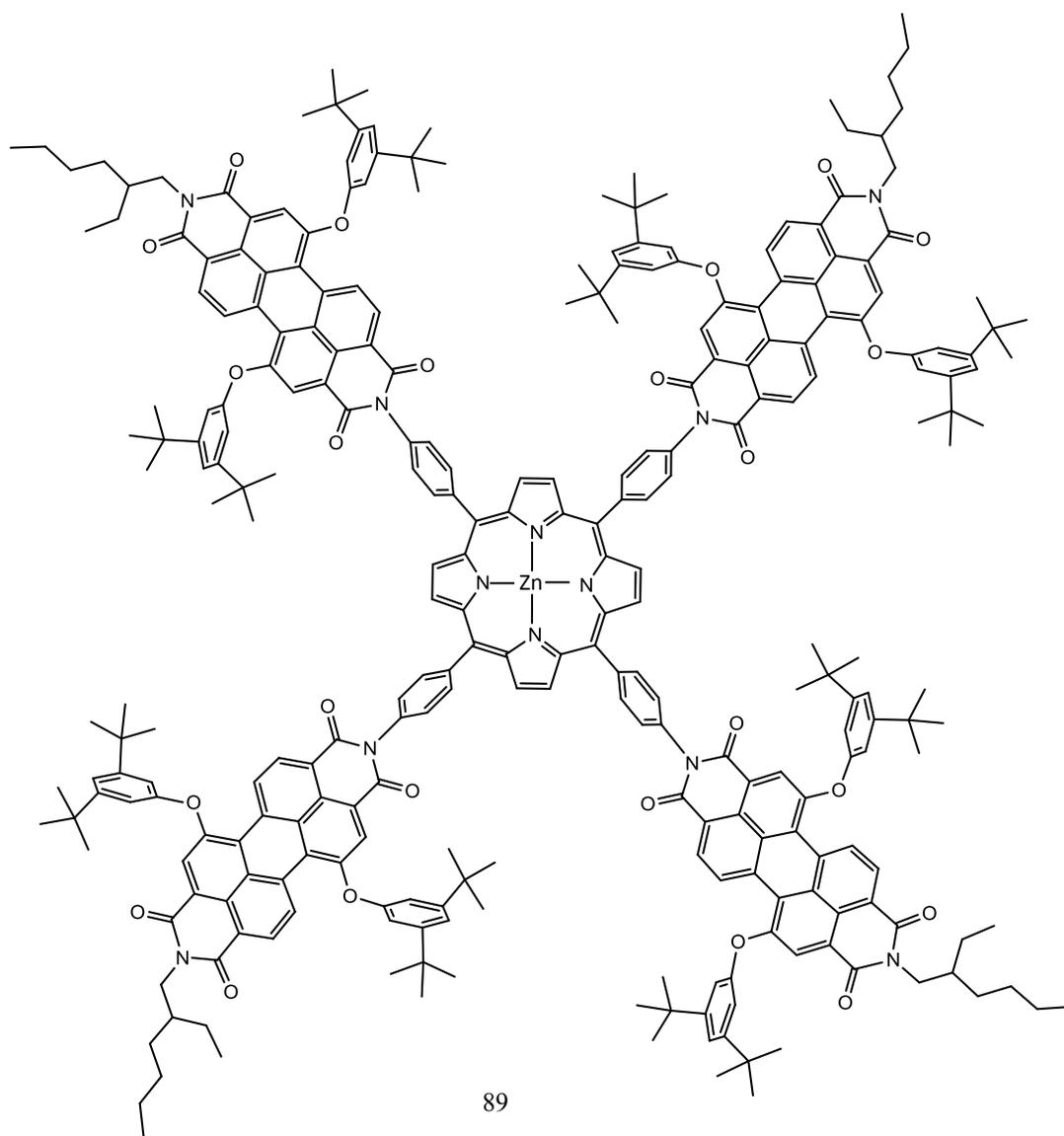
**Figura 10.** Compuesto sintético con base porfirínica obtenida por Hongping

Kimura, Shiba, Muto y Hanabusa lograron sintetizar una serie de dendrímeros porfirínicos con 1,3,5-fenileno usando la metodología de Miller-Neenan. La porfirina **86** fue obtenida con 3,5-dibromobenzaldehído y pirrol por el método convencional. Los dendrones fueron sintetizados usando  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  por medio de un proceso catalítico para dar las porfirinas **87** y **88**. También, lograron estudiar el comportamiento de una porfirina en la transferencia de la energía desde las unidades de los dendrones al centro porfirínico, lográndose de una manera eficiente<sup>38</sup> (Esquema 29).



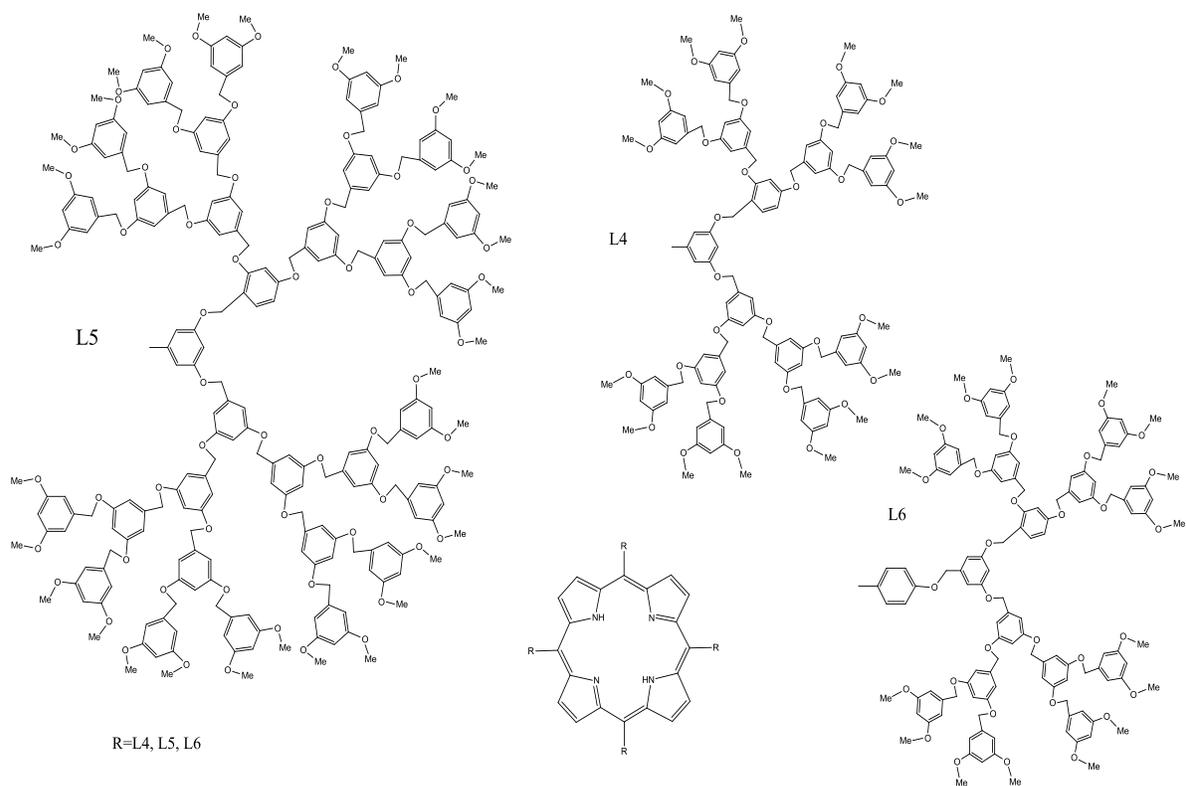
**Esquema 29.** Dendrímeros obtenidos usando la metodología de Miller-Neenan

Van der Boom reporta una 5,10,15,20-tetraquis(perilenediimida)-zinc porfirina **89** que se compone de nanopartículas orgánicas fotofuncionales ordenadas utilizando interacciones de tipo Van der Waals. Este compuesto muestra el transporte de carga más extensa dentro de las nanopartículas<sup>39</sup> (Figura 11).



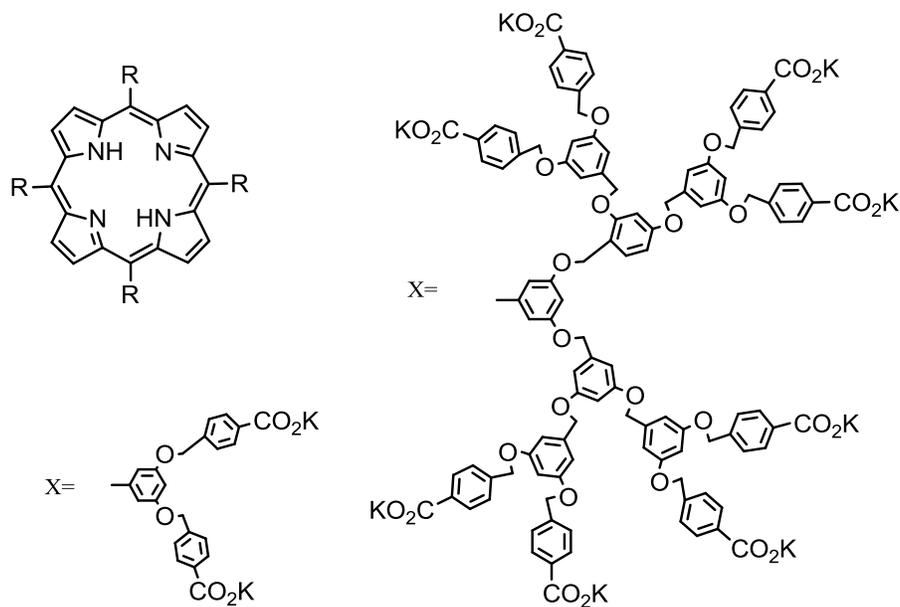
**Figura 11.** 5,10,15,20-tetraquis(perilenediimida)-zinc porfirina

Jiang y Aida<sup>40</sup> encontraron que los dendrímeros arilo éter esféricos atrapan fotones infrarrojos en el entorno del dendrímero y pueden canalizar la energía de excitación para causar su isomerización *cis/trans*. Curiosamente, un dendrímero no esférico no se somete a isomerización inducida por el infrarrojo, a pesar de que es lo suficientemente grande (Figura 12).



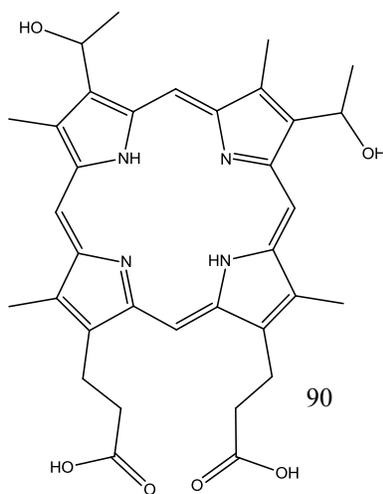
**Figura 12.** Dendrímeros arilo éter obtenidos por Jiang y Aida

Sadamoto y Nobuyuki<sup>30</sup> reportaron dos dendrímeros de diferentes generaciones con centro metaloporfirínico enlazados a moléculas aceptoras de electrones en la superficie de las porfirinas, la síntesis consistió en enlazar el 5,10,15,20-tetrakis-(3',5'-dihifroxifenil)porfirina con aril éter metoxicarbonil de potasio terminales, después fueron metalados con  $Zn(OAc)_2$ , seguido de una hidrólisis de los grupos exteriores  $MeO_2C^-$  con KOH, dando los compuestos de la figura 13. Ellos demostraron la transferencia de electrones a través del dendrímero aril éter.



**Figura 13.** Dendrímeros obtenidos por Jiang y Aida

Las porfirinas han tenido gran impacto en el área de la medicina, debido a su baja toxicidad, se han empleado en el tratamiento de tejidos enfermos por medio de la terapia fotodinámica (photodynamic therapy PDT), la cual consiste en tener un agente fotoactivo que absorbe un fotón de una longitud de onda específica, esto permite una interacción con el oxígeno celular obteniendo una respuesta terapéutica. Policard<sup>41</sup> fue de los primeros investigadores que examinó que las porfirinas poseen esta capacidad usando a la hematoporfirina **90**, aunque de esta molécula observó un efecto fototóxico. (Figura 14).



**Figura 14.** Hematoporfirina examinada por Policard

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GENERAL**

Realizar la síntesis de diferentes sistemas multiporfíricos a partir de la 5-(3'-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina, y por medio de la espectroscopía ultravioleta, obtener los espectros de absorción y emisión de cada una de las multiporfirinas para poder compararlos y determinar cuál de ellas presenta mayor intensidad.

#### **3.2. OBJETIVOS PARTICULARES**

- a) Realizar la síntesis de seis sistemas porfirínicos usando una mezcla de benzaldehído, 3-hidroxibenzaldehído y pirrol en ácido propiónico.
- b) Purificar las porfirinas usando cromatografía de columna, usando como eluyentes hexano, acetato de etilo, diclorometano y cloroformo.
- c) A partir de los sistemas porfirínicos 5-(3'-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina y 5,10,15,20-tetrafenilporfirina, realizar la síntesis de sistemas multiporfíricos.
- d) Realizar la caracterización de las porfirinas y de las multiporfirinas mediante las técnicas de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{H}$ , IR, UV-VIS y EM, para las multiporfirinas se usó la técnica de MALDI-TOF en lugar de EM.
- e) Realizar estudios de absorción y emisión de las porfirinas y multiporfirinas sintetizadas a una longitud de onda de 420 nm para comparar sus intensidades.

## 4. ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

### 4.1. EQUIPO UTILIZADO

Se utilizó el equipo de resonancia magnética nuclear marca Espectro Jeol Eclipse 300 MHz  $^1\text{H}$  y 75 MHz  $^{13}\text{C}$ . Como referencia interna para  $^1\text{H}$  se utilizó el Tetrametilsilano ( $\text{Me}_4\text{Si}$ , 0.00 ppm) y para  $^{13}\text{C}$  se usó cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ , 77.00 ppm) para caracterizar todas las moléculas obtenidas.

Para la caracterización por medio de espectrometría de masas se usó el espectrómetro de masas Jeol JMS AX102A ( $\text{FAB}^+$ ) para caracterizar las porfirinas **4** a **10** usando como matriz ácido indolacrílico. Y para la molécula **11** se utilizó el espectrómetro de masas MicromassTofSpec (MALDI-TOF) usando como matriz ácido 2,5-dihidrobencóico.

Para la caracterización de espectrofotometría de UV-VIS se utilizaron los espectrofotómetros Perkin Elmer LS50B, Shimadzu UV 160 U, el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 900 y el espectrofotómetro Shimadzu 240IPC.

Para caracterizar por medio de la técnica de espectrofotometría de Infrarrojo se usaron los equipos espectrofotómetro FT-IR Magna 700, espectrofotómetro Bruker Tensor 27, espectrofotómetro Perkin Elmer 2000 FT-IR y espectrofotómetro Nicolet FT-SSX.

## 4.2. REACTIVOS Y DISOLVENTES

Agua

Hexano

Acetona

Diclorometano

Metanol

Acetato de etilo

Alúmina Merck 70-230

Benzaldehído

Baker

1*H*-pirrol

Aldrich

3-Hidroxibenzaldehído

Aldrich

Ácido propiónico

Aldrich

1-Bromo-3-cloropropano

Aldrich

Carbonato de potasio

Aldrich

18-corona-6

Aldrich

Los reactivos adquiridos a Aldrich y Baker grado reactivo fueron utilizados sin purificar.

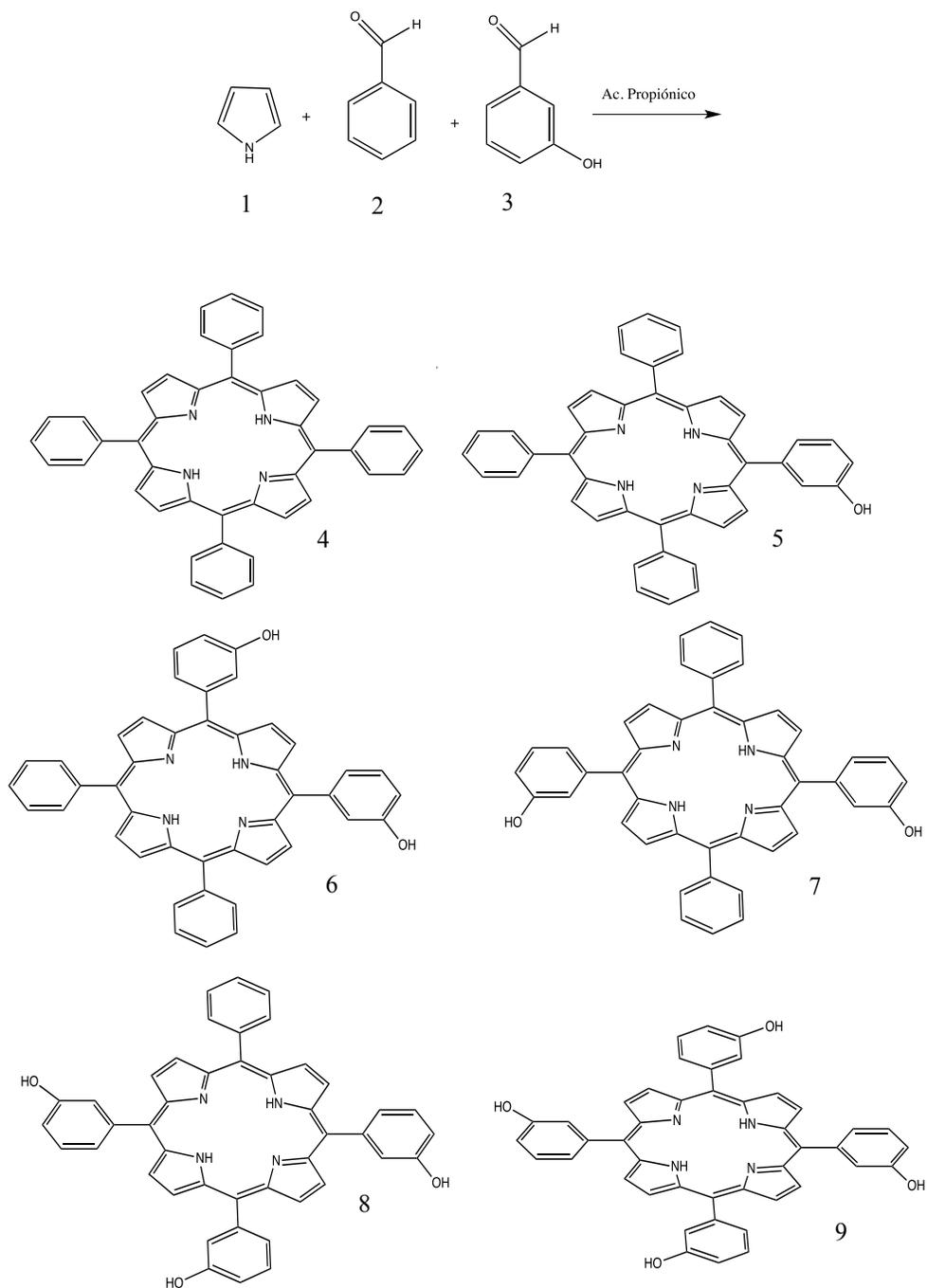
Se utilizó acetona para las reacciones, para ello se secó con carbonato de potasio a reflujo, durante 6 horas. Posteriormente se destiló y se colectó en un matraz de bola con malla molecular de 4 Å, previamente activada.

Todos los estudios de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se realizaron utilizando cloroformo deuterado como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia.

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 5.1. Síntesis de porfirinas

#### 5.1.1. Síntesis de las porfirinas 4-9

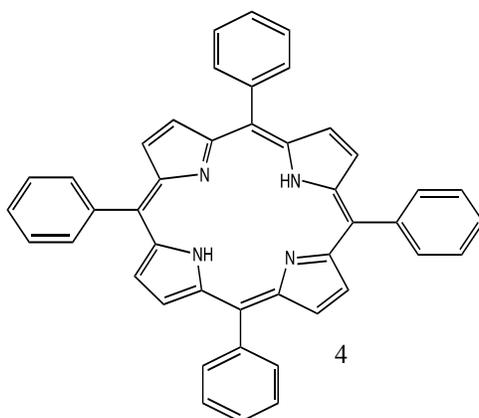


Esquema 30. Síntesis de las porfirinas

En un matraz de bola de 100 ml se agregaron 2 g (18.864 mmol) de benzaldehído **2**, 2.47 g (20.226 mmol) de 3-hidroxibenzaldehído **3**, 2.8 ml (40.358 mmol) de pirrol **1** y 30 ml (173.731 mmol) de ácido propiónico, la mezcla se calentó a reflujo por 1 hora a 250 °C en atmósfera de nitrógeno, la reacción fue seguida por cromatografía de capa fina. Posteriormente, la mezcla de reacción fue sometida a cromatografía de columna usando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo 8:2 (v/v), obteniéndose seis porfirinas, con un rendimiento del 45% para la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina **4**, un rendimiento del 53% para la 5-(3'-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina **5**, un 38% para la 5,10-(3'-dihidroxifenil)-15,20-difenilporfirina **6** en posición *cis* y un 27% para la 5,10-(3'-dihidroxifenil)-15,20-difenilporfirina **7** en posición *trans*, un 76% para la 5,10,15-(3'-trihidroxifenil)-20-fenilporfirina **8** y un rendimiento del 81% para la 5,10,15,20-(3'-tetrahidroxifenil)-porfirina **9**.

La descripción detallada de cada una de las señales de RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C de las moléculas se hará en el análisis de resultados, en este anexo solo se mencionaran las posiciones de las señales.

#### Datos espectroscópicos del compuesto **4**



**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $\delta$  ppm):** 112.1 (Ar), 115.1 (Ar), 119.7 (Porfi<sub>ipso</sub>), 121.5 (Ar), 127.9 (Ar), 129.6 (Ar), 130.0 (Ar), 131.0 (pirrol), 133.9 (Ar<sub>ipso</sub>), 134.4 (Ar), 142 (Ar<sub>ipso</sub>), 146.6 (Pirrol<sub>ipso</sub>).

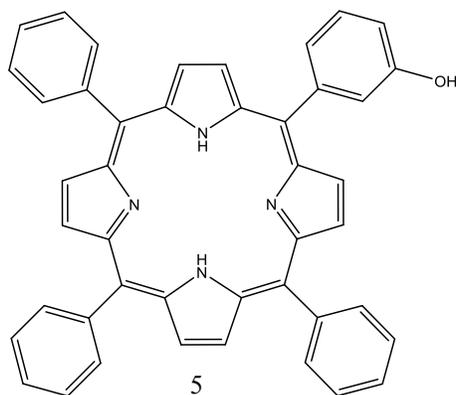
**UV-VIS (nm):** 253, 351, 418, 446, 516, 547, 602, 657.

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3552- 3492 (H-N), 2000-1600 (Aromático).

**MS FAB<sup>+</sup> m/z (%ar):** 615 (25) [M+1]<sup>+</sup>, 89 (%ar).

**Análisis elemental experimental:**  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4$ : C (85.97%); H (4.92%); N (9.11%)

### Datos espectroscópicos del compuesto 5



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $\delta$  ppm):** -2.82 (s, 2H, N-H pirrol), 7.25 (s, 2H, C-H, Ar), 7.52 (m, 2H, Ar), 7.74 (m, 2H, Ar), 7.89 (t, 2H, Ar), 8.21 (m, 4H, Ar), 8.83 (an, 8H, Ar), 8.77 (an, 8H, pirrol).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $\delta$  ppm):** 114.7 (Ar), 119.1 (Porfi<sub>ipso</sub>), 120.1 (Ar), 121.9 (Ar), 126.6 (Ar), 127.7 (Ar), 128.0 (Ar), 128.8 (Ar), 129.4 (Ar), 130.8 (Pirrol<sub>ipso</sub>), 133.8 (Ar<sub>ipso</sub>), 134.5 (Ar), 142.1 (Pirrol<sub>ipso</sub>), 143.6 (Ar<sub>ipso</sub>), 153.0 (Ar-OH).

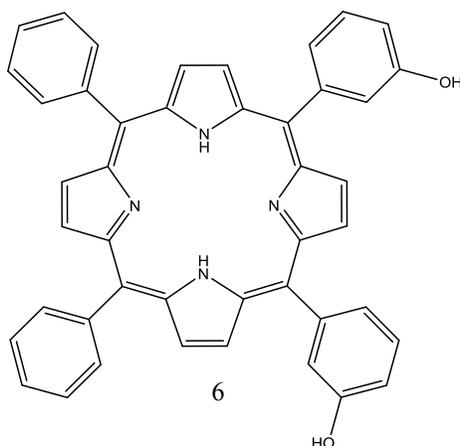
**UV-VIS (nm):** 244, 274, 306, 408, 514, 548, 589, 647.

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3552- 3492 (H-N), 2000-1600 (Aromático).

**MS FAB<sup>+</sup> m/z (%ar):** 631 (25) [M+1]<sup>+</sup>, 91 (%ar).

**Análisis elemental encontrado:**  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$ : C (83.79%); H (4.79%); N (8.88%); O (2.54%)

## Datos espectroscópicos del compuesto 6



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $\delta$  ppm):** -2.69 (s, 2H, N-H pirrol), 6.22 (d, 1H,  $J=4.2$  Hz, Ar), 6.33 (d, 1H,  $J= 4.8$  Hz, Ar), 6.86 (d, 1H,  $J= 9.0$  Hz, Ar), 6.98 (d, 1H,  $J= 7.5$  Hz, Ar), 7.21 (t, 1H,  $J= 8.0$  Hz, Ar), 7.54 (t, 1H,  $J= 7.9$  Hz, Ar), 7.66 (m, 4H, Ar), 7.75-7.78 (m, 2H, Ar), 8.18-8.21 (m, 6H, Ar), 8.87 (2dd, 8H,  $J=4.8$  Hz, pirrol).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $\delta$  ppm):** 114.2 (Ar), 114.7 (Ar), 115.5 (Ar), 117.6 (Ar), 119.4 (Porfi<sub>ipso</sub>), 120.0 (Porfi<sub>ipso</sub>), 121.8 (Ar), 123.3 (Ar), 126.6 (Ar), 127.6 (Ar), 128.1 (Ar), 131.0 (Pirrol), 132.1 (Ar<sub>ipso</sub>), 133.7 (Ar<sub>ipso</sub>), 134.4 (Ar), 138.5 (Ar), 139.6 (Ar), 140.1 (Ar), 142.0 (Pirrol<sub>ipso</sub>), 143.5 (Pirrol<sub>ipso</sub>), 153.9 (Ar-OH), 154.7 (Ar-O).

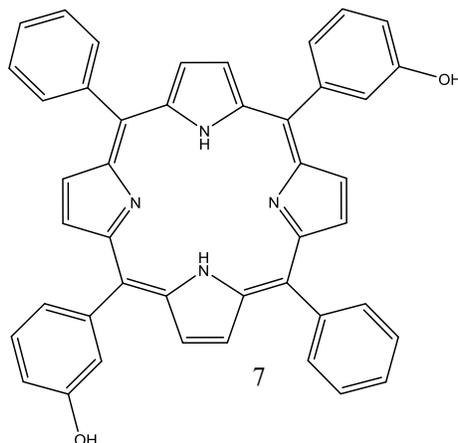
**UV-VIS (nm):** 230, 274, 416, 514, 549, 589, 645.

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3299 (H-N), 2000-1600 (Aromáticos).

**MS FAB<sup>+</sup> m/z (%ar):** 647 (17)  $[\text{M}+1]^+$ , 80 (%ar).

**Análisis elemental encontrado:**  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$ : C (81.71%); H (4.68%); N (8.66%); O (4.95%)

## Datos espectroscópicos del compuesto 7



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $\delta$  ppm):** -2.79 (s, 2H, N-H, pirrol), 7.12 (an, 2H, OH), 7.50 (t, 2H,  $J=7.5$ , Ar), 7.71-7.75 (m, 6H, C-H, Ar), 8.17-7.20 (m, 8H, C-H, Ar), 8.17-8.20 (m, 8H, Ar), 8.80-8.85 (m, 10H, Ar, pirrol).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $\delta$  ppm):** 114.7 (Ar), 119.4 (Porfi<sub>ipso</sub>), 120.2 (Ar), 121.9 (Ar), 126.6 (Ar), 127.7 (Ar), 131.1 (Pirrol), 134.5 (Ar), 142.13 (Pirrol<sub>ipso</sub>), 143.47 (Ar), 154.07 (Ar-OH).

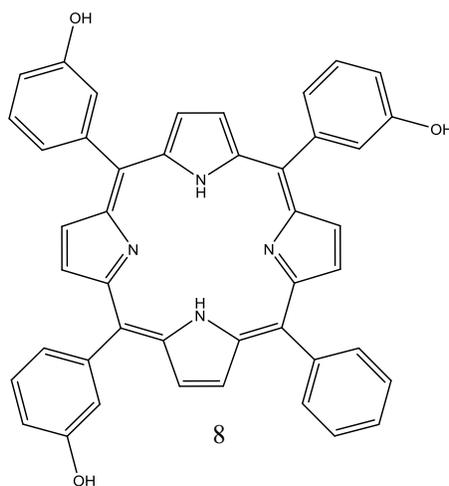
**UV-VIS (nm):** 230, 275, 304, 416, 514, 548, 589, 645.

**IR ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3309- 3105 (H-N), 2000-1600 (Aromático).

**MS FAB<sup>+</sup> m/z (%ar):** 647 (25)  $[\text{M}+1]^{*+}$ , 91 (%ar).

**Análisis elemental encontrado:**  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$ ; C (81.71%); H (4.68%); N (8.66%); O (4.95%)

## Datos espectroscópicos del compuesto 8



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $\delta$  ppm):** -2.86 (s, 2H, N-H, pirrol), 7.21 (m, 3H, C-H, Ar), 7.29 (an, 3H, OH), 7.56 (t, 3H, Ar), 7.63 (an, 3H, Ar), 7.72-7.77 (s, 4H, Ar), 8.17-8.20 (m, 4H, Ar), 8.82 (m, 8H, pirrol).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $\delta$  ppm):** 114.8 (Ar), 119.4 (Porfi<sub>ipso</sub>), 121.9 (Ar), 126.6 (Ar), 127.7 (Ar), 129.8 (Ar), 131.0 (Pirrol), 134.5 (Ar), 142.0 (Pirrol<sub>ipso</sub>), 143.6 (Ar), 153.8 (Ar-OH).

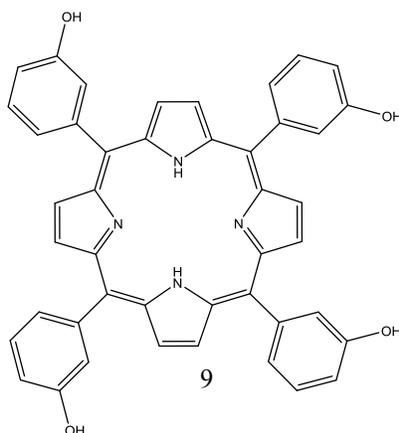
**UV-VIS (nm):** 231, 277, 304, 408, 482, 514, 548, 589, 644.

**IR ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3310- 3050 (H-N), 2000-1600 (Aromático).

**MS FAB<sup>+</sup> m/z (%ar):** 663 (25)  $[\text{M}+1]^+$ , 4 (%ar).

**Análisis elemental encontrado:**  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_3$ ; C (79.74%); H (4.56%); N (8.45%); O (7.24%)

## Datos espectroscópicos del compuesto 9



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $\delta$  ppm):** -2.76 (s, 2H, N-H, pirrol), 7.26 (s, 4H, C-H, Ar), 7.77 (s, 6H, C-H, Ar), 8.2 (s, 6H, C-H, Ar), 8.85 (s, 8H, pirrol).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $\delta$  ppm):** 112.1 (Ar), 115.1 (Ar), 121.5 (Porfi<sub>ipso</sub>), 122.1 (Ar), 129.3 (Pirrol), 131.2 (Ar), 144.1 (Pirrol<sub>ipso</sub>), 158.4 (Ar-OH).

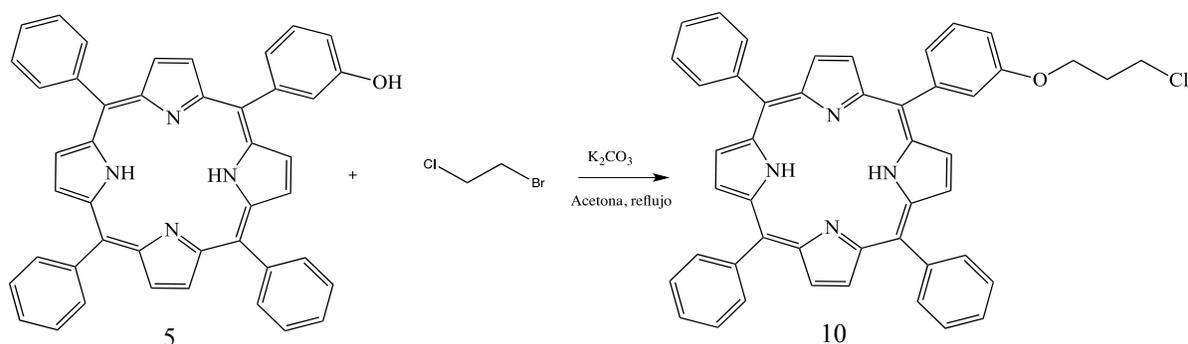
**UV-VIS (nm):** 230, 275, 331, 418, 450, 514, 547, 590, 651.

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3342.63 (OH), 1583.83 (N-H), 1532.72, 1472 (Aromático),

**MS FAB<sup>+</sup> m/z (%ar):** 679 (47)  $[\text{M}+1]^+$ , 59 (%ar).

**Análisis elemental encontrado:**  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4$ ; C (77.86%); H (4.46%); N (8.25%); O (9.43%)

### 5.1.2. Síntesis del 5-(3'-(3-cloropropoxi)fenil)-10, 15, 20-trifenilporfirina) 10



**Esquema 31.** Síntesis de la porfirina 10

En un matraz de bola de 100 ml se agregaron 0.25 g (0.396 mmol) de 5-(3'-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina **5**, 1 g (7.236 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 1 ml (10.165 mmol) de Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br en acetona destilada. La reacción se colocó a reflujo por 2 horas en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, la reacción se vertió en un embudo Buchner que contenía Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y se lavó la reacción con acetato de etilo y acetona, la disolución se evaporó y se purificó por cromatografía de columna usando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo 9:1 (v/v), obteniéndose un polvo color púrpura.

#### Datos espectroscópicos del compuesto 10

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, δ ppm):** -2.48 (s, 2H, N-H, pirrol), 2.34 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.85 (t, 2H, *J* = 6.4 Hz, CH<sub>2</sub>-Cl), 4.33 (t, 2H, *J* = 5.8 Hz, CH<sub>2</sub>-O), 7.34-7.37 (s, 2H, Ar), 7.65-7.70 (m, 4H, Ar), 7.79-7.81 (m, 6H, Ar), 7.88-7.93 (m, 2H, Ar), 8.29-8.32 (m, 5H, Ar), 8.95-9.01 (m, 8H, Ar).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, δ ppm):** 32.4 (CH<sub>2</sub>), 41.5 (CH<sub>2</sub>-Cl), 64.5 (CH<sub>2</sub>-O), 119.67 (Porf<sub>ipso</sub>), 120.14 (Ar), 121.14 (Pirrol), 126.67 (Ar), 127.53 (Ar), 127.70 (Ar), 127.89 (Ar), 127.89 (Ar), 131.02 (Pirrol), 134.54 (Ar<sub>ipso</sub>), 142.17 (Ar), 143.56 (Ar), 157.2 (Ar-O).

**UV-VIS (nm):** 230, 275, 331, 418, 450, 514, 547, 590, 651

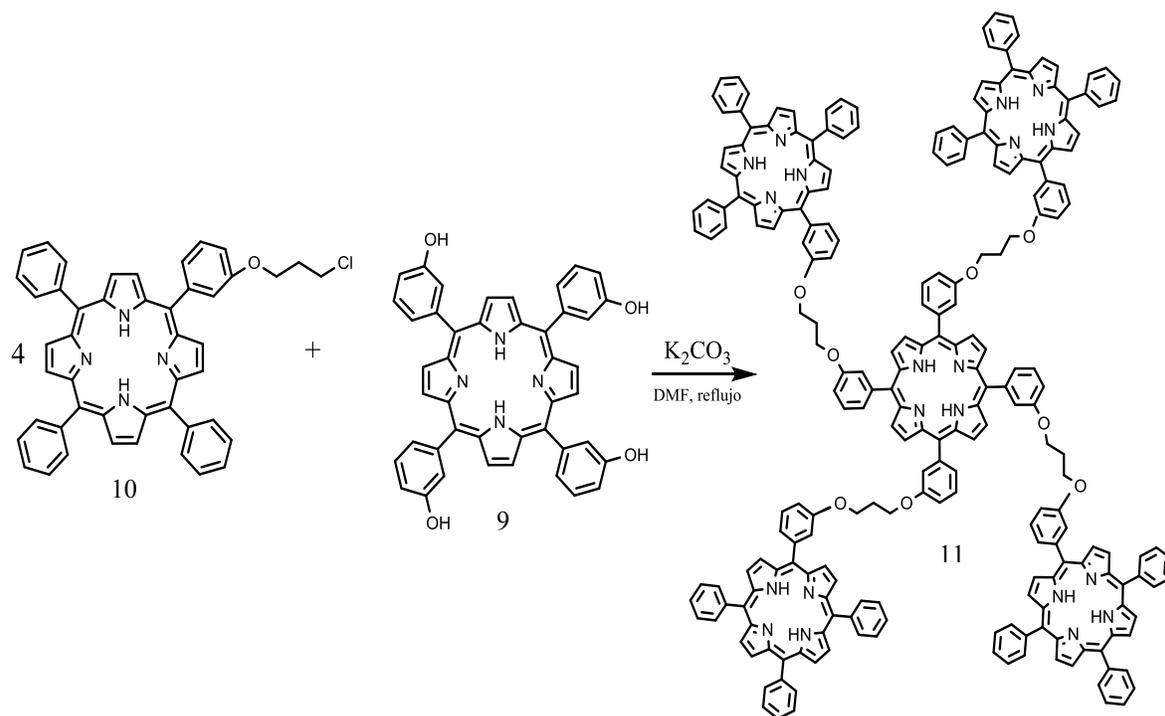
**IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3317- 3023 (H-N), 2000-1600 (Ar), 1259 (Ar-C-O-C-Ar), 1154 (-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-), 751-723 (Alquilo).

MS FAB<sup>+</sup> m/z (%ar): 707 (25) [M+1]<sup>+</sup>, 8 (%ar).

**Análisis elemental calculado:** C<sub>47</sub>H<sub>35</sub>ClN<sub>4</sub>O: C (78.01%), H (5.46%), N (6.88%), Exp. C (79.82%), H (4.99%), N (7.92%).

## 5.2. Síntesis de Sistemas Multiporfirínicos.

### 5.2.1 Síntesis del compuesto 11.



**Esquema 32.** Síntesis del sistema multiporfirínico **11**

En un matraz de bola de 100 ml se agregaron 0.06g (3.399 mmol) de 5-(3'-(3-cloropropoxi)fenil)-10,15,20-trifenilporfirina **10**, 0.0228g (0.0336 mmol) de 5,10,15,20-tetraquis(3'-hidroxifenil)porfirina **9** y 0.0469g (0.3393mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 25 ml de DMF como disolvente, se calentó a 120 °C en atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. La reacción fue seguida por cromatografía de capa fina hasta verificar que ya se ha llevado toda la reacción. El disolvente se evaporó al vacío obteniéndose un precipitado morado, el

cual se disolvió en diclorometano y se purificó por cromatografía de columna usando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo 6:4 (v/v).

### Datos espectroscópicos del compuesto 11

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $\delta\text{ppm}$ ):** 2.29 (s, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 2.26 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 4.16-4.32 (m, 16H,  $\text{CH-O}$ ), 7.29 (d, 8H,  $J=8.1$  Hz, Ar), 7.60 (t, 8H,  $J=8.4$ , Ar), 7.69-7.43 (m, 24H, Ar), 7.83 (m, 8H, Ar), 8.0 (s, 12H, Ar), 8.19-8.21 (an, 24H, Ar), 8.84-9.01 (m, 40H, pirrol externo).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $\delta\text{ppm}$ ):** 32.4 ( $\text{CH}_2$ ), 33.1 ( $\text{CH}_2$ ), 67.5 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 67.7 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 114.07 (Ar), 119.69 ( $\text{Porf}_{\text{ipso}}$ ), 120.1 (Ar), 121.2 (Ar), 126.5 (Ar), 127.5 (Ar), 127.7 (Ar), 127.8 (Ar), 128.84 (Ar), 129.47 (Ar), 131.8 (Pirrol), 131.9 (Pirrol), 134.5 (Ar), 142.1 (Ar), 142.8 (Ar), 143.5 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 144.2 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 150.0 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 150.2 (Ar-O), 157.0 (Ar-O)

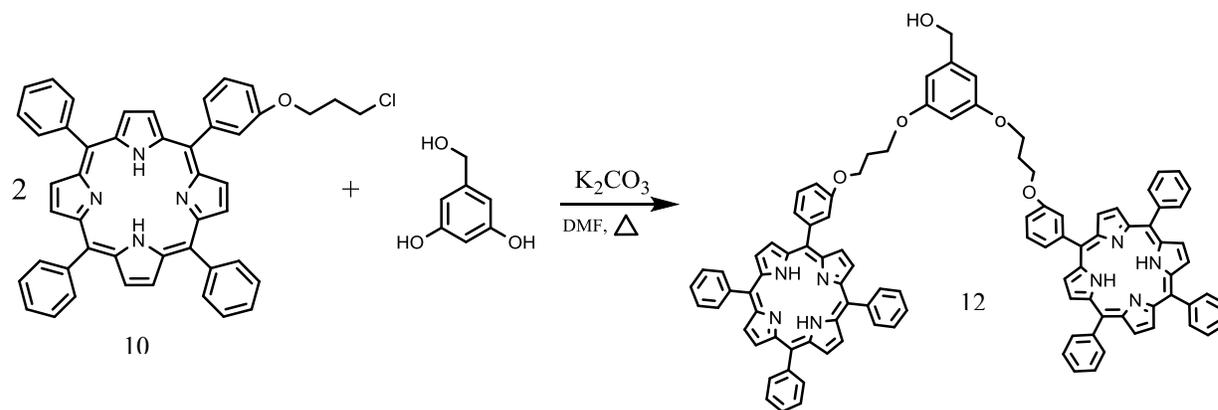
**UV-VIS (nm):** 231, 326, 368, 414, 447, 514, 549, 589, 646.

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2921-2852 (H-N), 2000-1600 (Ar), 1276 (ArC-O-C-al), 1119 ( $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$ ), 727 (Alquilo).

**EM (m/z), MALDI-TOF (DHB):** 3347, 47 (%ar)

**Análisis elemental calculado:**  $\text{C}_{231}\text{H}_{164}\text{N}_{20}\text{O}_8$ : C (82.87%); H (4.94%); N (8.37 %)

### 5.2.2 Síntesis del compuesto 12



Esquema 33. Síntesis del dendrón porfirínico 12

Se agregaron 0.085g (0.1204 mmol) de 5-(3'-(3-cloropropoxi)fenil)-10,15,20-trifenilporfirina **10**, 0.0079g (0.056 mmol) de 3,5-dihidroxibencilalcohol y 1g (7.236 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 35 ml de DMF en un matraz de bola de 100ml dejándose en calentamiento y bajo atmósfera de nitrógeno durante 5 horas a 160 °C. Posteriormente, se evaporó el disolvente a vacío, obteniéndose un sólido púrpura.

#### **Datos espectroscópicos del compuesto 12**

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, δ ppm):** -2.76 (s, 4H, N-H, pirrol interno), 2.23-2.25 (an 4H,CH<sub>2</sub>), 4.33 (t, 8H, *J*= 5.7 Hz, CH<sub>2</sub>-O), 4.41 (t, 2H, *J*= 5.7 Hz, CH<sub>2</sub>-OH), 7.25-7.29 (m, 17H, Ar), 7.75 (an, 16H, Ar), 8.11 (d, 2H, *J*= 8.1 Hz, Ar), 8.20-8-21 (m, 6H, Ar), 8.30 (m, 16H, pirrol externo).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, δ ppm):** 32.2 (CH<sub>2</sub>), 60.6 (CH<sub>2</sub>-OH), 65.9 (CH<sub>2</sub>-O), 99.5 (Ar), 112.7 (Ar), 119.9 (Porf<sub>ipso</sub>) 126.6 (Ar) 127.6 (Ar), 131.1 (Pirrol), 134.5 (Ar), 135.6 (Ar), 141.21 (Pirrol<sub>ipso.</sub>), 146.9 (Ar), 149.2 (Ar-O), 158.6 (Ar-O)

**UV-VIS (nm):** 231, 326, 368, 414, 447, 514, 549, 589, 646.

**EM (m/z), MALDI-TOF (DHB):** 1479, 73 (%ar)

**Análisis elemental calculado:** C<sub>101</sub>H<sub>76</sub>N<sub>8</sub>O<sub>5</sub>; C (81.87%); H (5.17%); N (7.56%)

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

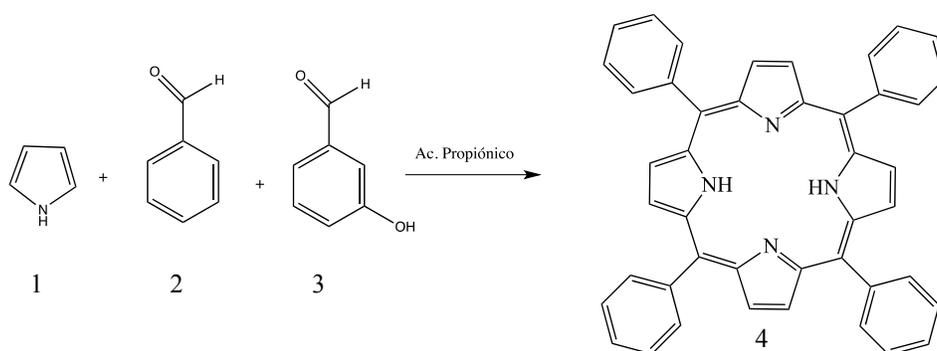
### 6.1. Síntesis de porfirinas.

Como se comentó anteriormente, las porfirinas desempeñan procesos biológicos de gran importancia para los seres vivos, como son la catálisis bioquímica, la transferencia electrónica, el transporte y activación del oxígeno y la fotosíntesis. La importancia de estas funciones ha dado impulso a la investigación intensiva de los sistemas tetrapirrólicos artificiales que puedan ser capaces de modelar o imitar a las porfirinas naturales.

Debido a que son varios los compuestos los sintetizados se describirán solo algunas técnicas de cada molécula.

En el presente trabajo de investigación iniciamos con la descripción detallada de la síntesis de las porfirinas **4-9**, continuando con el compuesto **10** y finalizando con las multiporfirinas **11** y **12**.

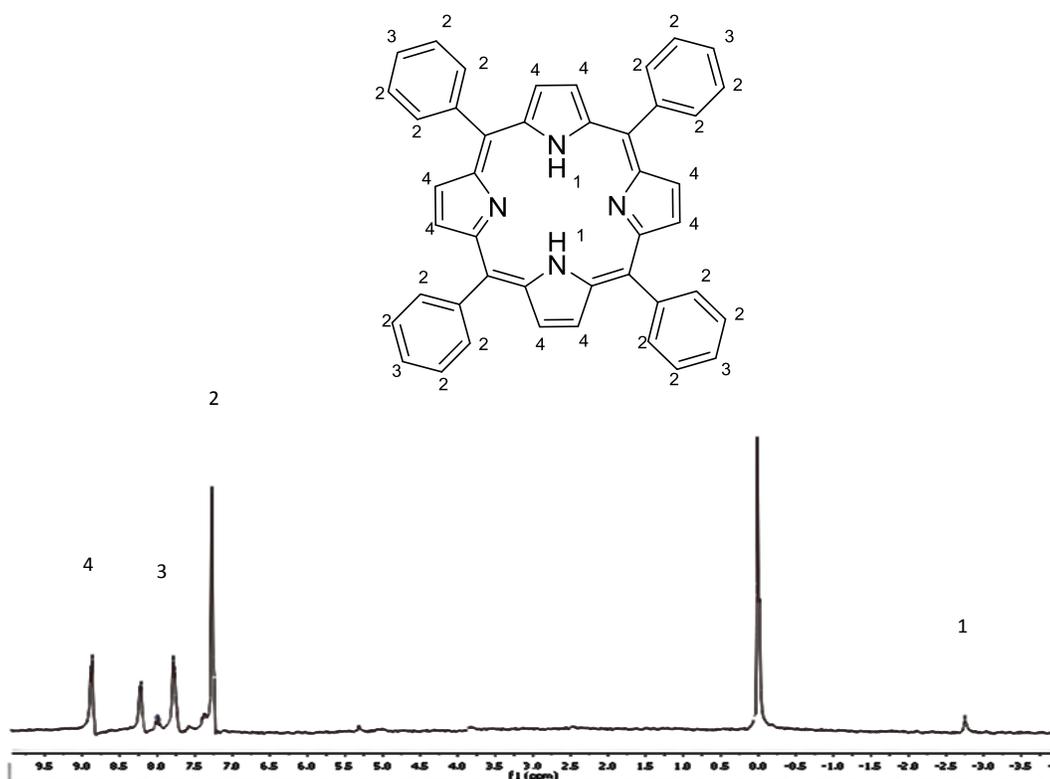
Las porfirinas **4-9** fueron sintetizadas a partir de benzaldehído, 3-hidroxibenzaldehído y pirrol en ácido propiónico como disolvente y medio ácido, mediante una reacción de condensación obteniéndose un polvo púrpura. (Esquema 34).



**Esquema 34.** Síntesis de la porfirina **4**

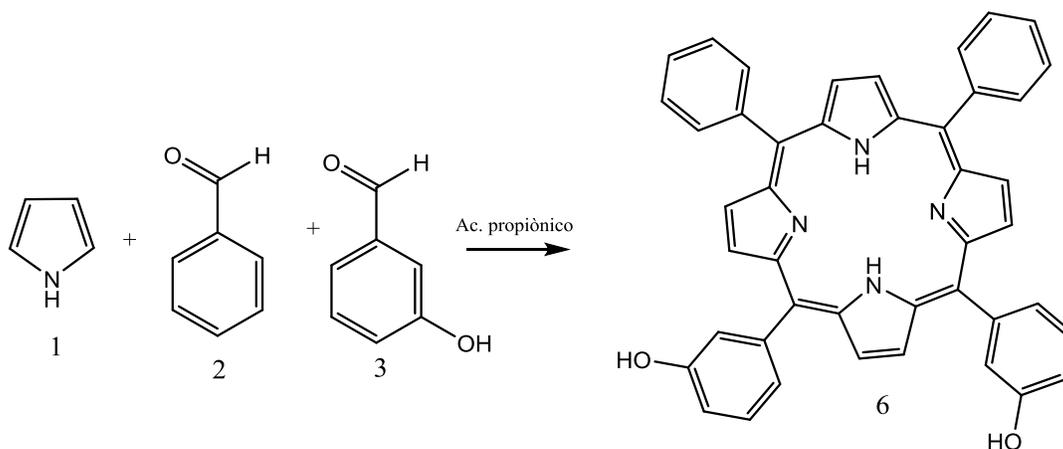
El compuesto **4** se caracterizó inicialmente por resonancia magnética nuclear RMN de  $H^1$  (Figura 15), donde se pueden observar las siguientes señales: a -2.77 ppm un singlete asignado al grupo N-H interno pirrólico, a 7.26, 7.66-7.78 y a 8.20-8.23 ppm tres

multipletes correspondientes a los protones de los anillos aromáticos y finalmente a 8.84 ppm se observa un doblete asignado a los protones del pirrol.

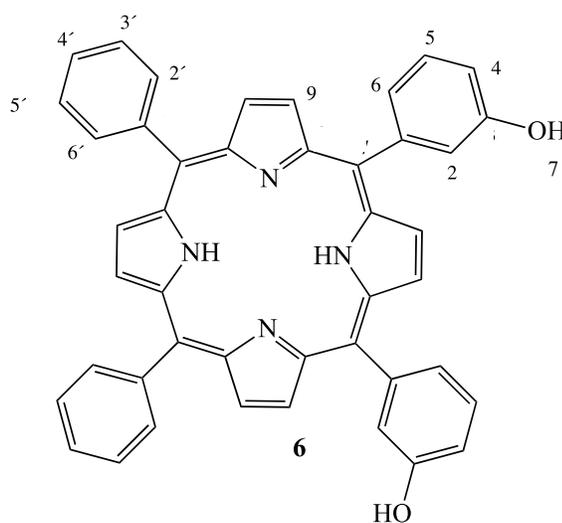


**Figura 15.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 4

Por otro lado, el compuesto 6 se caracteriza por poseer dos grupos hidroxifenilo en posición *cis*.



Este compuesto se caracterizó usando resonancia magnética nuclear RMN  $^1\text{H}$  (Figura 16), donde a 6.22, 6.33, 6.86 y a 6.98 ppm se presentan cuatro señales dobles con constantes de acoplamiento  $J= 4.2$  Hz correspondientes a los protones de los anillos aromáticos en las posiciones 4 y 6; 7.02-7.05 ppm se encuentra una señal múltiple que corresponde a los hidrógenos en las posiciones 2' y 6'; en 7.18-7.21 ppm se observa una señal múltiple correspondiente al hidrógeno de la posición 4'; en 7.22 se encuentra una señal simple correspondiente al hidrogeno de la posición 2, en 7.32 ppm se encuentra una señal simple que corresponde al hidrógeno del grupo hidroxilo 7, 7.38-7.41 ppm hay una señal triple con una constante de acoplamiento  $J= 8.0$  Hz correspondientes a los hidrógenos en la posición 5; en 8.18-8.21 ppm existe una señal múltiple correspondiente a los protones de las posiciones 5' y 3'. Finalmente, a 8.87 ppm hay dos señales dobles con constantes de acoplamiento de  $J= 4.8$  Hz correspondientes a los protones del pirrol en la posición 9.



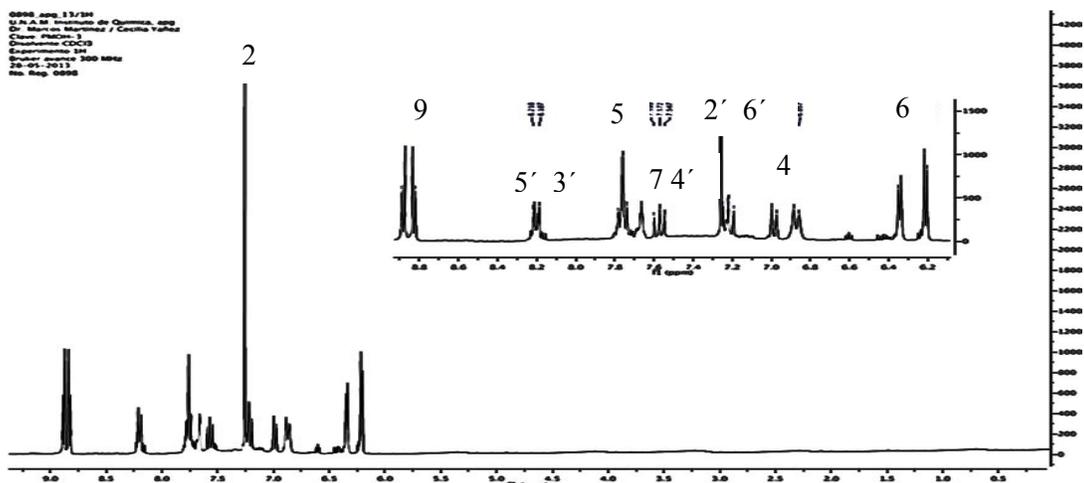
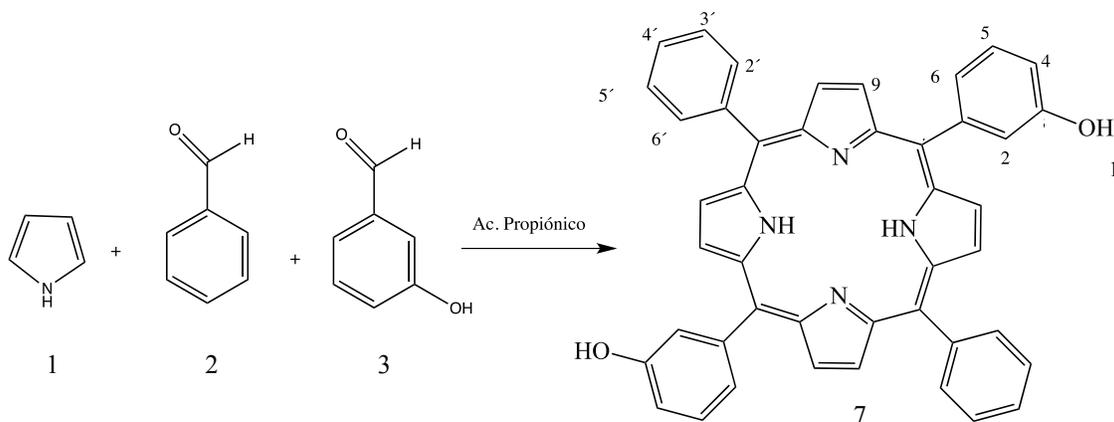


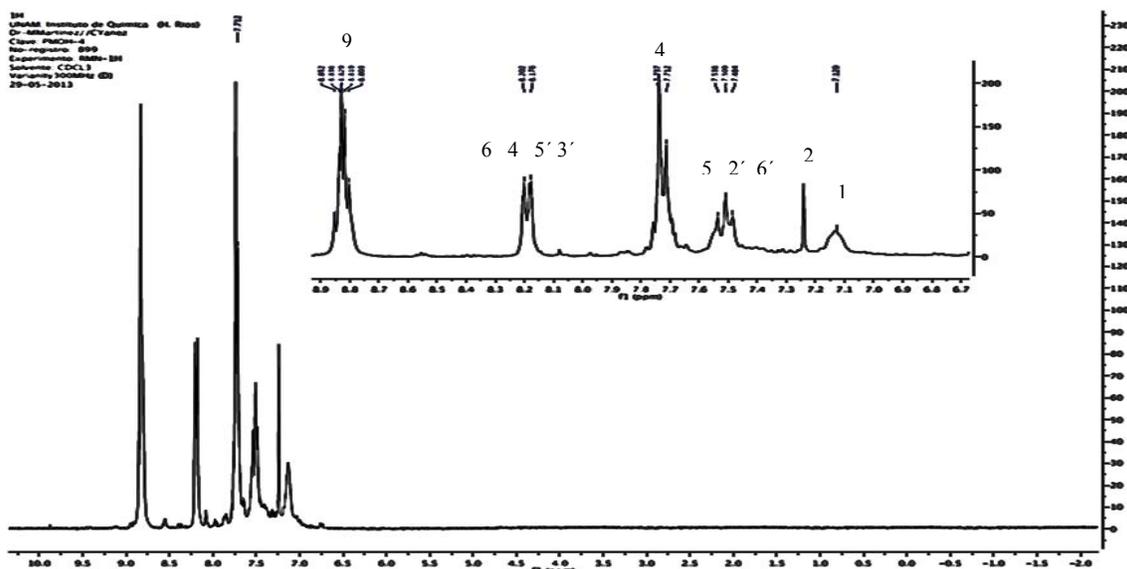
Figura 16. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 6

El compuesto 7 también fue separado de la mezcla de reacción. Este compuesto se caracteriza por poseer dos fenoles en la posición contraria de la porfirina, también denominados en posición *trans*.



El compuesto 7 se caracterizó con resonancia magnética nuclear RMN  $^1\text{H}$  (Figura 17). En el espectro se puede observar en 7.12 ppm se presenta una señal ancha simple correspondiente a los protones de los grupos OH; en 7.24 ppm hay una señal simple correspondiente al protón de la posición 2, en 7.50 ppm con se encuentra un triplete con una constante de acoplamiento  $J=7.5$  Hz correspondiente a los protones en las posiciones 5, 2' y 6'; entre 7.71-7.75 ppm la señal múltiple es asignadas a los protones en las

posiciones 4'; entre 8.17-8.20 ppm se observa una señal doble correspondiente a los protones aromáticos en las posiciones 6 y 4 del fenol y a los protones 5' y 3', a 8.80-8.85 ppm una señal múltiple correspondiente a los protones del pirrol 9.



**Figura 17.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 7

El compuesto 9 también fue caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 18), en el espectro se pueden observar las siguientes señales: una señal simple a -2.76 ppm correspondiente a los protones pirrol internos 3, a 7.26 ppm una señal simple correspondiente a los protones en la posición 2, en 7.28-7.31 se encuentra una señal doble que corresponde a los protones de la posición 5, a 7.77-7.80 ppm una señal doble asignada a los protones en las posiciones 6, a 8.20-8.23 ppm una señal doble correspondiente a los protones aromáticos en las posiciones 4 y a 8.80-8.85 ppm una señal múltiple correspondiente a los protones del pirrol 7.

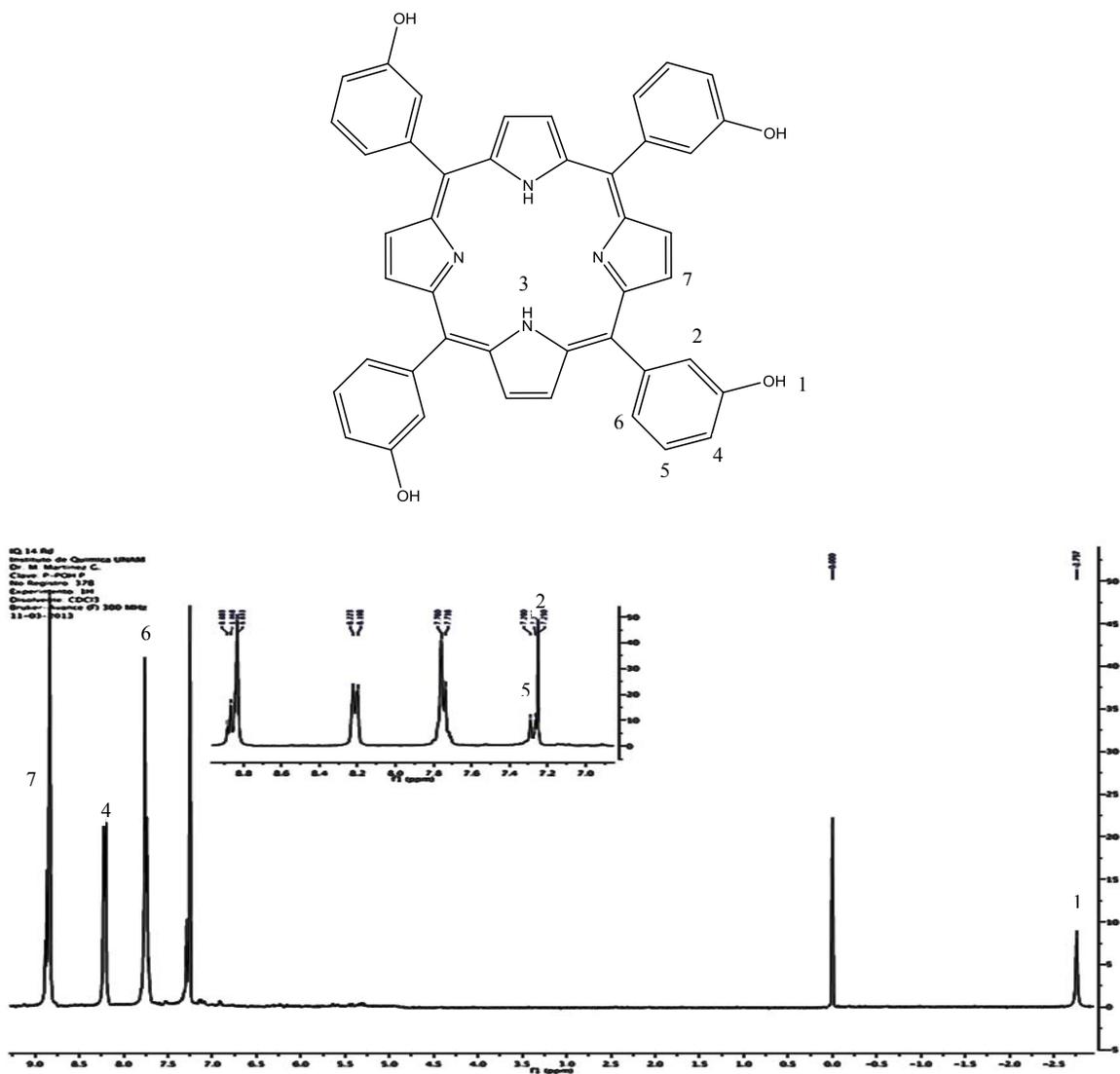
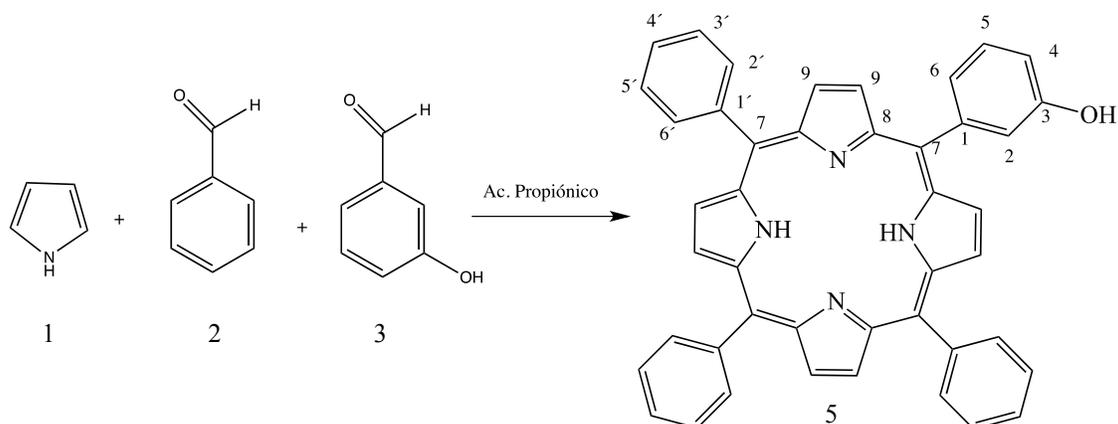


Figura 18. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **9**

Como se mencionó anteriormente la reacción entre benzaldehído, pirrol y *para*-hidroxibenzaldehído genera una mezcla de 6 productos. A continuación se presenta la caracterización del compuesto **5**.



**Esquema 35.** Síntesis de la porfirina **5**

El compuesto **5** fue caracterizado por resonancia magnética nuclear RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 19), donde se observan las siguientes señales: en 114.7 ppm, asignada a los carbonos 2 y 4 del anillo fenólico; en 119.4 ppm una señal asignada a los carbonos *ipso* de la posición 7, en 120.2 ppm una señal asignada al carbono aromático en la posición 6, a 121.9 ppm una señal correspondiente al carbono aromático en la posición 5, 126.6 ppm una señal correspondiente a los carbonos aromáticos en las posiciones 3' y 5', en 127.7 ppm una señal correspondiente a los carbonos en las posiciones 4', en 128.0 y 128.4 ppm cuatro señales correspondientes a los carbonos *ipso* en las posiciones 1 y 1', a 131.1 ppm la señal correspondiente al carbono del pirrol 9, a 134.5 ppm una señal correspondiente a los carbonos en la posición , una señal a 142.13 ppm correspondiente a los carbonos en la posición 8 del pirrol, a 143.47 ppm una señal correspondiente a los carbonos 2' y 6' y finalmente a 154.07 ppm la señal del carbono aromático que soporta al grupo OH.

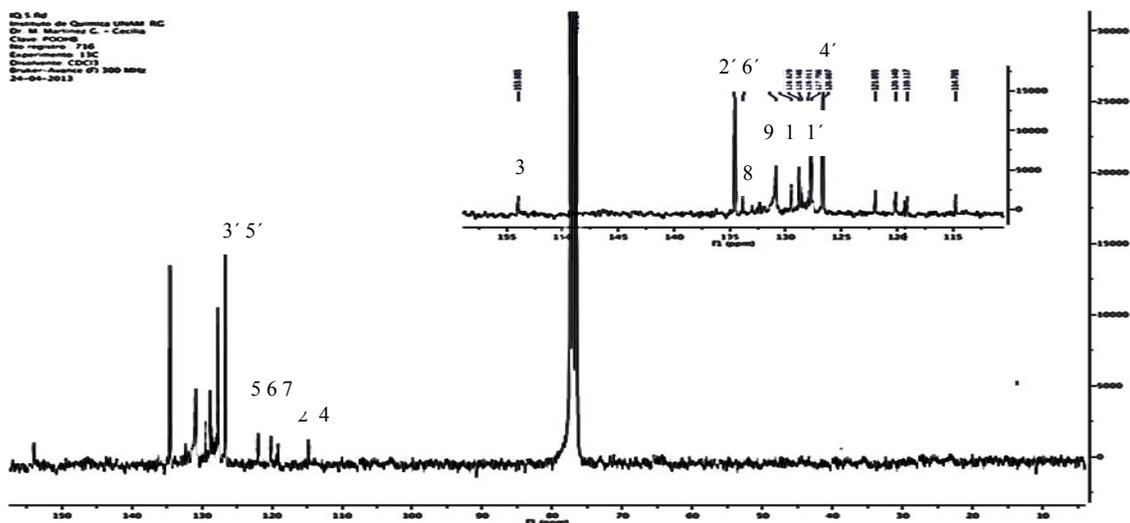
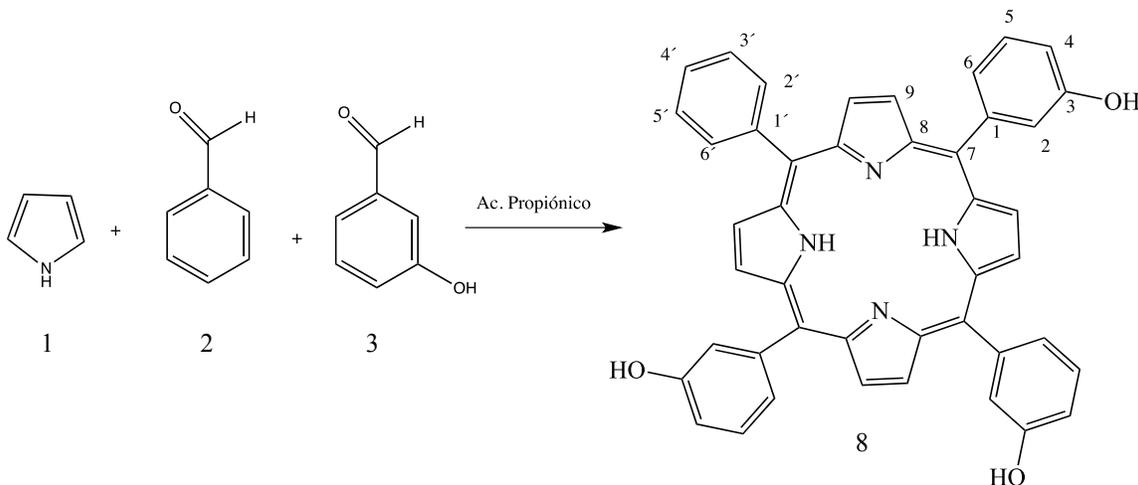


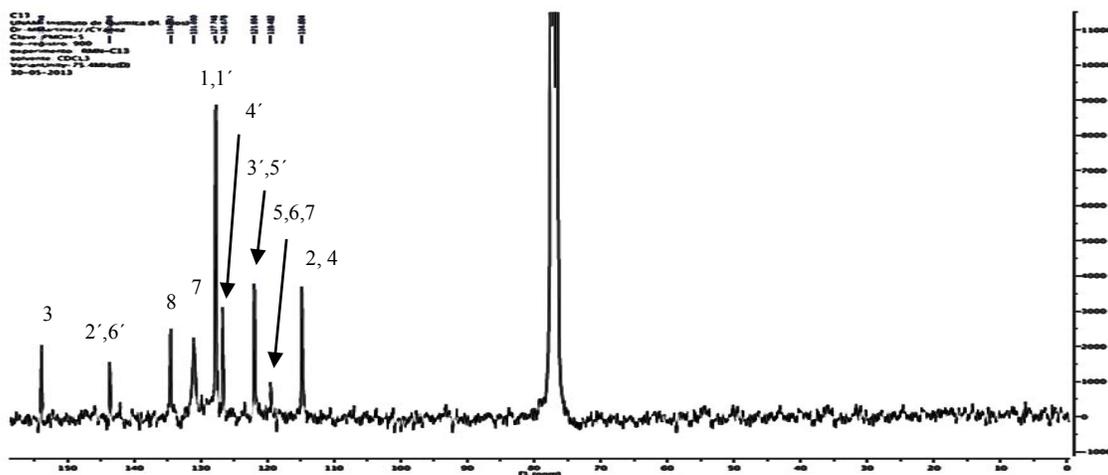
Figura 19. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **5**

Otro de los compuestos separados de la mezcla de reacción fue el compuesto **8**.



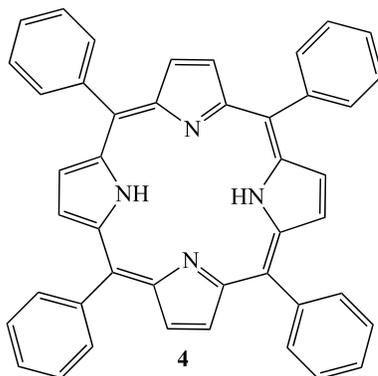
El compuesto **8** fue caracterizado por resonancia magnética nuclear RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 20), donde se observan las siguientes señales: en 114.7 ppm, que es asignada a los carbonos 2 y 4 del fenol, a 121.9 ppm una señal correspondiente al carbono aromático en la posición 5, 6 y 7, a 126.6 ppm una señal correspondiente a los carbonos aromáticos en las posiciones 3' y 5', a 127.7 ppm una señal correspondiente a los carbonos en las posiciones 4', 129.8 ppm una señal correspondiente a los carbonos *ipso* en las posición 1 y 1', a 131.1 ppm la señal correspondiente a los carbonos del pirrol, a 134.5 ppm una señal

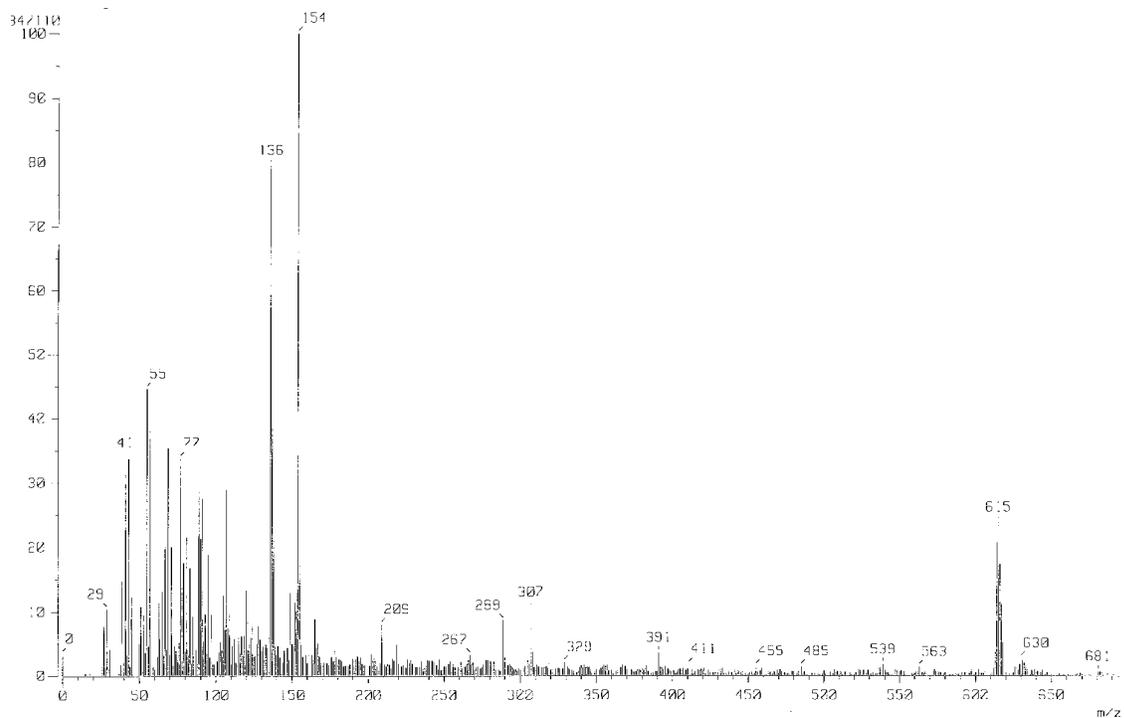
correspondiente a los carbonos en la posición 7, una señal a 142.0 ppm correspondiente a los carbonos en la posición 8 del pirrol, a 143.47 ppm una señal correspondiente a los carbonos 2' y 6' y, finalmente, a 153.8 ppm la señal del carbono aromático que soporta al grupo OH en la posición 3.



**Figura 20.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **8**

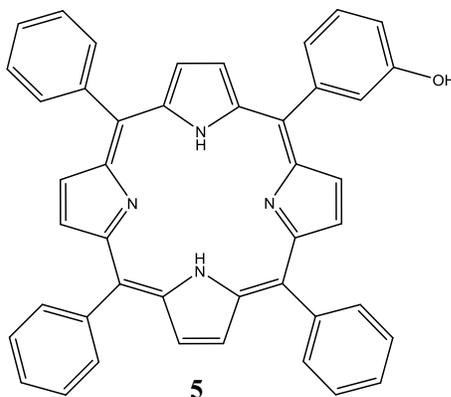
La formación del compuesto **4** se confirmó por espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> (Figura 21) en donde se puede observar el ion en m/z 615 (25) [M+1]<sup>+</sup>, 24 (%ar) correspondiente al peso de la porfirina **4**.

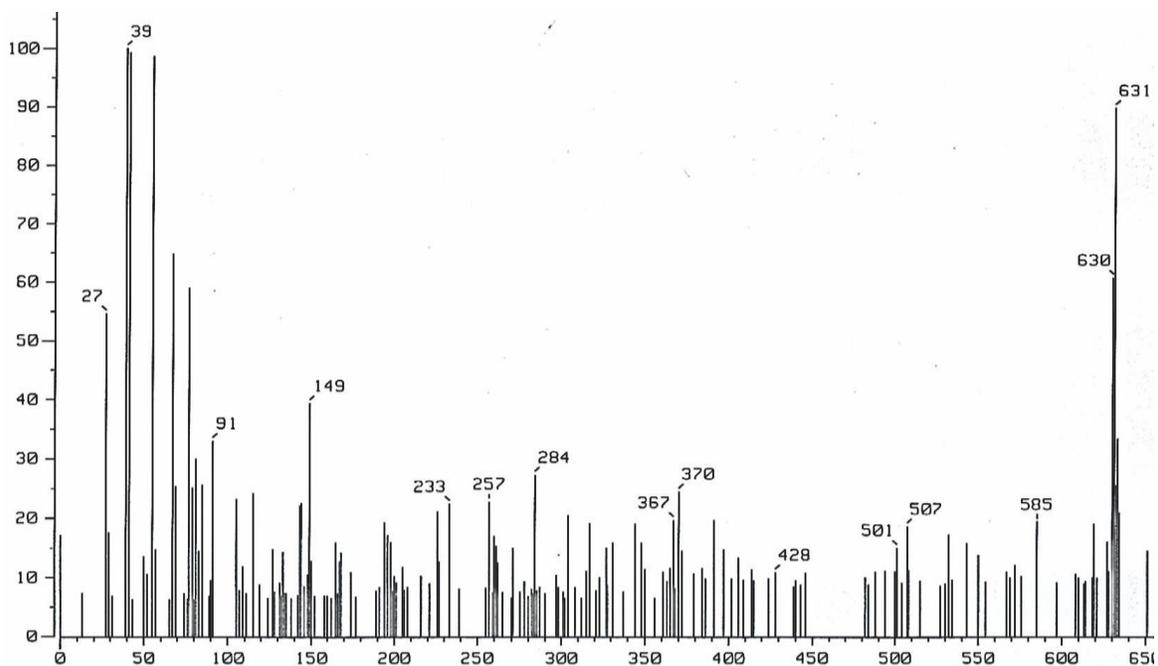




**Figura 21.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto **4**

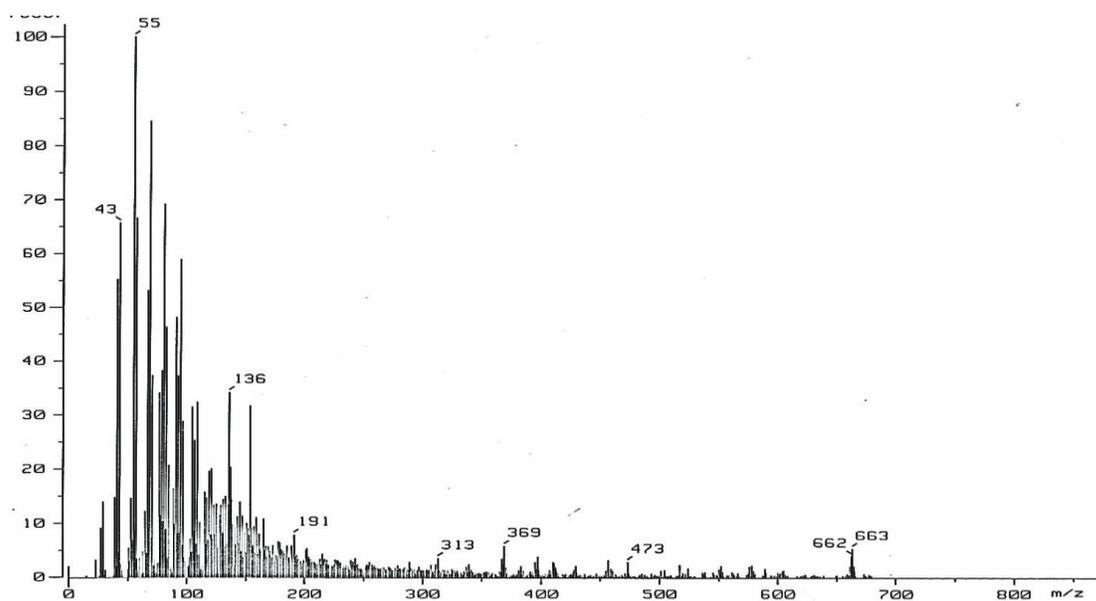
En el espectro de masas se puede observar el ión molecular más una unidad en m/z 631 (25) [M+1]<sup>•+</sup>, 89 (%ar).





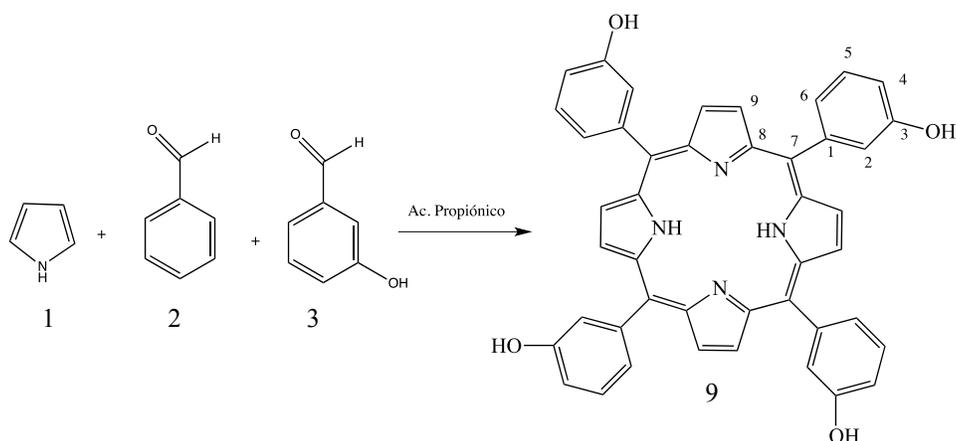
**Figura 22.** Espectro de masas del compuesto **5**

En el espectro de masas se puede observar el ion en  $m/z$  663 (25)  $[M+1]^+$ , 4 (%ar) correspondiente al peso molecular del compuesto **8** más una unidad (Figura 23).

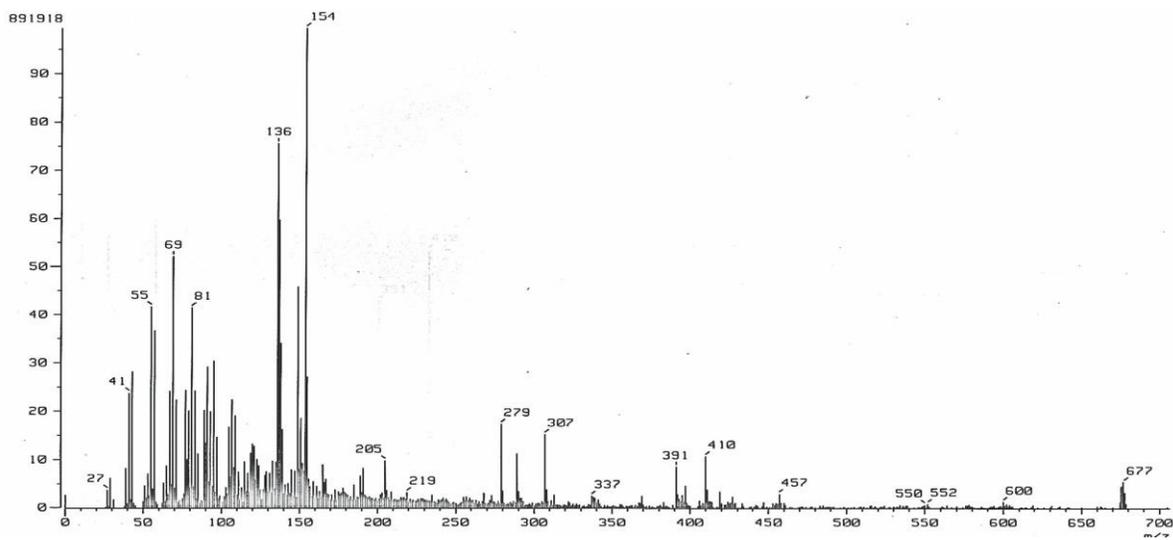


**Figura 23.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto **8**

El último de los productos separados de esta mezcla de reacción fue la porfirina **9**.

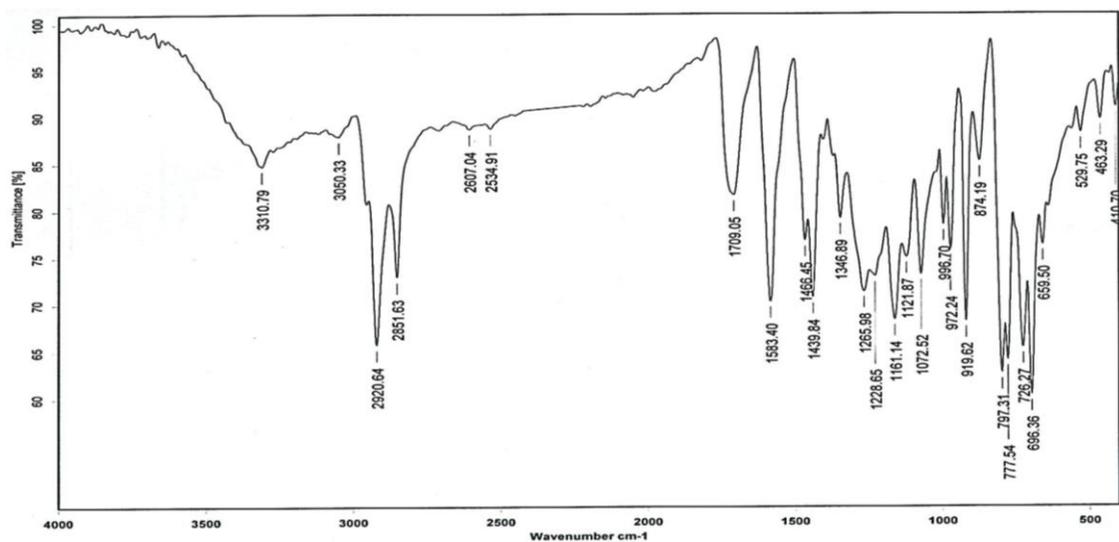


La porfirina **9** fue caracterizada por espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>, en el espectro figura 24 se puede observar el ion molecular en m/z 679 (47) [M+1]<sup>•+</sup>, 59 (%ar) correspondiente al peso molecular del compuesto **9**.



**Figura 24.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto **9**

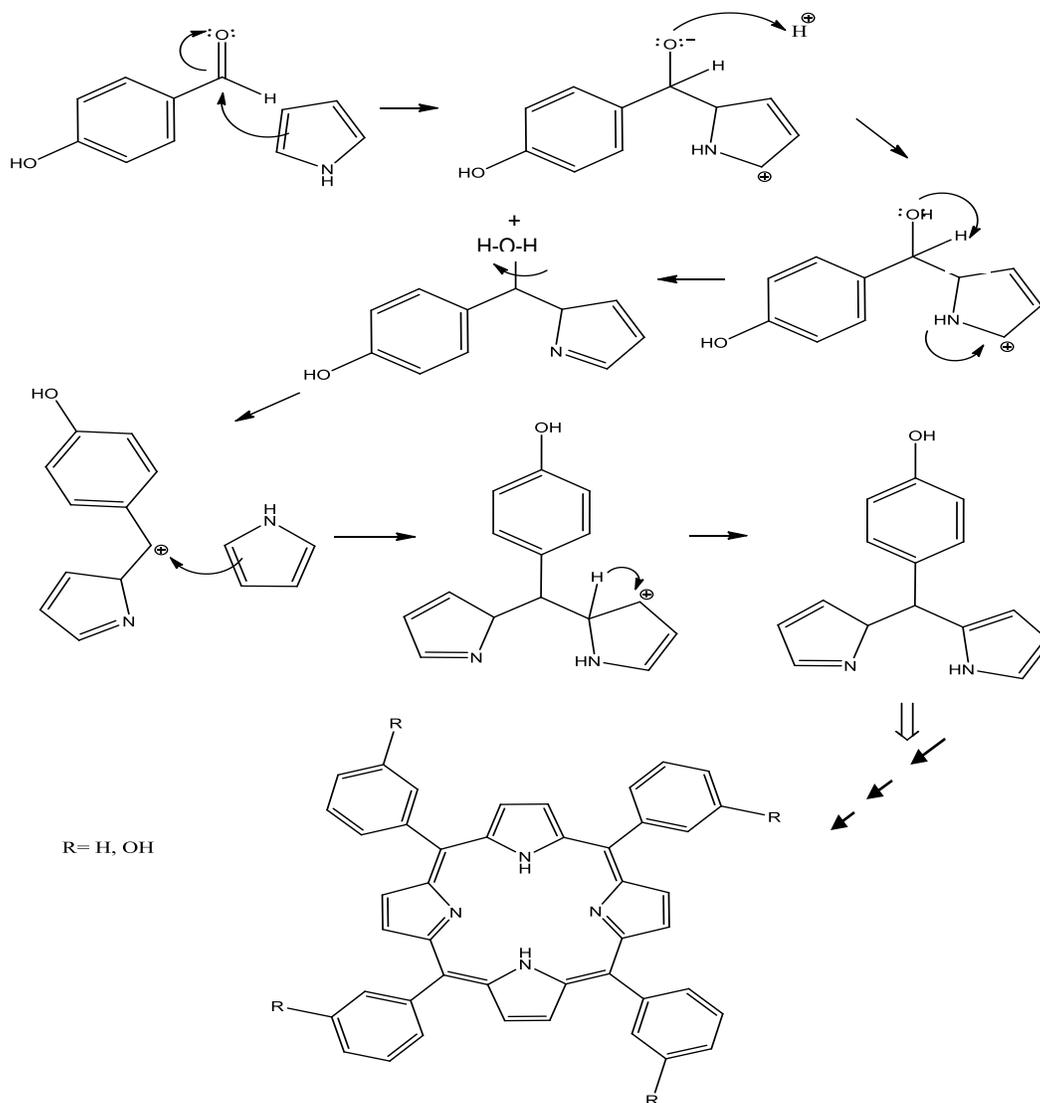
El compuesto **5** también se caracterizó por IR, en el espectro se puede observar la banda correspondiente a las vibraciones del grupo OH en 3310 cm<sup>-1</sup>. (Figura 25).



**Figura 25.** Espectro de FTIR del compuesto **5**

El mecanismo de reacción para la obtención de las porfirinas se describe a continuación:

La reacción es una sustitución electrofílica aromática  $S_{E}A$  catalizada por un ácido en donde el electrófilo es atacado por la doble ligadura desplazando la carga al oxígeno como se observa en el esquema 36.

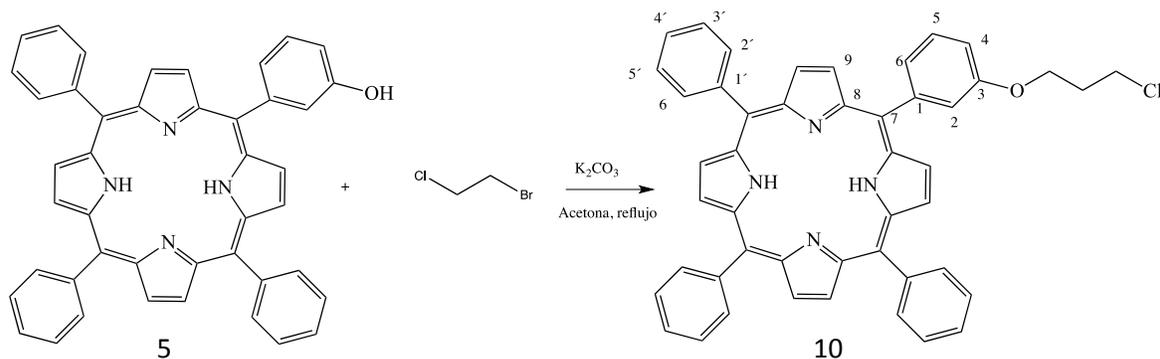


**Esquema 36.** Mecanismo de reacción para la porfirina

Una vez obtenidas y caracterizadas las porfirinas, se procedió a obtener las porfirinas funcionalizadas.

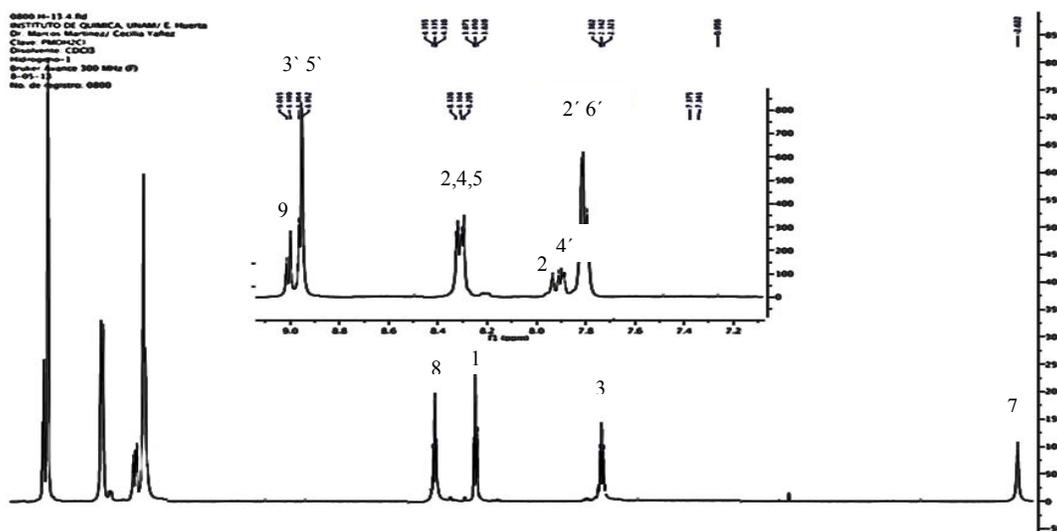
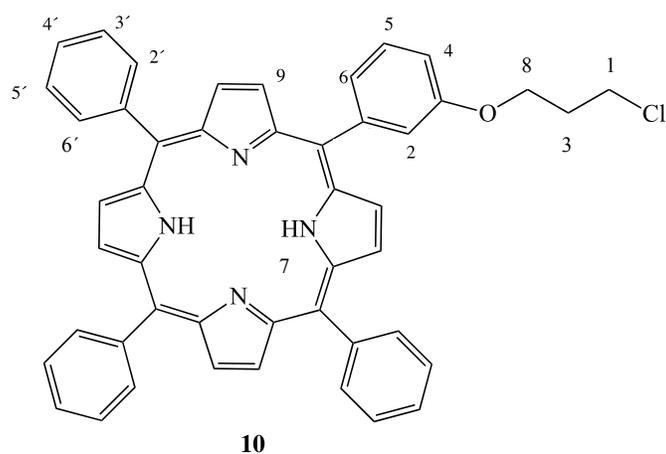
## 6.2. Síntesis del compuesto 10.

El compuesto **10** se obtuvo a partir del 5-(3'-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina-5,1-bromo-3-cloropropano y  $K_2CO_3$  en acetona destilada obteniéndose un polvo color púrpura.



**Esquema 37.** Síntesis de 5-(3'-(3-cloropropoxi)fenil)-10,15,20-trifenilporfirina

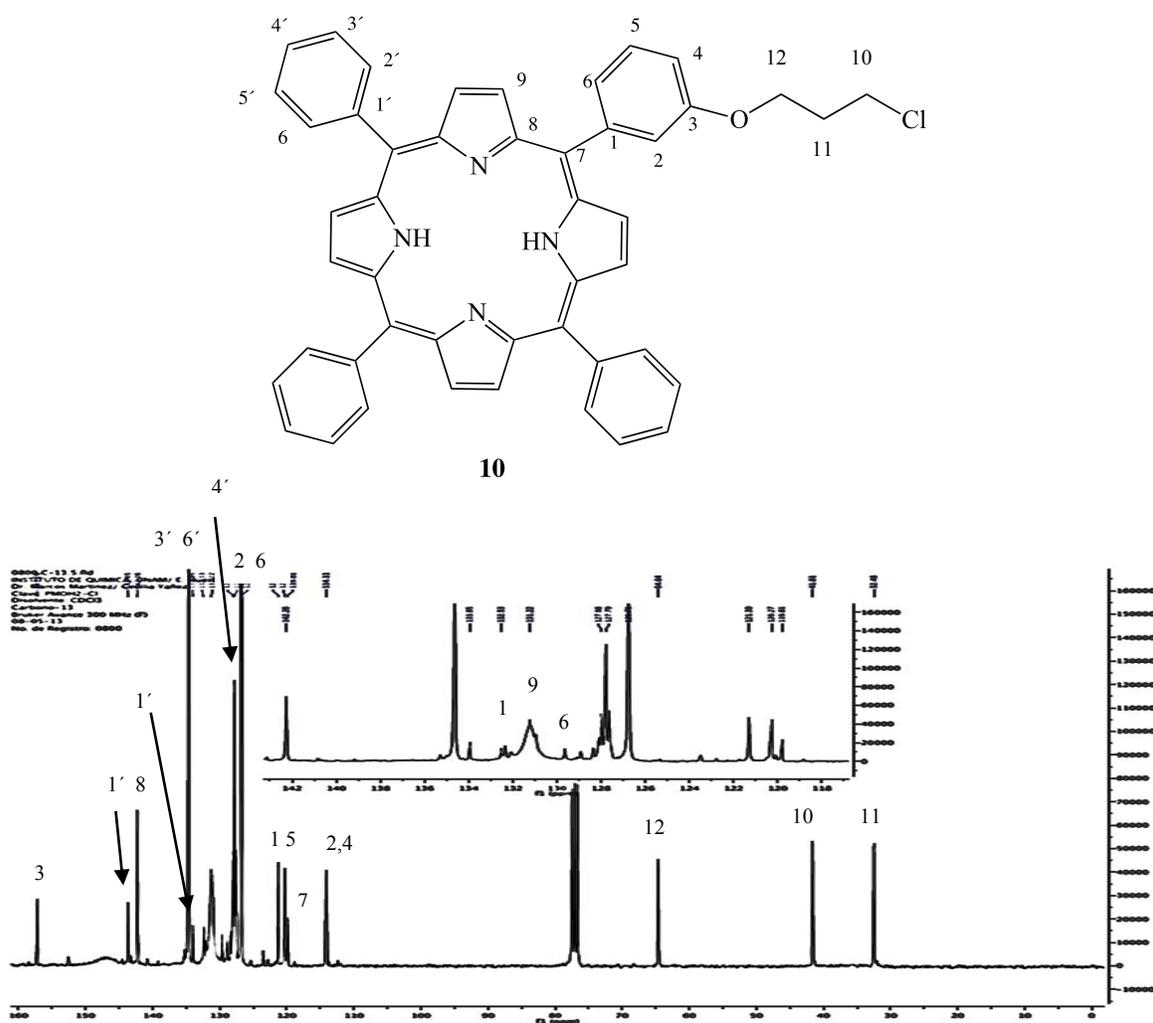
Este compuesto fue caracterizado por RMN  $^1H$  donde se puede observar una señal simple en -2.62 ppm que integra para dos protones pirrólicos internos de la porfirina en la posición 7, a 2.34 ppm se encuentra una señal triple con una constante de acoplamiento  $J=7.3$  Hz que integra a dos protones del carbono alifático unido a dos carbonos adyacentes en la posición 3, a 3.85 ppm se encuentra una señal triple con una constante de acoplamiento  $J=7.5$  Hz que integra a dos protones del carbono alifático unido a cloro en la posición 1, a 4.33 ppm se encuentra una señal triple con una constante de acoplamiento  $J=7.4$  Hz que integra a dos protones del carbono alifático unido a oxígeno en la posición 8, a 7.34-7.37 ppm se observa una señal múltiple asignado a los protones del anillo aromático en las posiciones 2' y 6', de 7.65-7.70 ppm se observa una señal múltiple debido a los protones uno del anillo aromático en la posición 4, a 7.93 ppm se aprecia una señal simple para el hidrógeno en la posición 2 del anillo aromático sustituido, 8.29-8.32 se encuentra una señal múltiple correspondiente a los anillos aromáticos en la posición 2, 4 y 5, a 8.95-8.98 ppm se observa una señal doble correspondiente a los anillos aromáticos en la posición 3' y 5', y, finalmente, de 9.0-9.02 ppm se observa una señal doble para los protones pirrólicos en la posición 9. (Figura 26).



**Figura 26.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del PMOH-Cl, compuesto **10**

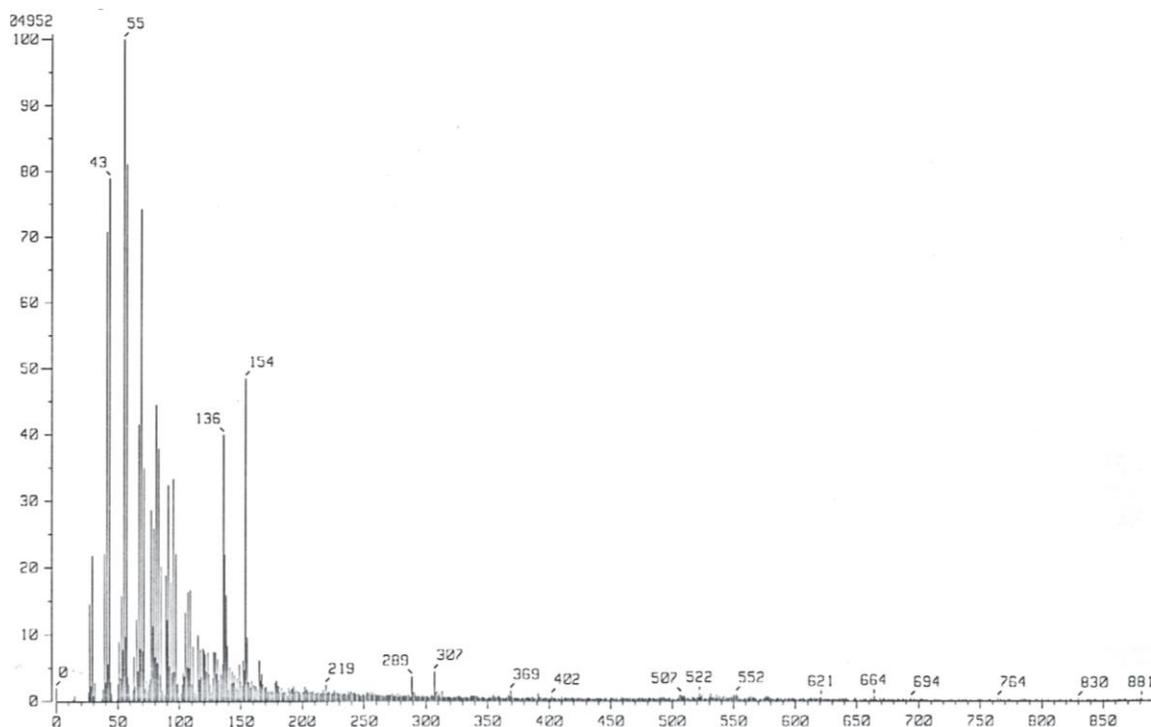
El compuesto **10** también fue caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 27) donde se observa que a 32.4 ppm se encuentra una señal asignada al carbono del grupo  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática de la posición 11, a 41.5 ppm se observa la señal que corresponde al carbono unido a cloro de la posición 10, a 64.5 ppm la señal del carbono unido a oxígeno de la posición 12, a 114.1 ppm la señal de los carbonos en las posiciones 2 y 4, a 119.8 ppm se encuentra la señal asignada a los carbonos ipso de la porfirina 7, a 120.1 ppm la señal asignada a los carbonos de la posición 5, a 121.1 ppm la señal asignada al carbono

*ipso* en la posición 1, a 126.7 ppm observa una señal asignada a los carbonos de los anillos en las posiciones 2' y 6', a 127.7 ppm se observa una señal asignada a los carbonos aromáticos en la posición 4', a 129.5 ppm una señal asignada al carbono aromático en la posición 6, a 131.2 ppm se observa una señal para asignada a los carbonos pirrólicos en la posición 9, a 132.5 ppm una señal asignada a los carbonos aromáticos en la posición 1, 133.9 ppm se observa una señal para los carbonos en posición 1', en 134.7 ppm se observa una señal para los carbonos 3' y 6' de los anillos aromáticos, en 142.2 ppm se observa una señal asignada a los carbonos pirrólicos en la posición 8, a 143.6 una señal asignada al carbono 1' del anillo aromático y a 157.2 ppm se observa una señal para el carbono 3 unido a oxígeno del anillo aromático.



**Figura 27.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 10

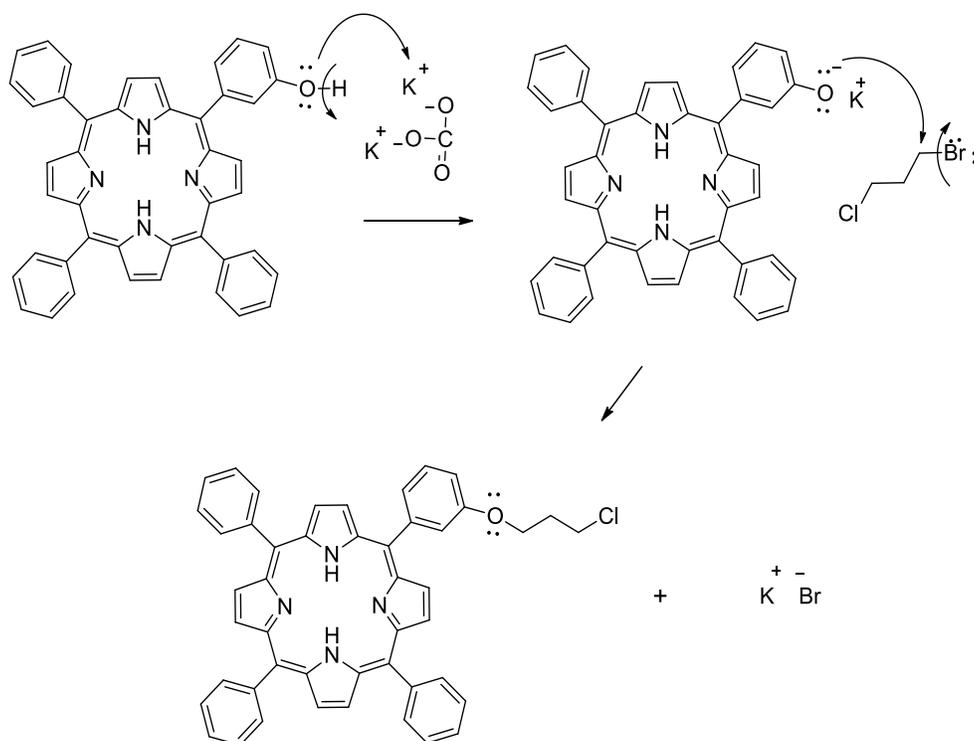
En el espectro de masas se observó el ion molecular a 694 (2)  $[M+1]^+ \cdot 3$  (%ar) correspondiente al compuesto **10**. Figura 28.



**Figura 28.** Espectro de masas del compuesto **10**

### Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción para la formación del compuesto **10** se inicia con una reacción ácido-base del compuesto **5** con  $K_2CO_3$ , que origina la formación de iones fenóxido y bicarbonato de potasio, el ión fenóxido realiza un ataque nucleofílico vía  $S_N2$  al halogenuro de alquilo secundario con la respectiva eliminación del ión bromuro, obteniendo como productos de reacción el  $KBr$  y el compuesto **10**. Esquema 38.

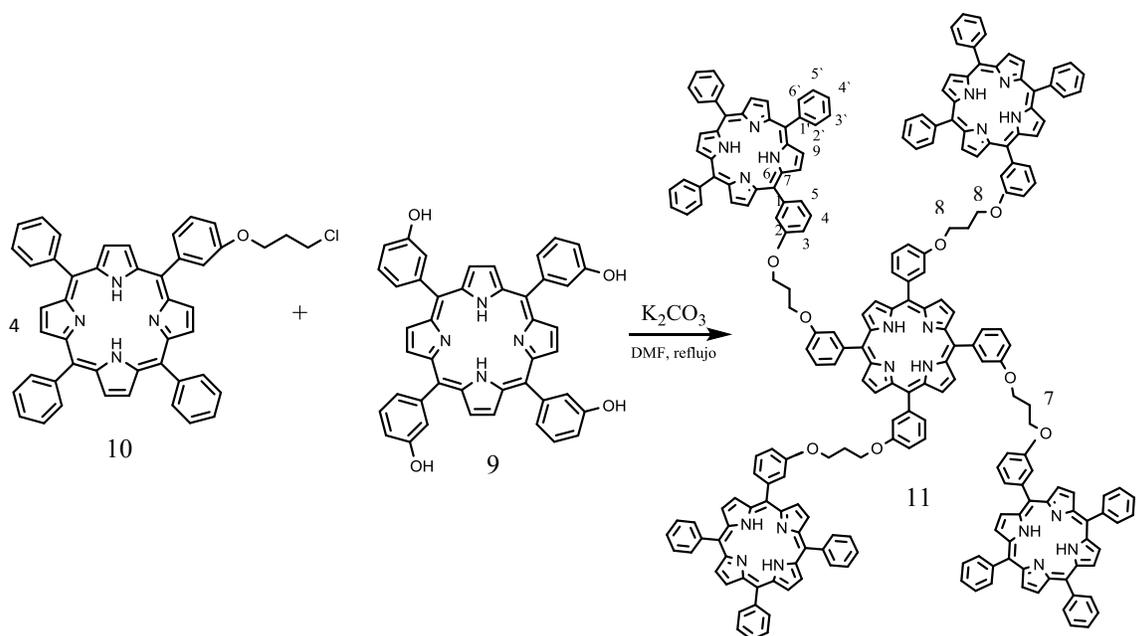


**Esquema 38.** Mecanismo de reacción del compuesto **10**

Una vez obtenida y caracterizada la porfirina **10**, con un sustituyente halogenado se procedió a obtener el sistema multiporfirínico.

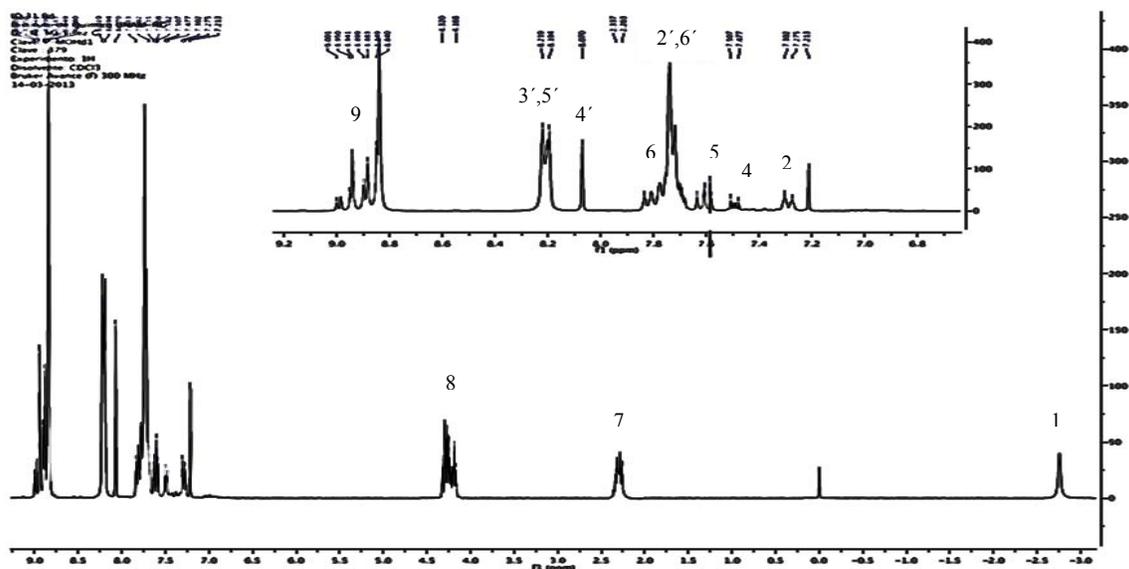
### 6.3. Síntesis del compuesto **11**

Se hizo reaccionar la porfirina **10** con la porfirina **9** en DMF y  $K_2CO_3$  como catalizador, la mezcla de reacción se calentó a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera de nitrógeno por 24 horas. El disolvente se evaporó a alto vacío obteniéndose un precipitado morado, el cual se disolvió en diclorometano y se purificó por cromatografía de columna usando como eluyente hexano y acetato de etilo.



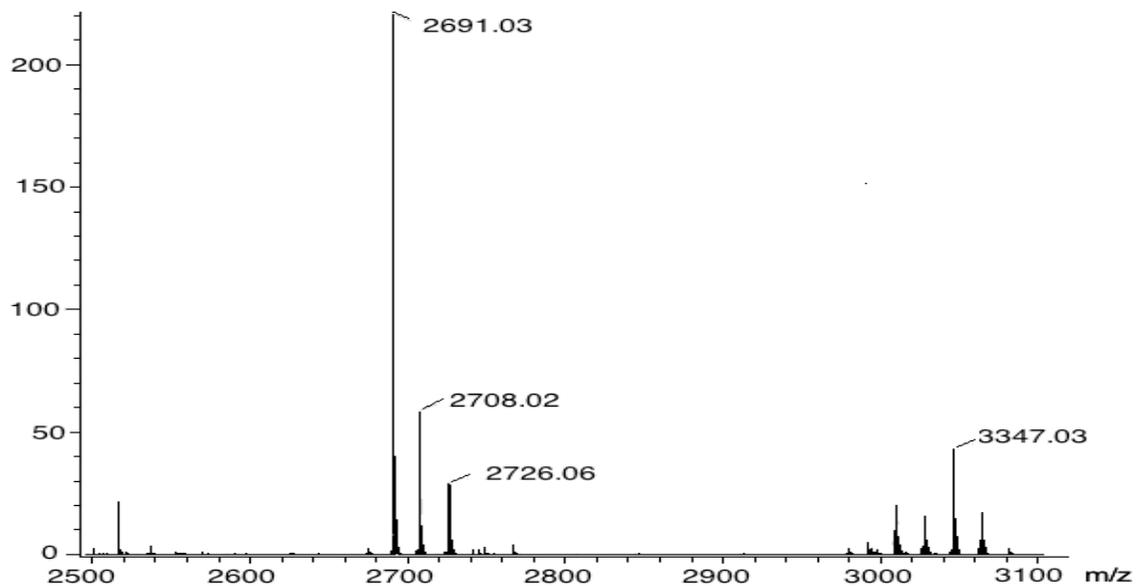
**Esquema 29.** Síntesis del sistema multiporfirínico **11**

Inicialmente este compuesto fue caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  (Figura 29) donde se puede observar -2.29 ppm una señal ancha asignada a los protones pirrólicos en posición 1, a 2.26 ppm se observa una señal múltiple asignado a los protones del grupo  $-\text{CH}_2$  en posición 7, de 4.16-4.32 ppm se observa una señal múltiple asignado a los protones del grupo  $\text{CH}_2\text{-O}$  en posición 8, a 7.29 ppm se observa una señal doble asignado a los protones aromáticos en la posición 2 con una constante de acoplamiento de  $J= 8.1$  Hz, de 7.48 a 7.51 ppm se observa una señal múltiple correspondiente a los protones aromáticos en la posición 4, a 7.60 ppm se observa una señal triple asignado a los protones aromáticos en la posición 5 con una constante de acoplamiento  $J= 8.4$  Hz, de 7.69-7.73 ppm se observa una señal múltiple asignado a los protones aromáticos en la posición 2' y 6', de 7.78-7.83 ppm se observa una señal múltiple asignado a los protones aromáticos en la posición 6, a 8.0 una señal simple asignado a los protones aromáticos en la posición 4', una señal múltiple de 8.19-8.21 ppm asignada a los protones aromáticos de las posiciones 3' y 5' y de 8.40-9.10 ppm se encuentra una última señal múltiple correspondiente a los protones pirrólicos de la posición 9.



**Figura 29.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto **11**

El compuesto **11** también fue caracterizado por espectrometría de masas por matriz asistida por desorción/ionización láser asistida por una matriz con un detector de iones o en inglés *Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization / Time-Of-Flight* y por sus siglas en inglés MALDI TOF. Se empleó el  $\alpha$ -ciano-4-hidroxicinamínico como matriz. Obteniéndose el ion molecular a 3347 unidades de masa atómica correspondiente al peso molecular del compuesto **11**. Figura 30.

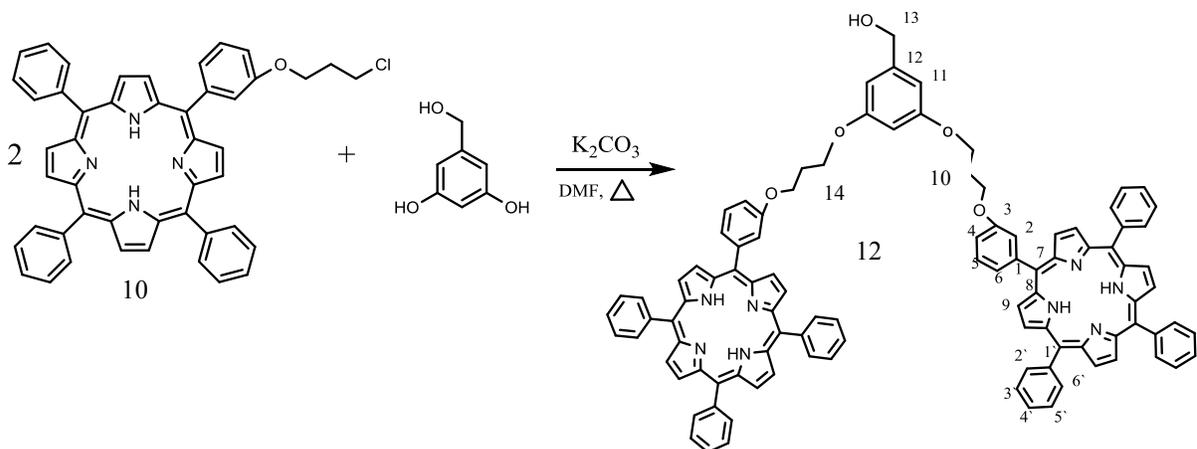


**Figura 30.** Espectro de masas MALDI-TOF del compuesto **11**

El compuesto **11** se obtuvo con buenos rendimientos fue caracterizado por todas las técnicas espectroscópicas y es soluble en diclorometano, cloroformo, metanol, benceno etc.

#### 6.4. Síntesis del compuesto 12

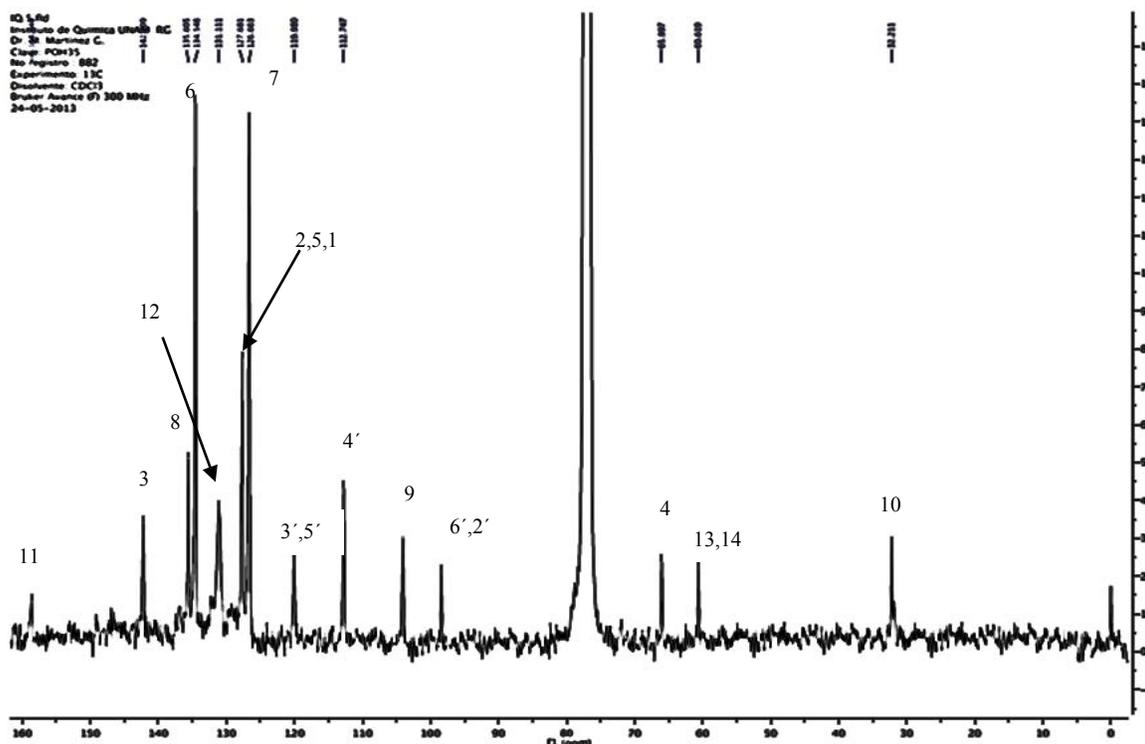
Finalmente, se realizó la síntesis del dendrón de primera generación con dos porfirinas en su estructura, para lo cual se tomó la porfirina **10** la cual se hizo reaccionar con el alcohol 3,5-dihidroxibencílico en DMF a ebullición y  $K_2CO_3$  como catalizador por medio de una reacción tipo Williamson obteniéndose el compuesto **12**.



#### Datos espectroscópicos del compuesto 12

El compuesto fue caracterizado por RMN  $^{13}C$  (Figura 31) donde se pueden observar una señal a 32.2 ppm que corresponde a dos carbonos  $-CH_2-$  en posición 10, a 60.6 y 65.9 ppm se observa una señal de los carbonos alifáticos  $CH_2-OH$  y  $-CH_2-O$  en las posiciones 13 y 14, respectivamente, a 99.5 ppm una señal para un carbono ubicado en la posición 4, en 105.5 ppm se encuentra una señal para los carbonos aromáticos en la posición 12, a 112.7 ppm se asignó una señal para los carbonos de los grupos aromáticos en posición 2, 5 y 1; a 119.97 ppm se observa una señal los carbonos de la porfirina en posición 7, a 126.6 ppm una señal de los carbonos aromáticos en la posición 3' y 5'; a 127.6 ppm se observa una señal para los carbonos aromáticos en la posición 4', a 131.1 ppm se observa una señal para los carbonos pirrólicos en la posición 9, a 134.55 ppm una señal para los carbonos en posición 6' y 2'; a 135.6 ppm se puede observar una señal para los carbonos en posición 6 de los anillos aromáticos, a 141.2 ppm una señal para los

carbonos de los grupos aromáticos pirrólicos en la posición 8, y en 149.2 y 158.64 ppm las señales para los carbonos aromáticos unidos a O posiciones 3 y 11, respectivamente.



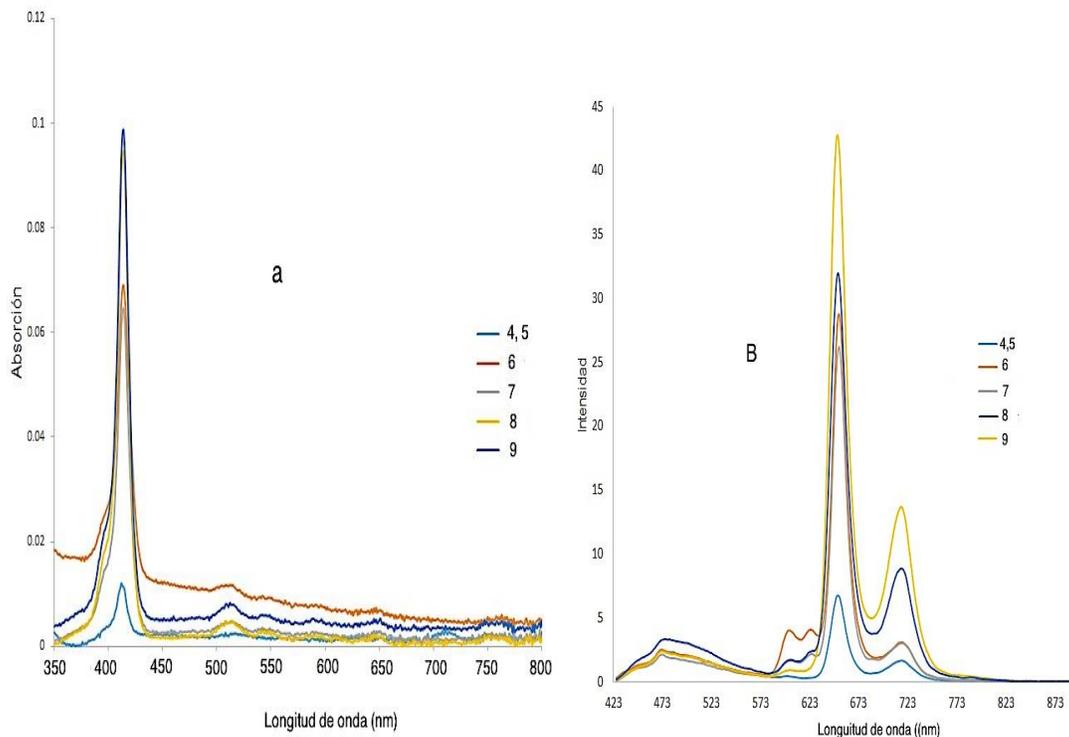
**Figura 31.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **12**

El compuesto **12** se obtuvo con buenos rendimientos fue caracterizado por todas las técnicas espectroscópicas y es soluble en diclorometano, cloroformo, metanol, benceno, etc.

### 6.5. Estudios de absorción y emisión

Después de la síntesis de las porfirinas, se realizaron los estudios de absorción y emisión de las porfirinas sintetizadas, inicialmente se hicieron disoluciones a una concentración  $6 \times 10^{-6}$  en diclorometano, estas mismas disoluciones se emplearon para realizar los estudios de emisión, para lo cual se irradió a todas y cada una de las porfirinas a una longitud de onda de 420 nm. Los resultados obtenidos de absorción se pueden observar en la figura 44. Todas las porfirinas mostraron la banda Soret y las bandas Q. Los desplazamientos máximos de la banda Soret para todas las porfirinas fue prácticamente la

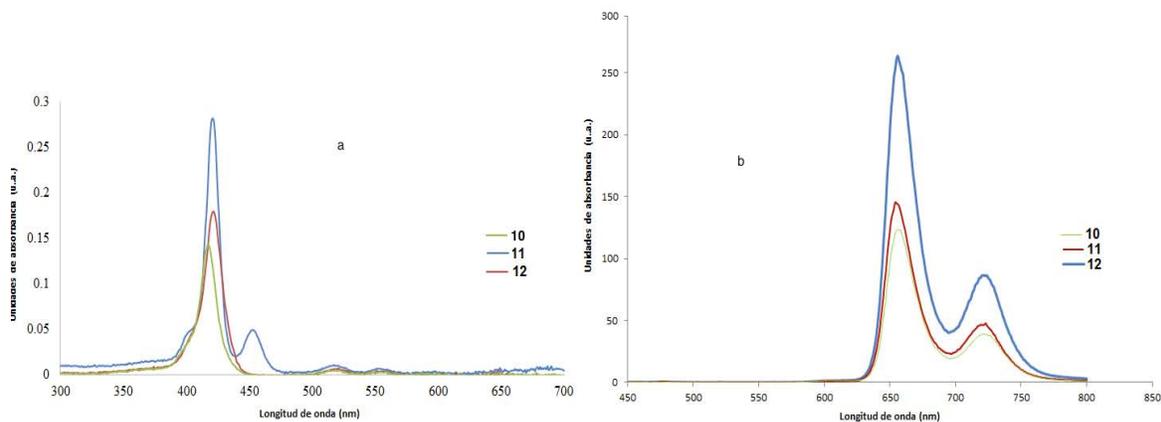
misma, únicamente lo que cambio fue la intensidad del máximo de absorción. En la figura 44 se puede observar que la porfirina **9** presenta una mayor intensidad en la absorción y las porfirinas **4** y **5** presentaron una menor intensidad e igual en la banda de absorción.



**Figura 32.** Espectros de absorción (a) y emisión (b) de las porfirinas **4-9** en diclorometano a una concentración de  $6 \times 10^{-6}$  mol  $\alpha= 413$  nm)

En los espectros de emisión figura 32(b) se puede observar el mismo comportamiento, la porfirina **9** presenta una mayor intensidad en la banda de emisión en comparación con las otras porfirinas y las porfirinas **4** y **5** presentan una menor intensidad esto puede estar relacionado con la presencia de los grupos hidroxilos presentes en la estructura de las porfirinas.

Para el caso de la porfirina sustituida **10** y los sistemas multiporfirínicos **11** y **12** también se realizaron los estudios de absorción y emisión (Figura 33) se puede observar que el sistema con 5 porfirinas presenta una mayor intensidad en la absorción y también en la emisión.



**Figura 33.** Espectros de absorción (a) y emisión (b) de las porfirinas **10**, **11** y **12** en diclorometano a una concentración de  $6 \times 10^{-6}$  mol ( $\lambda = 413$  nm)

De los espectros de absorción y emisión de las porfirinas y de las porfirinas sustituidas podemos concluir que la porfirina tetrafenólica presenta una mayor absorción y una mayor emisión. Y que el sistema con 5 porfirinas compuesto **11** presenta una mayor absorción y emisión.

## 7. CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis de las porfirinas hidroxisustituidas en posición *meta* a partir de una reacción de multicomponentes entre el 3-hidroxibenzaldehído, benzaldehído y pirrol en ácido propiónico.
- Se lograron separar, purificar y caracterizar todas y cada una de las 6 porfirinas de la mezcla de reacción, obteniéndose porfirinas simétricas y porfirinas asimétricas.
- Se realizó por primera vez la síntesis de un sistema pentaporfirínico empleando dos de las porfirinas sintetizadas.
- Se realizó por primera vez la síntesis de un dendrón con dos porfirinas en la periferia.
- Todas las moléculas obtenidas fueron caracterizadas por las técnicas espectroscópicas de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , infrarrojo, UV-VIS y espectrometría de masas.
- Se realizaron los estudios de absorción y emisión de las 6 porfirinas obtenidas, observando que la porfirina con cuatro grupos hidroxilo presenta una mayor absorción y una mayor emisión, lo que puede estar asociado por la presencia de los grupos hidroxilo.
- Se realizaron los estudios de absorción y emisión de las 3 derivados porfirínicos obtenidos, observándose que el sistema con 5 porfirinas presenta una mayor absorción y emisión.

## 8. REFERENCIAS

1. Pine S. H., Hendrickson J. B., Cram D. J., Hammond G. S. *Química Orgánica*. 4<sup>th</sup>. McGraw-Hill. **1980**. 567.
2. (a) Benjamín F., de Frydman B. R. *Estructura de porfirinas. Bioquímica general*. Ed. El Ateneo. (b) Pollak K., Leon J. W., Fréchet J., Maskus M., Abuña H. *Chem. Mater.* **1998**. 10. 30.
3. Elghamry I., Tietze L. F. *Tetrahedron Lett.* **2008**. 49. 3972.
4. Holten D., Bocian D. F., Lindsey J. S. *Acc. Chem. Res.* **2002**. 35. 57.
5. Mamardashvili N. Zh., Golubchikov O. A. *Russ. Chem. Rev.* **2000**. 69. 307.
6. Fischer H., Orth H. *Die Chemie des Pyrrols*. (Leipzig: AkademieVerlag, 1934).
7. Kleinspehn G. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**. 77. 1546.
8. Semeikin A. S., Kuz'min N. G., Koifman O. I. *Izv. Vysh. Uched. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **1988**. 31. 39.
9. Wijeskera T. P., Paine III J. B., Dolhpin D. *J. Org. Chem.* **1988**. 53. 1345.
10. Morgan B., Dolphin D. *J. Org. Chem.* **1987**. 52. 5364.
11. Semeikin A. S. *Tesis Doctoral en Ciencias Químicas*. Ivanovo Chemical Technological Institute. Ivanovo. **1995**. 178.
12. Mamardashvili N. Zh., Semeikin A. S., Golubchikov O. A., Berezin B. D. *ChugaevskoeSoveshch. poKhimiiKompleksnykhSoedinei.* **1990**. 34. 120.
13. Wijeskera T. P., Paine III J. B., Dolhpin D. *J. Org. Chem.* **1988**. 53. 1345.
14. Tarlton E. J., McDonald S. F., Baltazzi E. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**. 82. 4458.
15. Cavaliero J. A. S., d'A Rocha Gonsalves A. M., Kenner G. W., Smith K. M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1974**. 1. 1771.
16. Battersby A. R., Hunt E., Ihara M., McDonald E., Paine III J. B., Satoh F., Saunders J. *J. Chem. So.* **1974**. 87. 994.
17. Dolphin D. *The porphyrins*. (New York; San Francisco; London: Academic Press). **1978**. 32. 127.
18. Arsenault G. P., Bulloc E., McDonald S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**. 82. 4389.
19. Davies J. L. *J. Chem. Soc. C.* **1968**. 65. 1392.

20. Vinogradov S. A., Wilson D. F. *Tetrahedron Lett.* **1998.** 39. 8935.
21. Baldwin J. E., Klose T., Peters M. *J. Chem. Soc. Commun.* **1976.** 65. 881.
22. Jackson A. H., Kenner G. W., Wass J. *J. Chem. S. Perkin Trans.* **1972.** 32. 1475.
23. Weiser J., Staab A. H. *Tetrahedron Lett.* **1985.** 26. 6059.
24. Mamardashvili N. Zh., Semeikin A. S., Golubchikov O. A. *Zh. Org. Khim.* **1993.** 29. 1213.
25. Rothmund P., Menotti R. *J. Am. Chem. Soc.* **1941.** 63. 267.
26. Adler A. D., Longo F., Finarelli J., Goldmencher J., Assour J., Korsakoff L. *J. Org. Chem.* **1967.** 32. 476.
27. Lindsey J. S., Schereiman I. C., Hau H. C., Kearney P. C., Marguerettaz A. M. *J. Org. Chem.* **1987.** 52. 827.
28. Kumar A., Maji S., Dubey P., Abhilash G. *Tetrahedron Lett.* **2007.** 48. 7287.
29. Carey F. A. *Química Orgánica.* 3th. McGraw Hill, España. **1999.** 5. 1249.
30. Sadamoto R., Nobuyuki T., Aida T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996.** 118. 3978.
31. Ferran A. V., Watson Z. C., Bampos N., Sanders J. K. M. *J. Org. Chem.* **1997.** 62. 240.
32. Bhyrappa P., Vaijayanthimala G., Suslick, K. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1999.** 121. 262.
33. Diner B. A., Babcock G. T. *Adv. Photosynth.* **1996.** 4. 213.
34. Hwang D. H., Kim S. T., Shim H. K., Holmes A. B., Moratti S. C., Friend R. H. *Chem. Commun.* **1996.** 36. 2241.
35. Devadoss C., Bharathi P., Moore J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996.** 118. 9635.
36. Jiang D. L., Aida T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998.** 120. 10895.
37. Hongping Y., Leonard T., Keith W. L. *Inorg. Chem.* **1996.** 35. 2808.
38. Kimura M., Shiba T., Muto T., Hanabusa K., Shirai H. *Macromolecular.* **1999.** 32. 8237.
39. Van der Boom T., Hayes T., Yongyu R. Z., Bushard J., Weiss P. A., Wasielewski R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002.** 124. 9582.
40. Jiang D., Aida T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998.** 120. 10895.

41. Morgenroth F., Kübel C., Müller M., Wiesler U.M., Berresheim A. J., Wagner M., Müllen K. *Carbon*. **1998**. 36. 833.

## 9. ANEXOS

### Espectros del compuesto 4

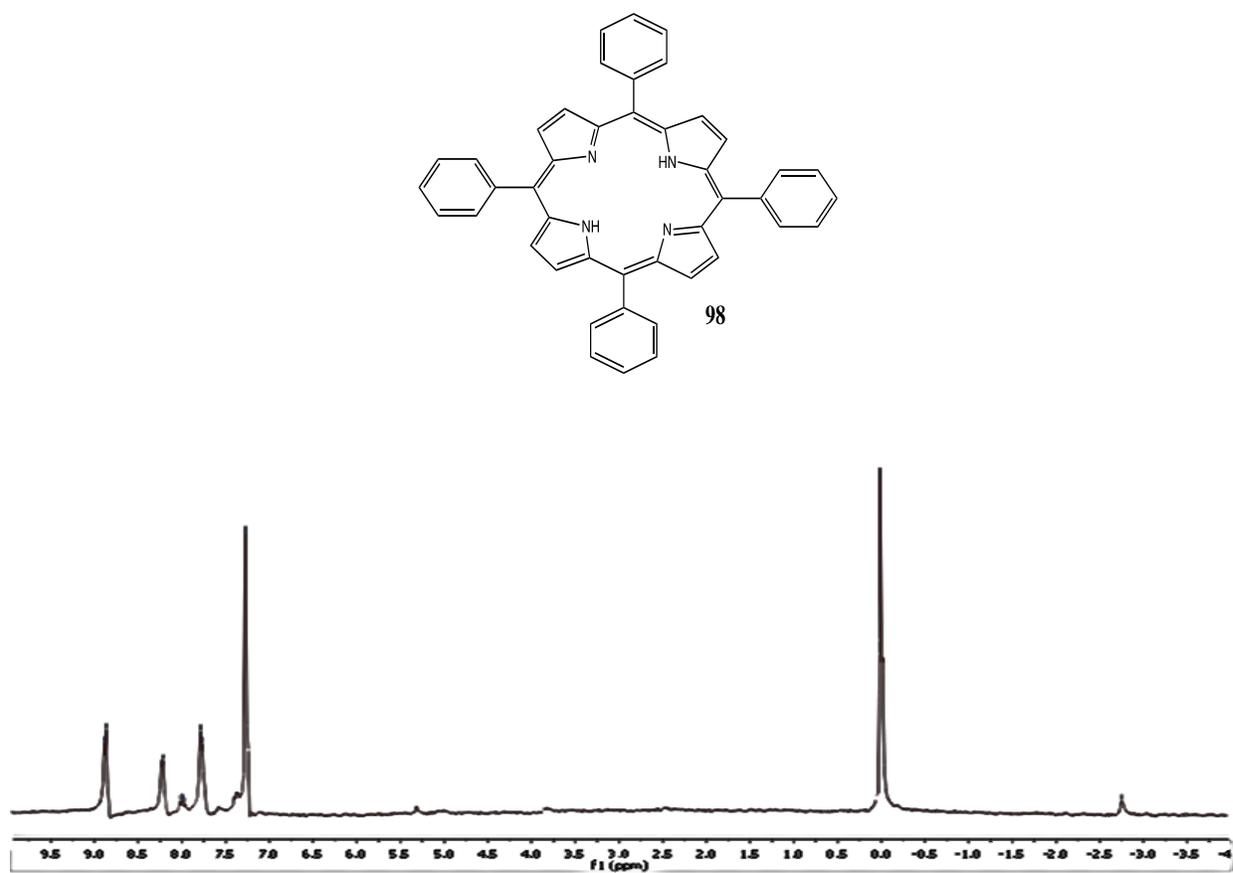


Figura 34. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 4

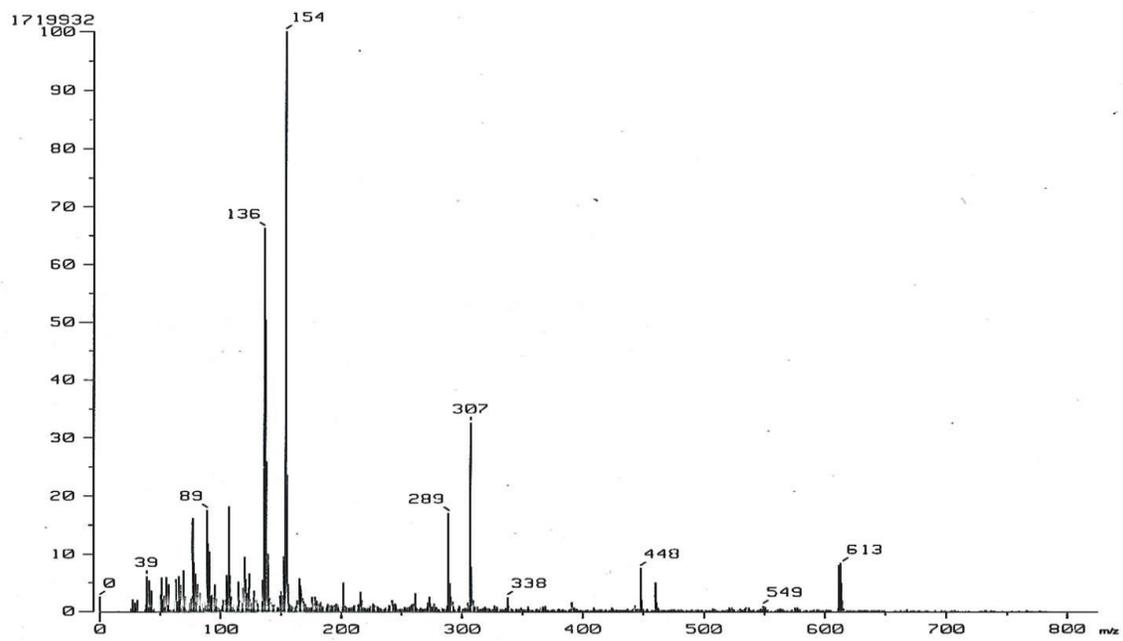


Figura 35. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto 4

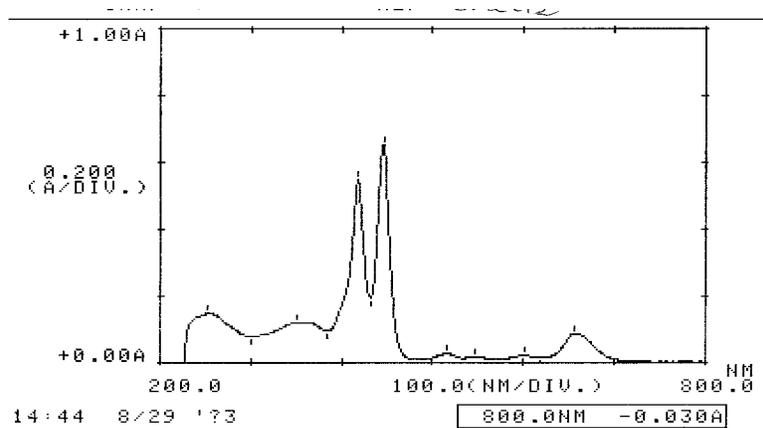


Figura 36. Espectro de UV-VIS del compuesto 4

## Espectros del compuesto 5

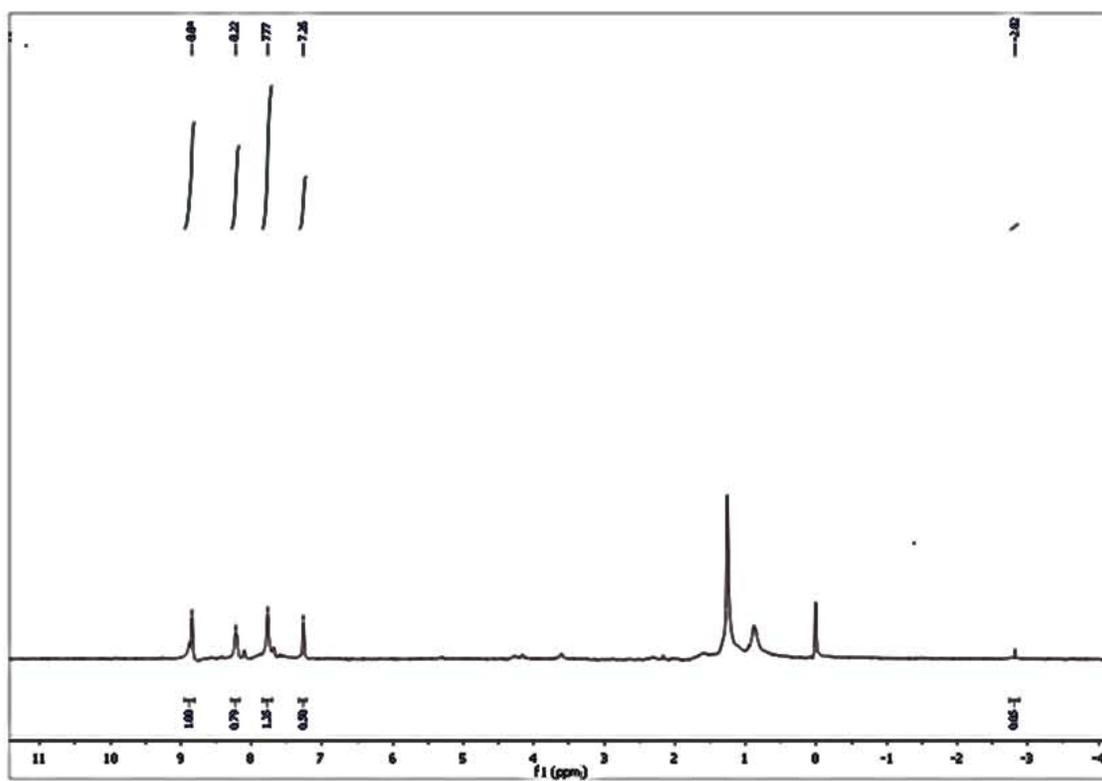
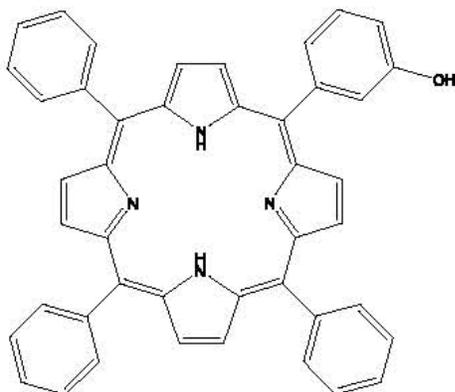


Figura 37. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 5



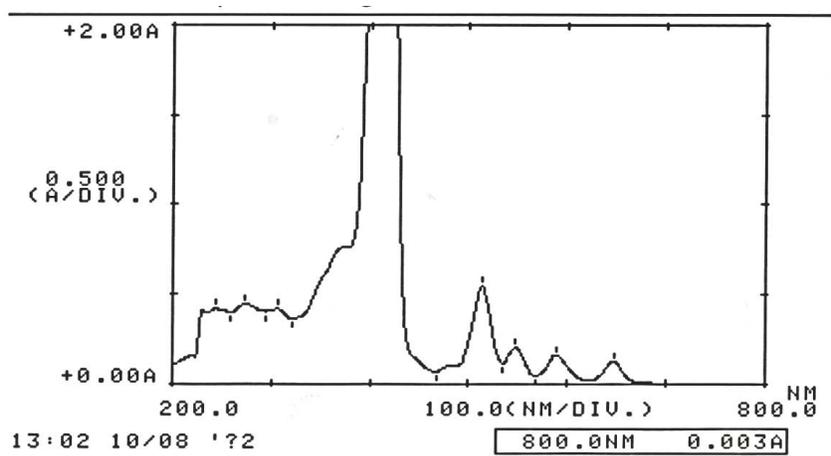


Figura 40. Espectro de UV-VIS del compuesto 5

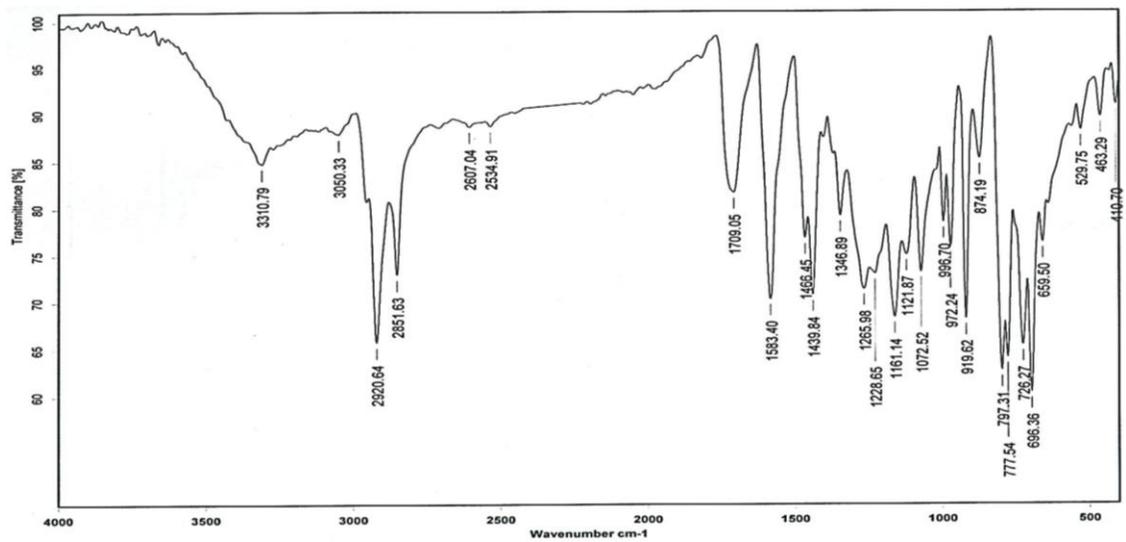


Figura 41. Espectro de IR del compuesto 5

## Espectros del compuesto 6

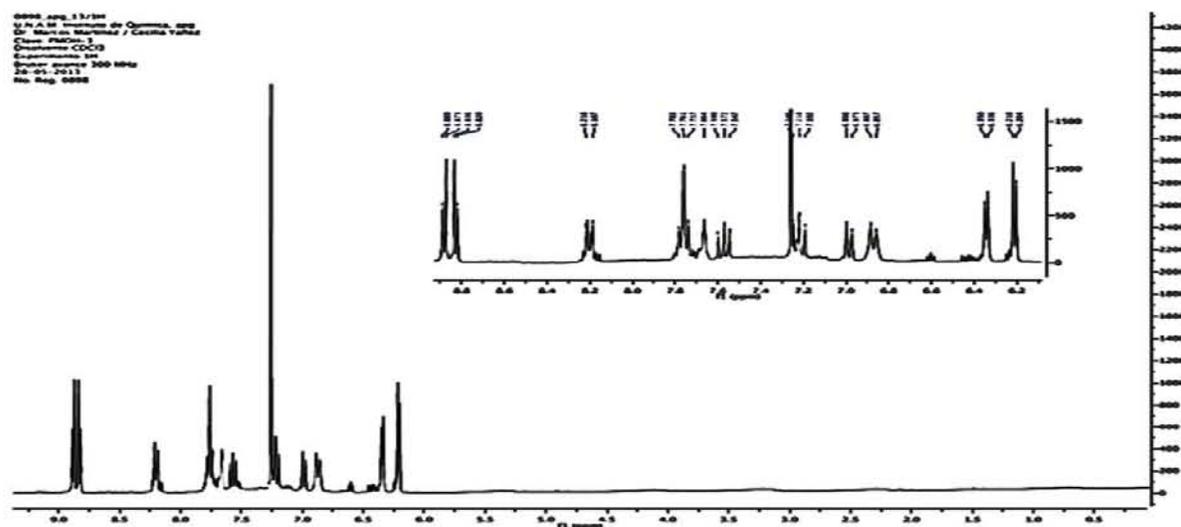
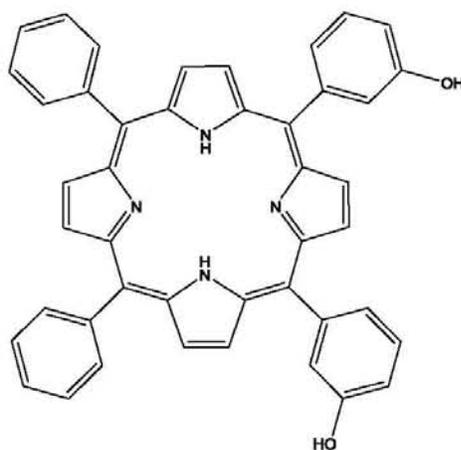
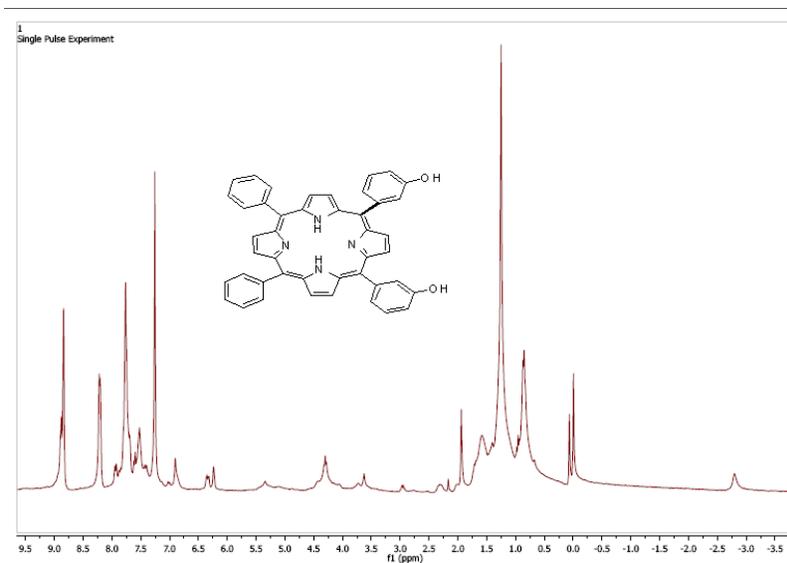
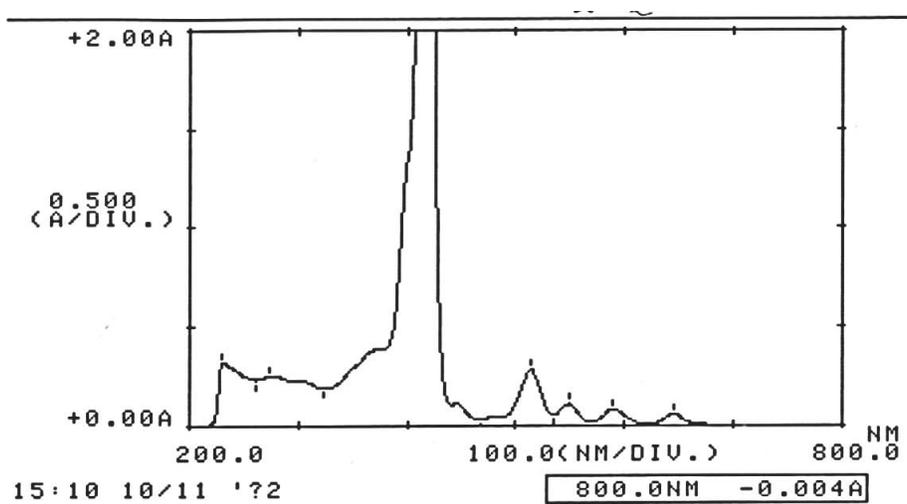


Figura 42. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 6



**Figura 43.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 6



**Figura 44.** Espectro de UV-VIS del compuesto 6

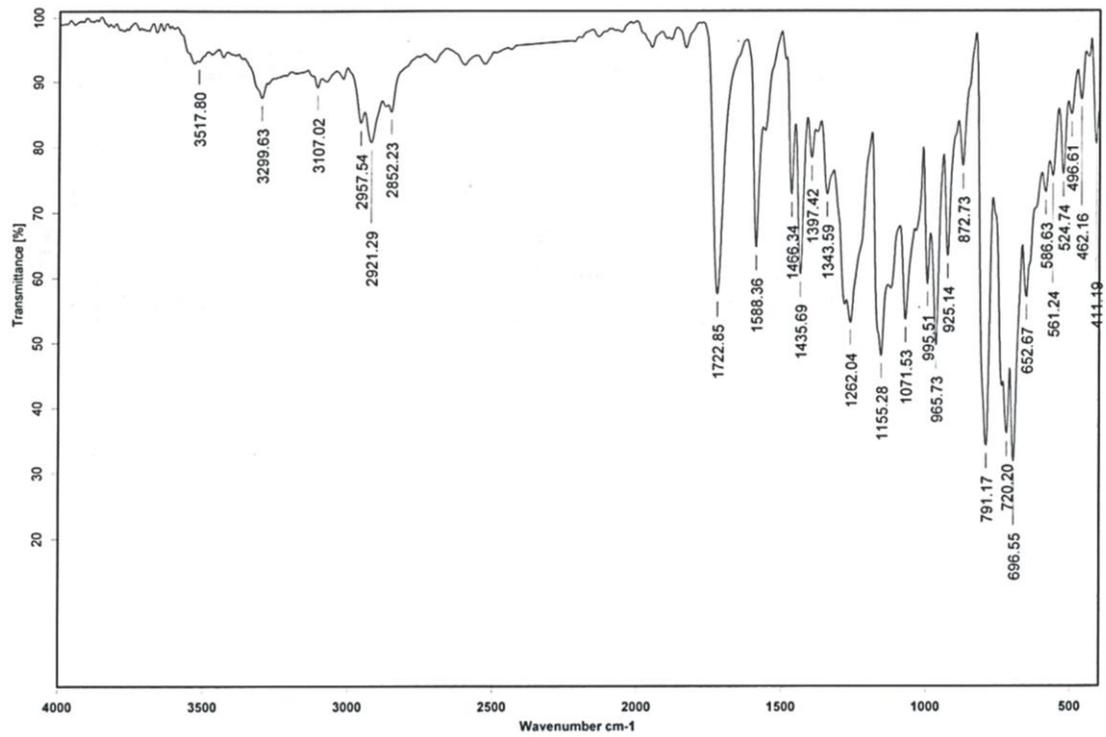


Figura 45. Espectro de IR del compuesto 6

## Espectros del compuesto 7

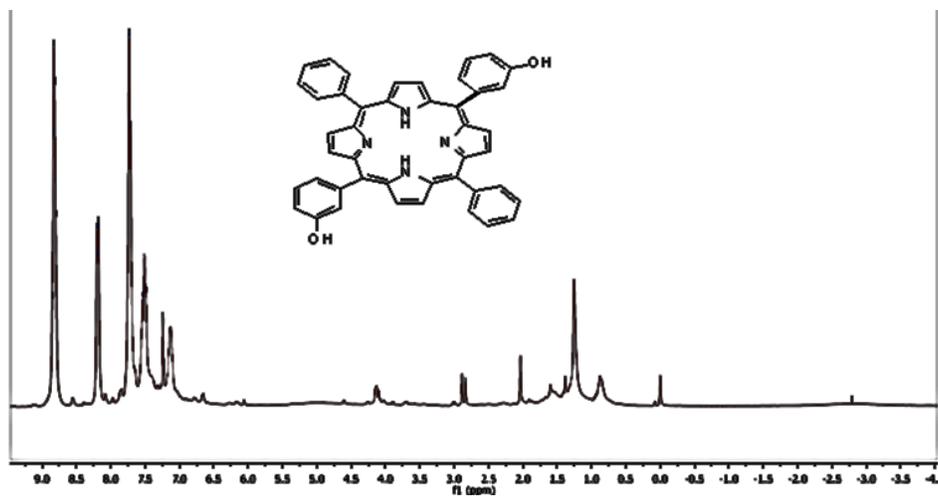


Figura 46. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 7

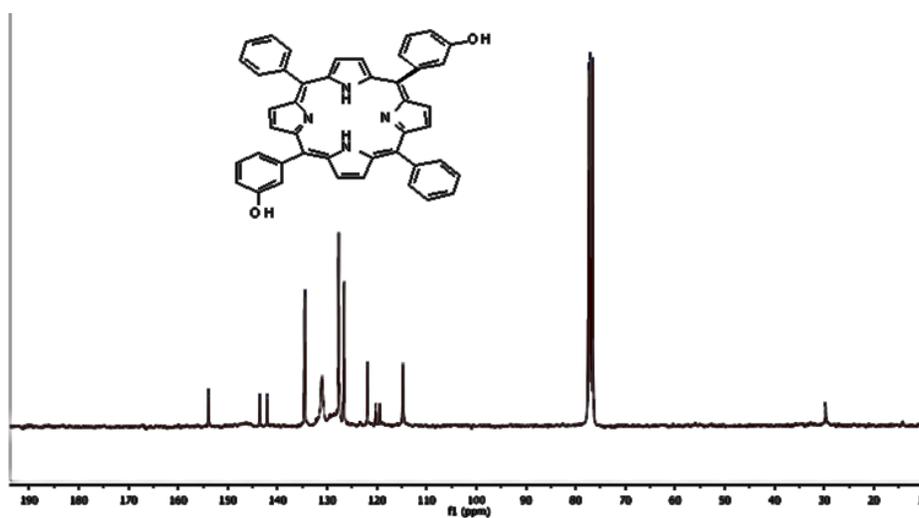
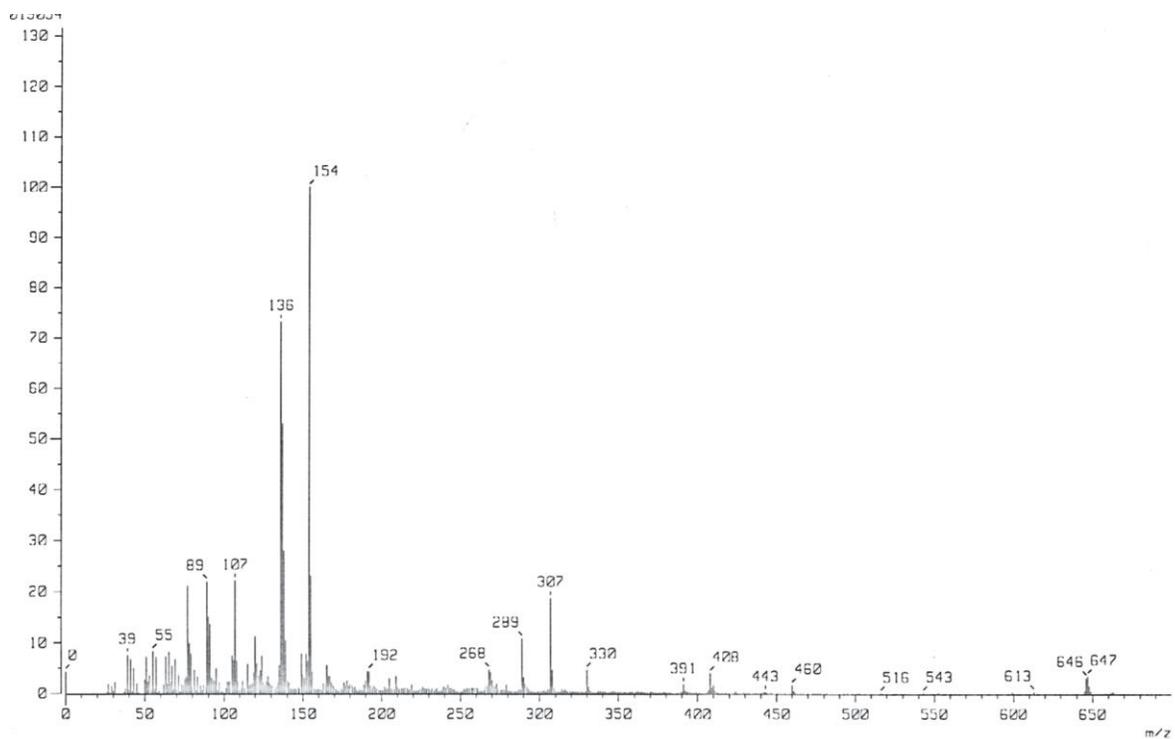
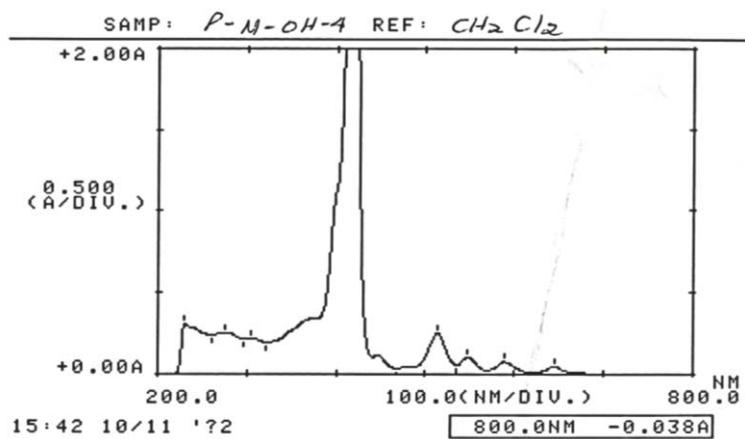


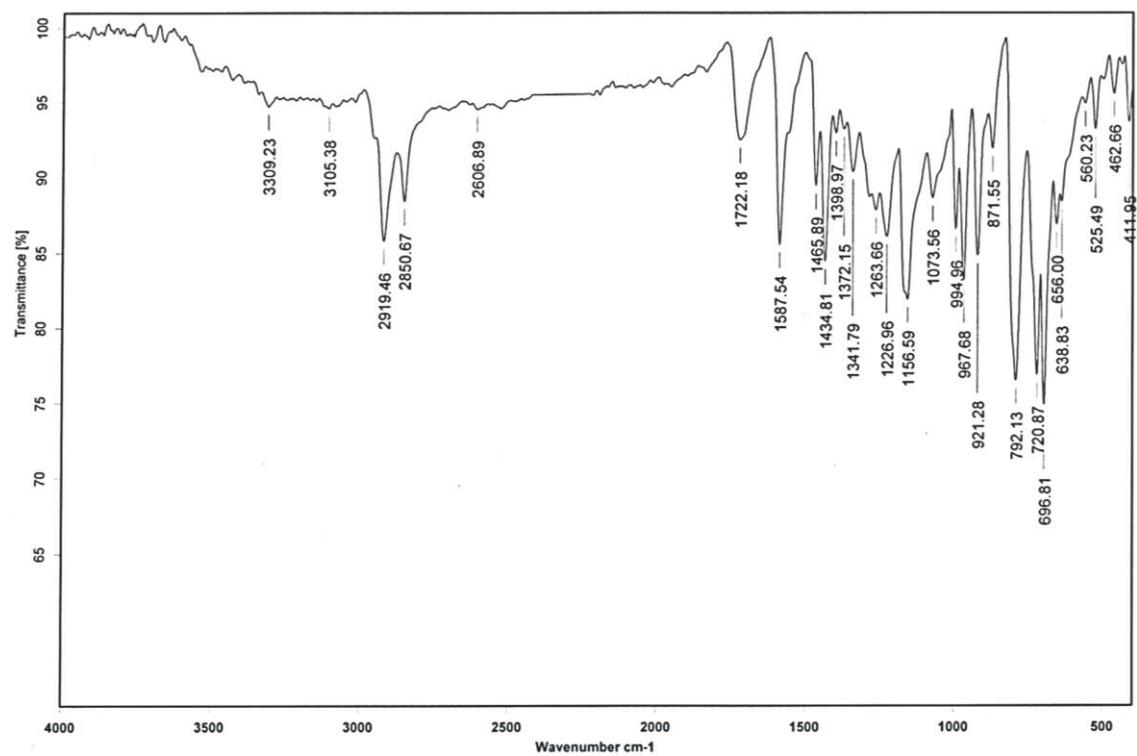
Figura 47. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 7



**Figura 48.** Espectro de masas del compuesto 7



**Figura 49.** Espectro de UV-VIS del compuesto 7



**Figura 50.** Espectro de IR del compuesto 7



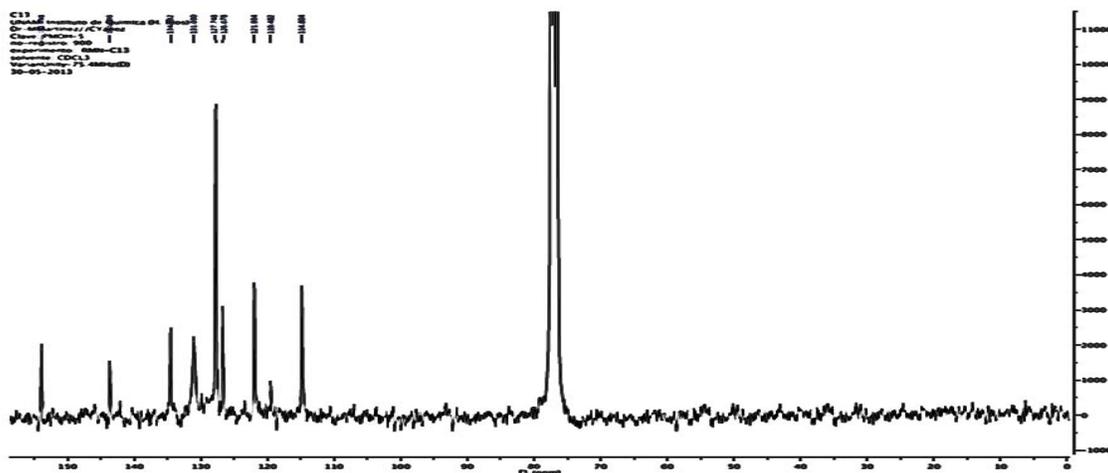


Figura 52. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 8

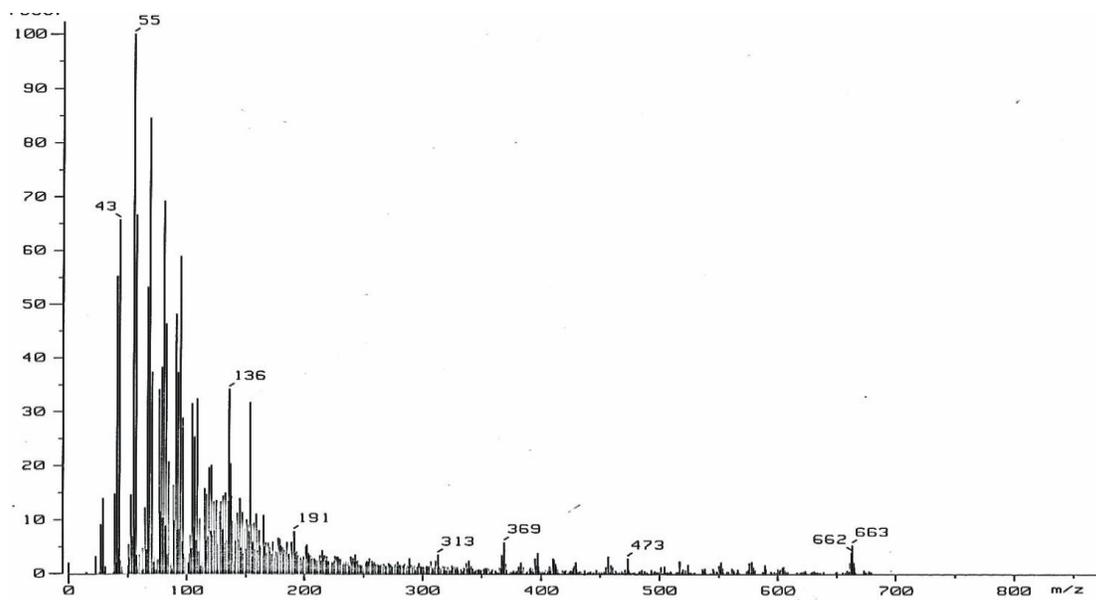
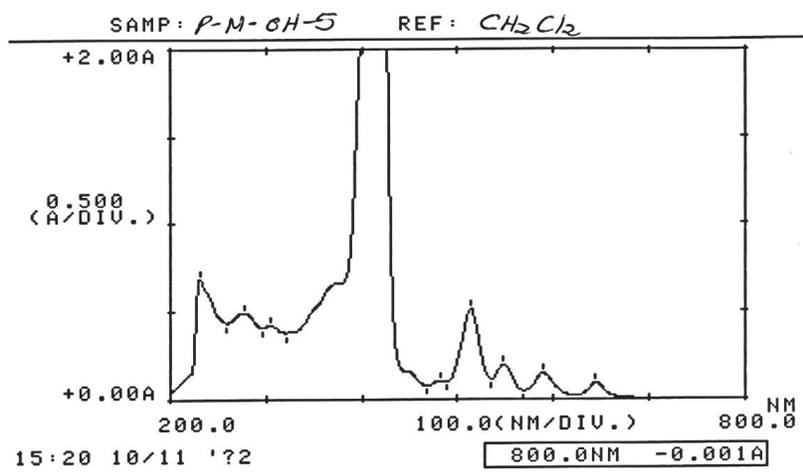
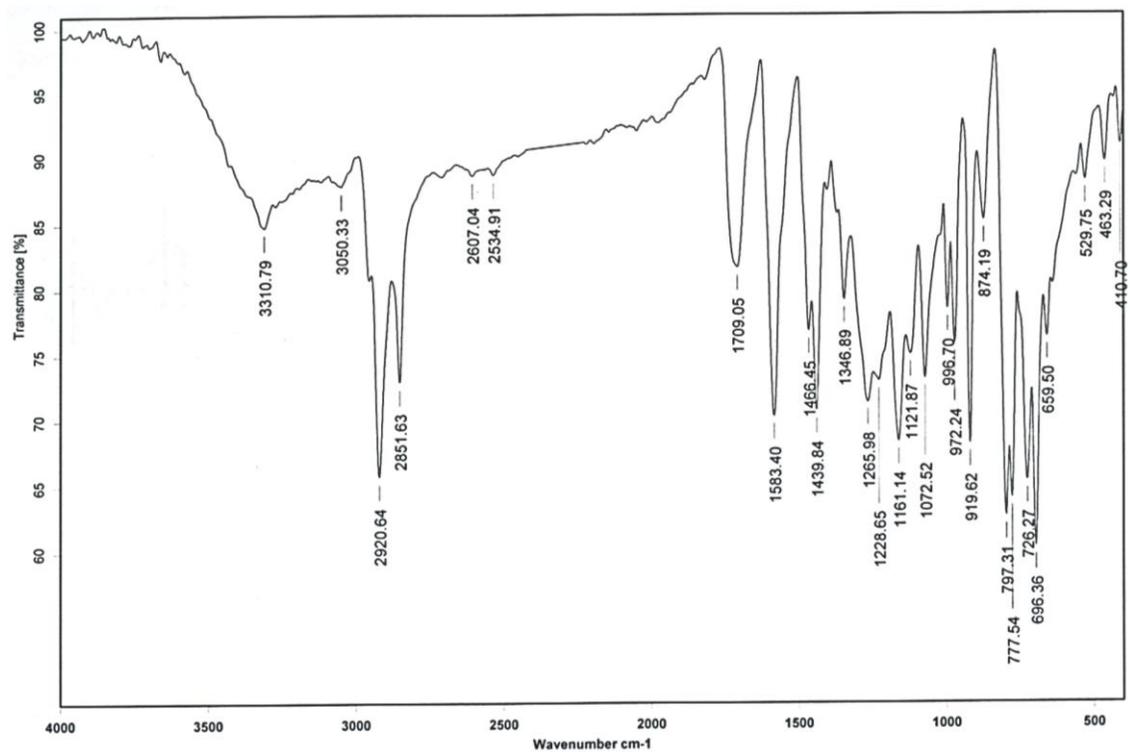


Figura 53. Espectro de masas del compuesto 8



**Figura 54.** Espectro de UV-VIS del compuesto **8**



**Figura 55.** Espectro de IR del compuesto **8**

## Espectros del compuesto 9

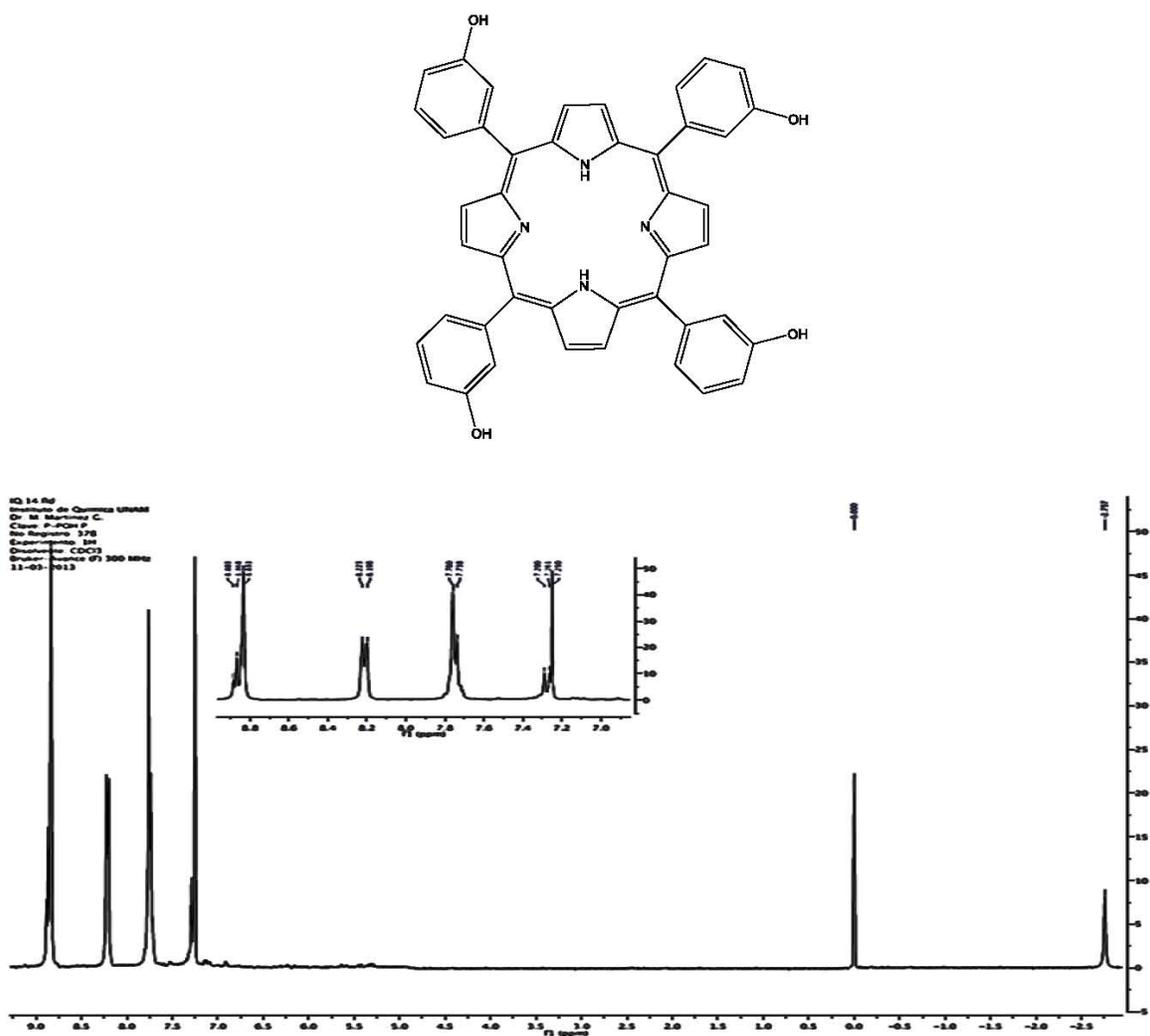


Figura 56. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 9

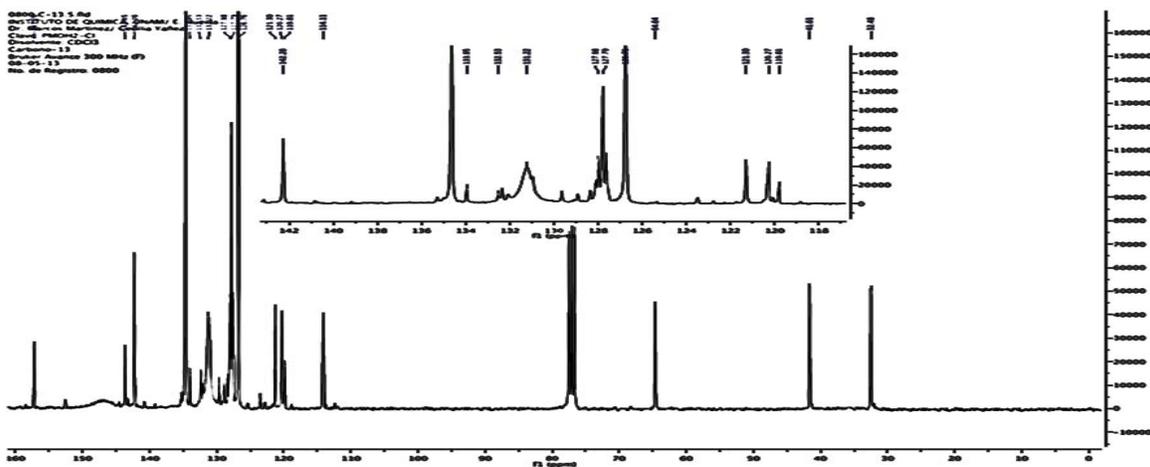


Figura 57. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 9

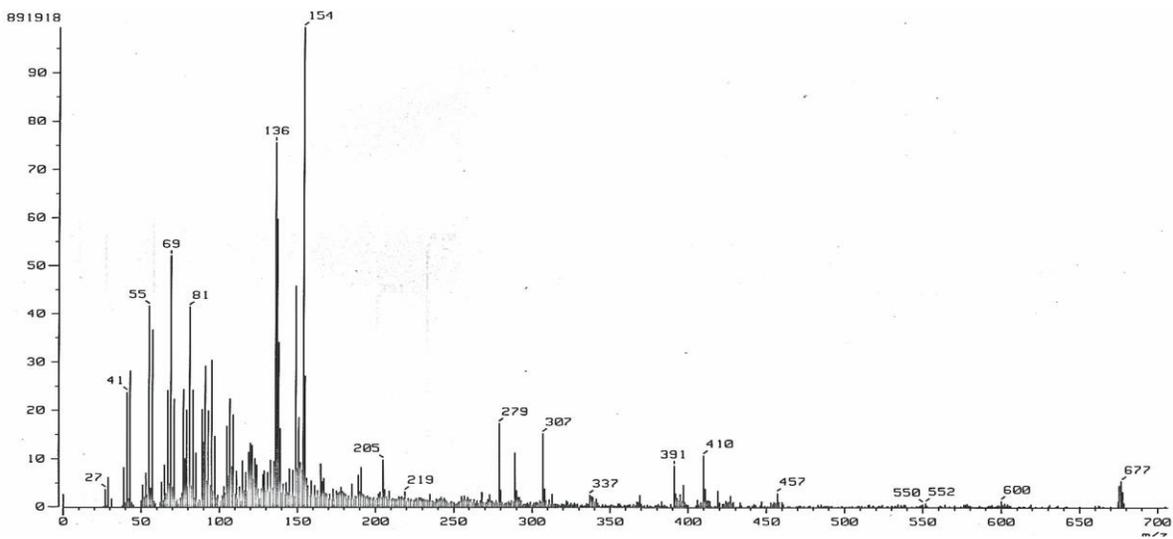
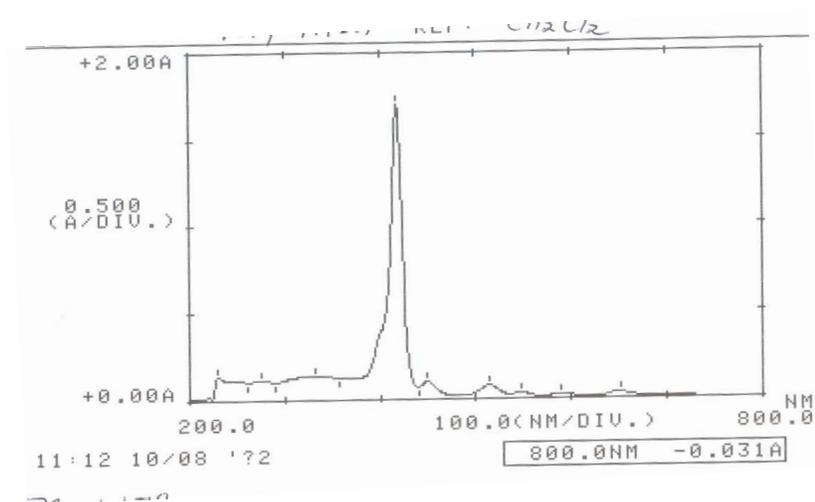
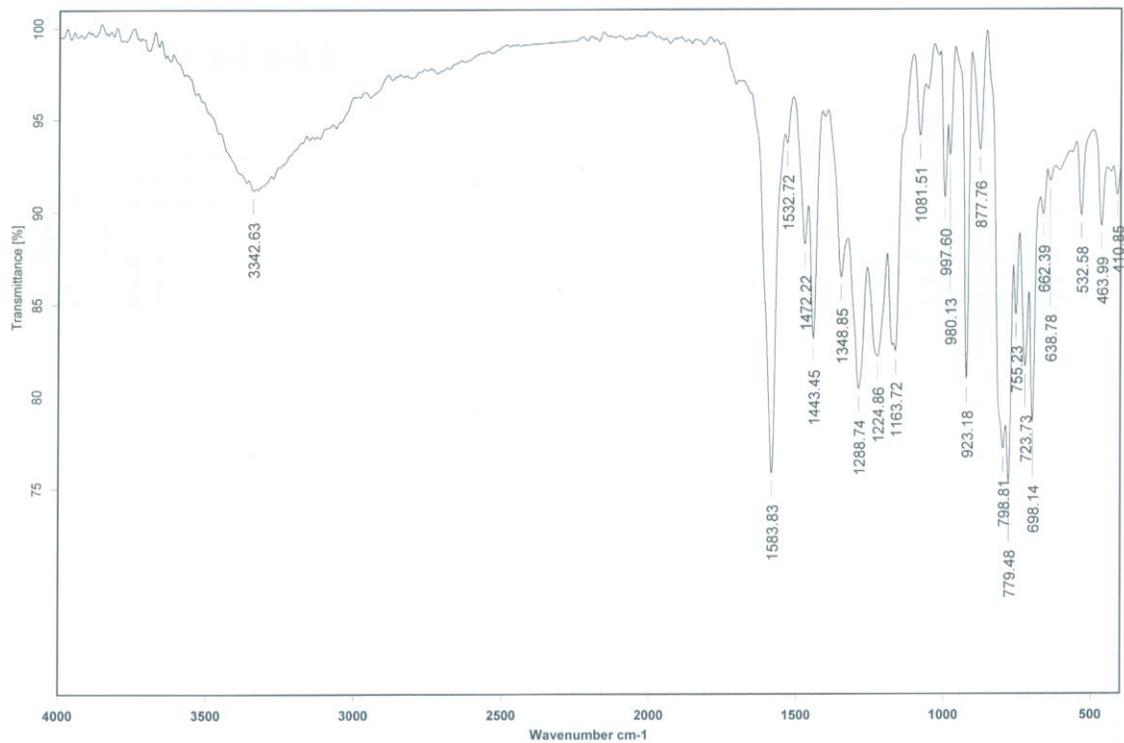


Figura 58. Espectro de masas del compuesto 9

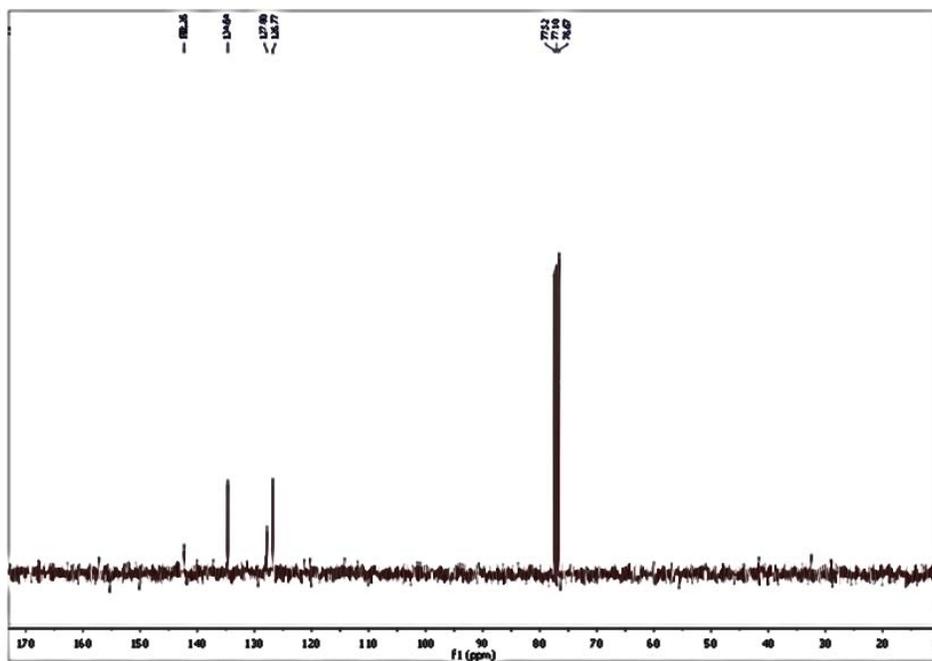


**Figura 59.** Espectro de UV-VIS del compuesto **9**

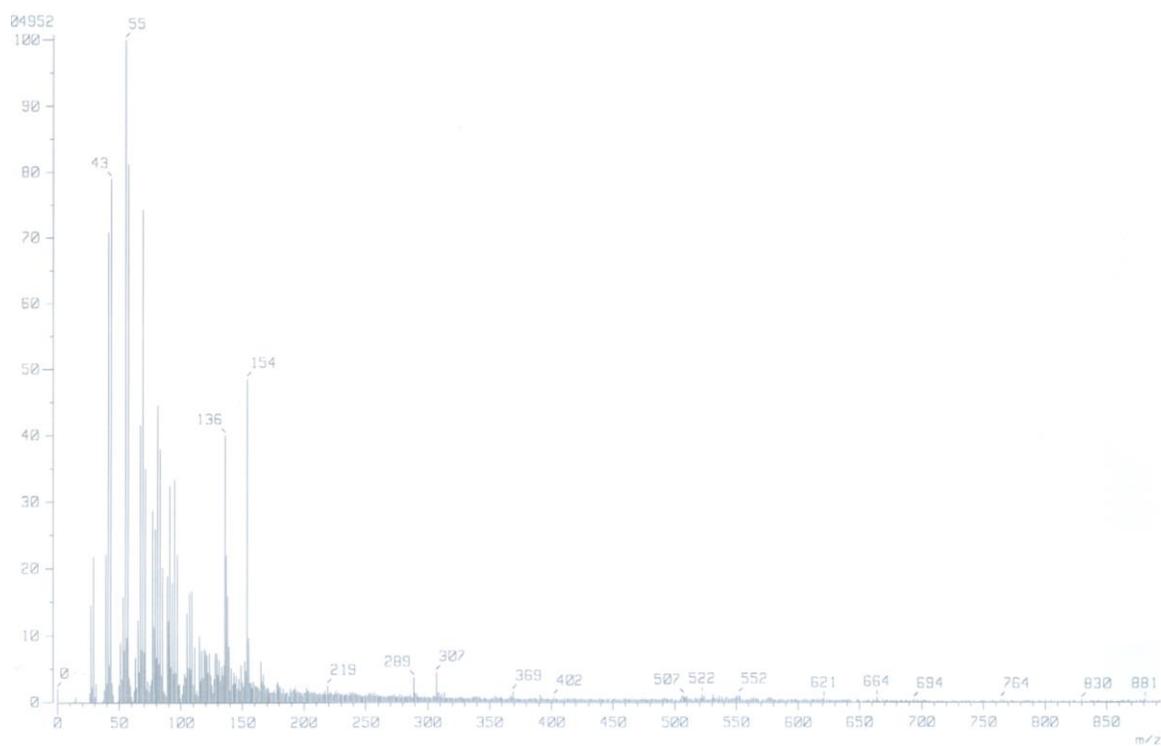


**Figura 60.** Espectro de IR del compuesto **9**

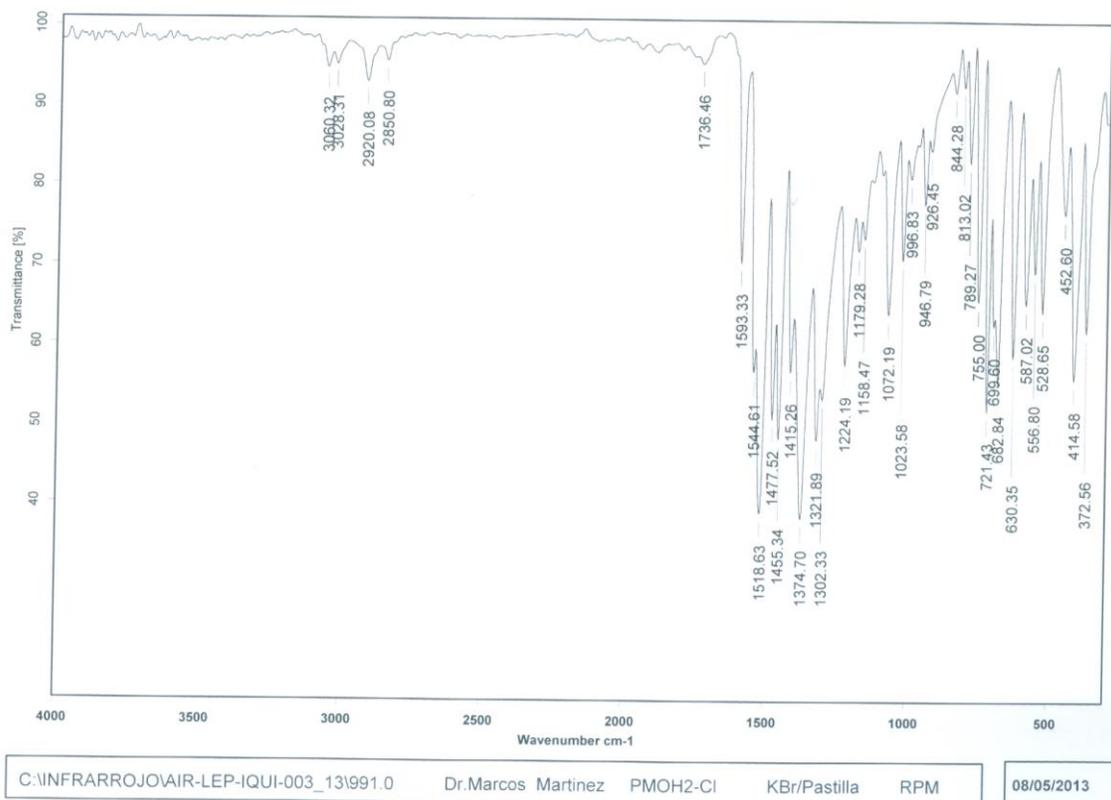




**Figura 62.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **10**



**Figura 63.** Espectro de masas FAB $^{+}$  del compuesto **10**



**Figura 64.** Espectro de IR del compuesto **10**



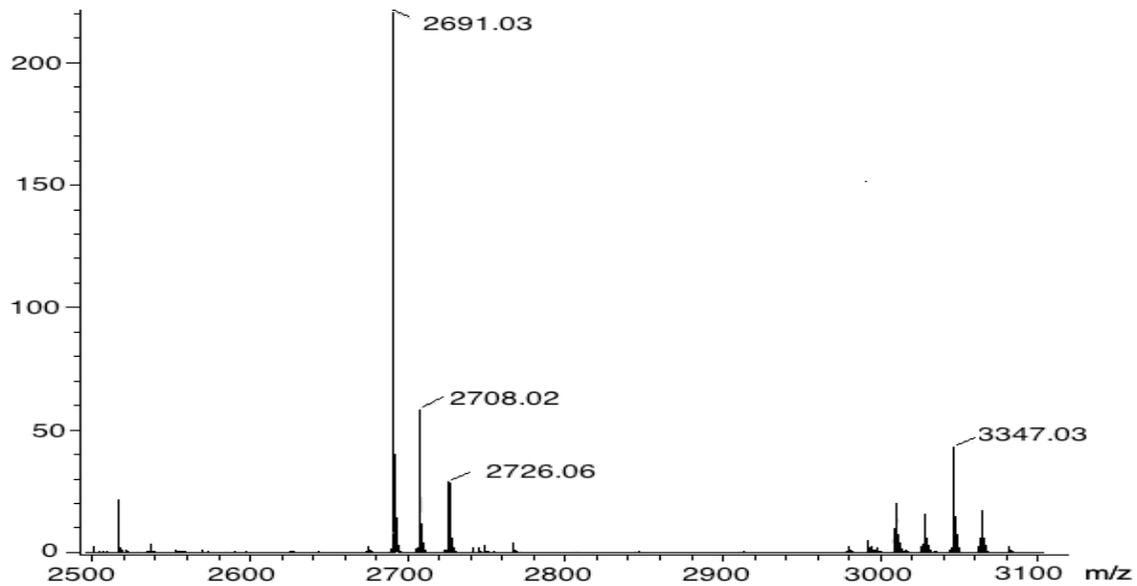
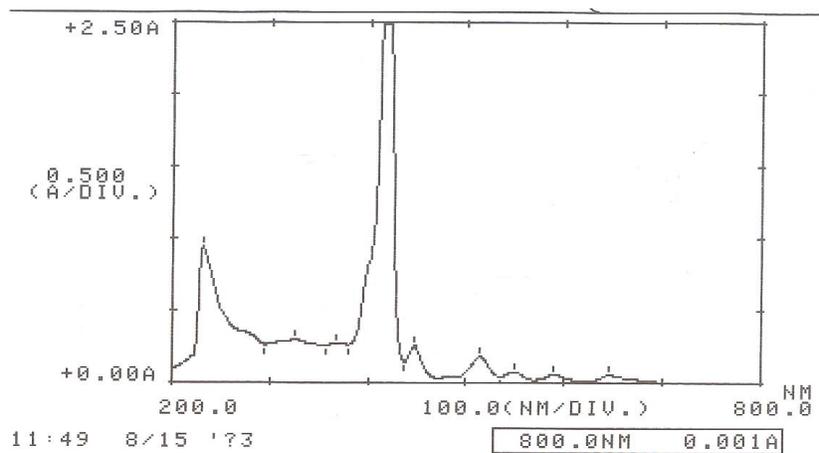
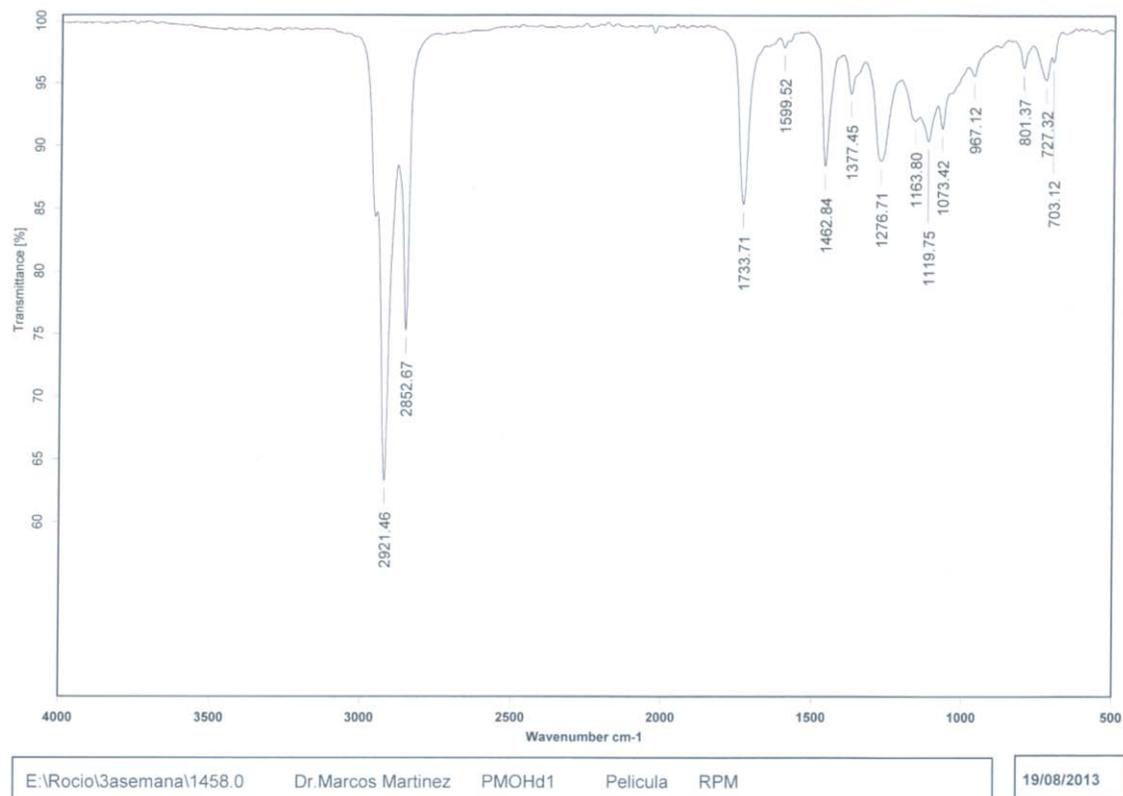


Figura 66. Espectro de masas MALDI-TOF del compuesto 11



**Figura 67.** Espectro de UV-VIS del compuesto **11**



**Figura 68.** Espectro de IR del compuesto **11**

## Espectros del compuesto 12

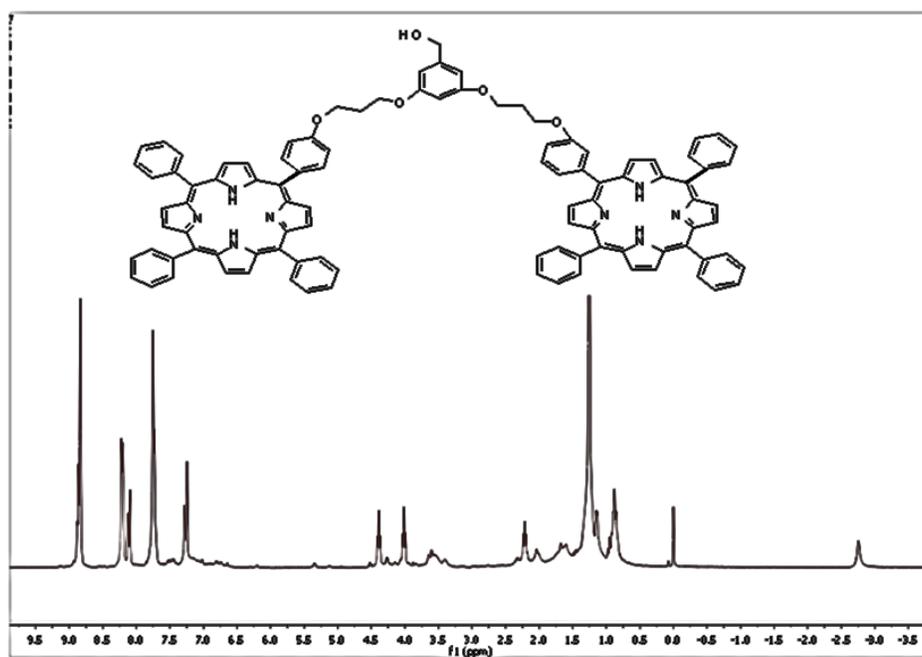


Figura 69. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 12

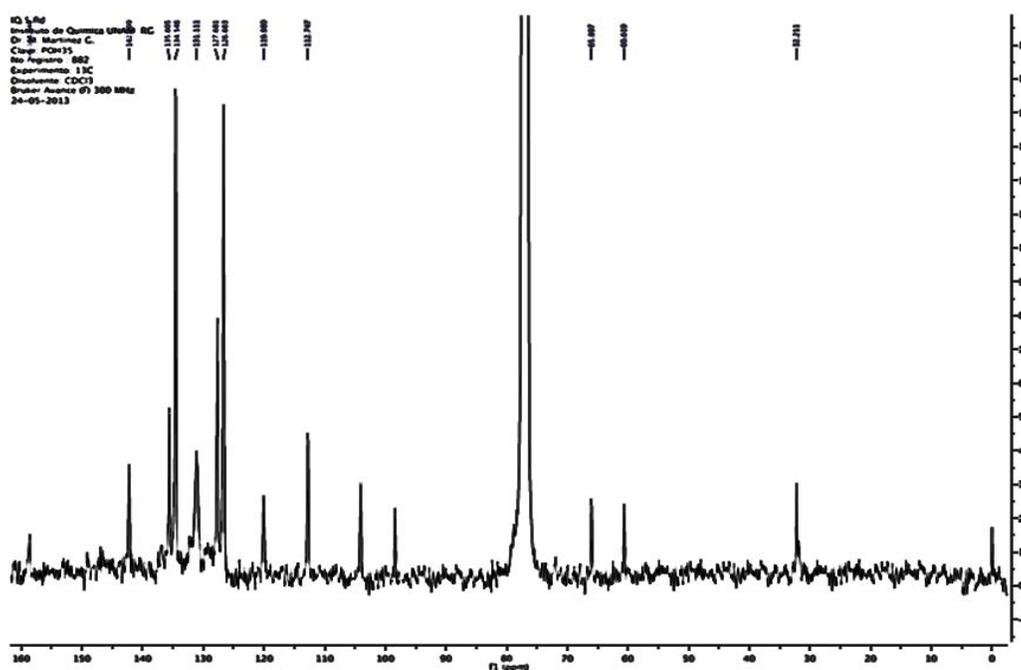
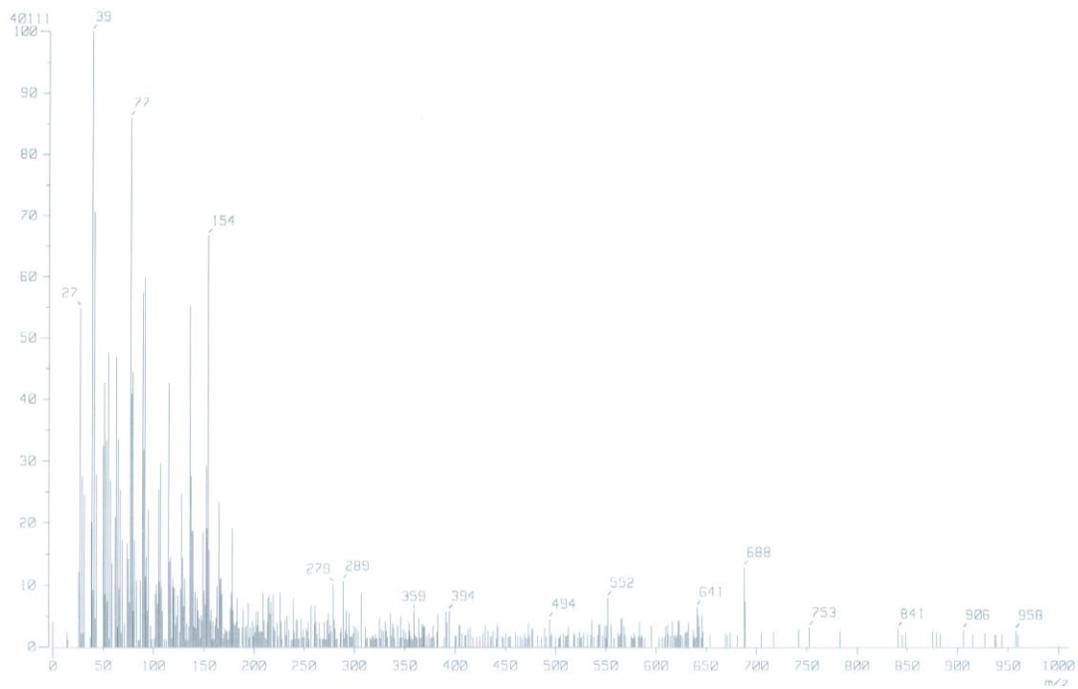
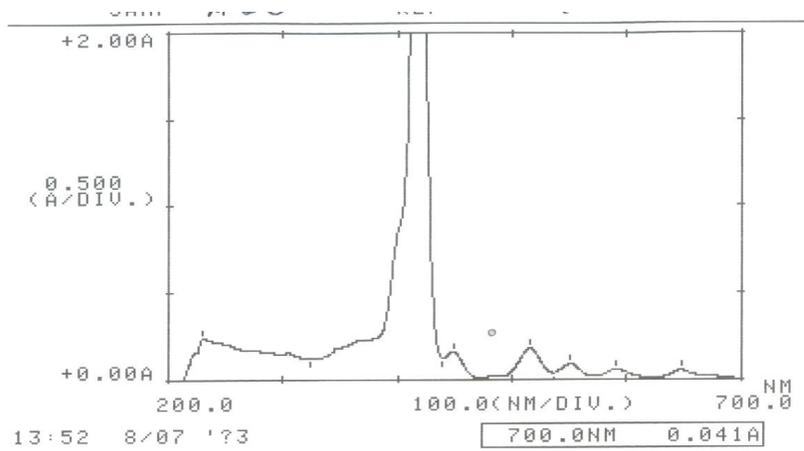


Figura 70. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto 12



**Figura 71.** Espectro de masas del compuesto **12**



**Figura 72.** Espectro de UV-VIS del compuesto **12**