



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE ELECTRODO Y PROPIEDADES
FOTOFÍSICAS DE BODIPYS MESO-SUSTITUIDOS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ENRIQUE RIVERA GONZÁLEZ

TUTORA: Dra. NORMA ANGÉLICA MACÍAS RUVALCABA
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, 13 DE ENERO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE ELECTRODO Y PROPIEDADES
FOTOFÍSICAS DE BODIPYS MESO-SUSTITUIDOS

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ENRIQUE RIVERA GONZÁLEZ



México, D.F. a 13 de enero de 2016

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. José Norberto Farfán García	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. José de Jesús García Valdés	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. María Teresa Ramírez Silva	UAM-Iztapalapa
Vocal	Dr. Julio César Aguilar Cordero	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar	Facultad de Química, UNAM

El proyecto de tesis se realizó en el Laboratorio de Electroquímica Molecular, 4F-anexo, Edificio A, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesora

Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba

Sustentante

Enrique Rivera González

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México por apoyar a mi formación académica y profesional,

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico DGAPA, por los recursos económicos proporcionados para la adquisición de materiales y reactivos necesarios para el desarrollo del proyecto de investigación a través del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación Tecnológica PAPIIT, proyecto IN-213615.

Al Posgrado en Ciencias Químicas de la UNAM por el apoyo económico para asistir al XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 9th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para mis estudios de Maestría (no. de becario 576737).

A la Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba, por su invaluable asesoría, por ser un ejemplo de trabajo y compromiso, por todo su apoyo, paciencia, confianza y amistad.

A Elba Xochitiotzi Flores, al Dr. Norberto Farfán García y al Dr. Eduardo Peña por haber proporcionado los compuestos analizados en este proyecto.

Al Dr. Jorge Peón por su apoyo para la determinación de los espectros de fluorescencia.

A mis compañeros del 4F-anexo: Elizabeth, Hiram, Leslie, Frida y Julio por su amistad y por los buenos momentos fuera y dentro del laboratorio.

A mis padres, María Inés González Escobar y Mario Rivera Mateo, por procurar mi bienestar y felicidad, así como por todo el amor, el apoyo y las enseñanzas que me han brindado a lo largo de toda la vida. Los quiero mucho.

A mi hermano Fernando Rivera, por su cariño y su amistad.

A Jenny Morales, por ser parte de mi vida y por todo el amor que me das a diario. Te amo.

ÍNDICE

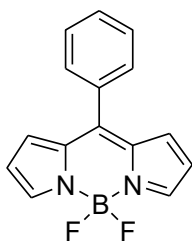
Símbolos y abreviaturas	I
Nomenclatura IUPAC de los BODIPYs <i>meso</i> -sustituidos	II
Resumen	III
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	3
2.1. BODIPYs.....	3
2.2. Propiedades fotofísicas de los BODIPYs.....	4
2.2.1. Espectroscopia UV-Visible.....	4
2.2.2. Espectroscopia de fluorescencia	5
2.3. Propiedades electroquímicas de los BODIPYs.....	7
2.3.1. Oxidación electroquímica de BODIPYs	8
2.3.2. Reducción electroquímica de BODIPYs	11
2.4. Aplicaciones.....	13
2.4.1. Aplicaciones en biología y medicina.....	13
2.4.2. Aplicaciones ópticas y electrónicas.....	14
2.4.3. Sensores químicos	15
2.4.4. Electroquimioluminiscencia.....	16
3. JUSTIFICACIÓN	17
4. OBJETIVOS.....	18
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	20
5.1. Reactivos y disolventes.....	20
5.2. Materiales y equipos.....	20
5.3. Caracterización electroquímica.....	21
5.3.1. Voltamperometría cíclica.....	21
5.3.2. Calibración del área del electrodo y determinación de la resistencia no compensada	22
5.3.3. Estudio voltamperométrico de los BODIPYs	24
5.3.4. Determinación del número de electrones	24
5.4. Caracterización espectrofotométrica.....	28
5.4.1. Espectroscopia UV-Visible.....	28
5.4.2. Espectroscopia de fluorescencia	28
5.4.3. Espectroelectroquímica.....	29

6.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	30
6.1.	Caracterización electroquímica.....	30
6.1.1.	Caracterización voltamperométrica	30
6.1.2.	Determinación del número de electrones	37
6.2.	Simulación digital	40
6.3.	Análisis cualitativo del segundo pico de reducción.....	53
6.4.	Caracterización espectrofotométrica.....	63
6.4.1.	Espectroscopia UV-Vis	63
6.4.2.	Espectroscopia de fluorescencia	65
6.4.3.	Espectroelectroquímica.....	67
6.5.	Cálculos teóricos.....	70
7.	CONCLUSIONES	77
8.	PERSPECTIVAS	79
9.	REFERENCIAS	80
	ANEXOS	i
	Anexo A. Caracterización electroquímica.....	i
	Anexo B. Fundamentos de las técnicas empleadas.....	v
	B.1. Electrólisis a potencial controlado	v
	B.2. Absorción UV-visible.....	vi
	B.3. Fluorescencia	vii
	B.4. Espectroelectroquímica.....	viii

Símbolos y abreviaturas

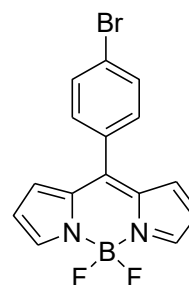
A	Área del electrodo	$k_{f,i}$	Constante de velocidad homogénea de la reacción i
BD^{•-}	Radical anión de BODIPY	LUMO	Orbital desocupado de menor energía
BD^{•+}	Radical catión de BODIPY	M	mol/L
BD²⁻	Dianión de BODIPY	mM	mmol/L
BODIPY	Borodipirrometano	MeCN	Acetonitrilo
C	Coulombs/ Concentración	n	Número de electrones
D	Coeficiente de difusión	N_0	Cantidad de sustancia (mol)
E°	Potencial estándar	NPA	Análisis Poblacional Natural
$E_{1/2}$	Potencial de media onda	Q	Carga
E_{pa}	Potencial de pico anódico	r	Radio del electrodo
E_{pc}	Potencial de pico catódico	TBAPF₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
F	Constante de Faraday	v	Velocidad de barrido
Fc	Ferroceno	V	Volts
Fc⁺	Ferricinio	α	Coeficiente de transferencia electrónica
HOMO	Orbital ocupado de mayor energía	ϵ	Coeficiente de absortividad molar
i_p	Intensidad de corriente (voltamperometría cíclica)	λ_{abs}	Longitud de absorción de máxima intensidad
i_{ss}	Intensidad de corriente (microelectrodo)	λ_{em}	Longitud de emisión de máxima intensidad
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada	$\Delta\lambda$	Desplazamiento de Stokes
K_i	Constante de equilibrio de la reacción i	Ω	Ohms
$k_{s,i}$	Constante heterogénea de transferencia electrónica de la reacción i		

Nomenclatura IUPAC de los BODIPYs *meso*-sustituídos



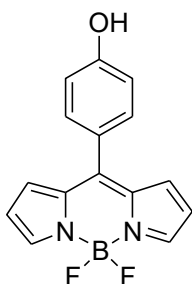
Ph-BD

5-fenil-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno



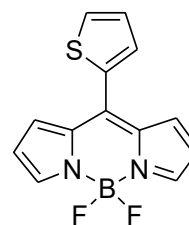
BrPh-BD

5-(*p*-bromofenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno



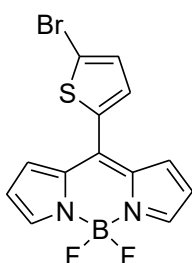
HOPh-BD

5-(*p*-fenoxi)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno



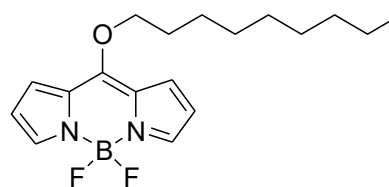
Th-BD

5-(2-tiofenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno



BrTh-BD

5-(5-bromo-2-tiofenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno



9oxy-BD

5-nonanoxy-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno

Resumen

Se estudió el comportamiento electroquímico en medio aprótico de acetonitrilo de una serie de seis BODIPYs, sustituidos en la posición *meso* con grupos fenilo, *p*-bromofenilo, *p*-hidroxifenilo, 2-tiofenilo, 5-bromo-2-tiofenilo y nonanoxi. El patrón observado en los voltamperogramas cíclicos registrados en dirección anódica sugiere que durante el proceso de oxidación ocurren procesos de dimerización, oligomerización y polimerización. La reducción electroquímica muestra dos picos de transferencia electrónica, debidos respectivamente a la generación del radical anión, $BD^{\bullet-}$, y dianión BD^{2-} ; el primero de ellos de naturaleza reversible, y el segundo, irreversible. Los dos BODIPYs conteniendo átomos de bromo en su estructura, presentaron un tercer proceso de reducción, que de acuerdo con la literatura se atribuyó a la reducción de la unión carbono-halógeno.

El análisis mediante simulación digital de los voltamperogramas correspondientes al primer proceso de reducción, permitió poner en evidencia que la especie $BD^{\bullet-}$ sufre una descomposición unimolecular, con constantes de velocidad entre 0.10 y 0.75 s^{-1} ; solamente para el caso del BODIPY sustituido con tiofeno se observó un mecanismo bimolecular. Un análisis más minucioso demostró que el producto de estas reacciones podría también reducirse a potenciales cercanos al del par rédox $BD/BD^{\bullet-}$. Experimentos de espectroelectroquímica UV-vis, en escalas cortas de tiempo, permitieron identificar la presencia de la especie radical anión. En todos los BODIPYs, la segunda onda de reducción presentó una intensidad mucho menor que lo esperado para una transferencia de un electrón, y la evidencia experimental sugiere que la existencia de reacciones homogéneas de segundo orden es la responsable de la menor corriente observada.

Se presenta también la relación estructural entre los potenciales rédox y las longitudes de máxima absorción con la energética de los orbitales HOMO-LUMO de los BODIPYs *meso*-sustituidos. Los cálculos teóricos y los coeficientes de absortividad molar de estos fluoróforos comprueban que los sustituyentes en la posición *meso* no se encuentran en directa conjugación con el sistema π del borodipirrometano.

1. INTRODUCCIÓN

Los borodipirrometanos, debido a sus interesantes propiedades fluorescentes y electrónicas, han atraído gran interés de la comunidad científica. El crecimiento acelerado del número de artículos publicados, patentes y aplicaciones en los últimos años es una clara evidencia de la latente importancia de estos compuestos.

Las investigaciones que existen acerca de los BODIPYs siguen la tendencia de entender sus propiedades fotofísicas de absorción y emisión de fluorescencia en función de la estructura química; o bien, de su aplicación para el desarrollo de sensores y dispositivos fotovoltaicos y emisores de luz. En cuanto al comportamiento electroquímico, existen varios reportes de la relación estructural con los potenciales rédox de los pares rédox BD^{*+}/BD y $BD/BD^{\bullet-}$; pero hay muy poca información referente a las reacciones químicas acopladas que siguen las especies electrogeneradas. Uno de los grupos de investigación que más ha trabajado en la electroquímica de BODIPYs, es el grupo encabezado por el Prof. Allen J. Bard, pero sus estudios se han enfocado básicamente a la caracterización de los mecanismos de oxidación; por lo que prácticamente no hay estudios dirigidos a la investigación de las reacciones químicas acopladas a la formación de $BD^{\bullet-}$ y BD^{2-} .

Con la finalidad de tener un mejor entendimiento de las reacciones involucradas durante el proceso de reducción de los BODIPYs, en este trabajo se realizó la caracterización electroquímica y espectroelectroquímica de una serie de seis BODIPYs sustituidos en la posición *meso* con grupos: fenilo, *p*-bromofenilo, *p*-hidroxifenilo, 2-tiofenilo, 5-bromo-2-tiofenilo y nonanoxi.. Voltamperogramas cíclicos incluyendo únicamente el primer proceso de reducción, mostraron que en la escala de tiempo del experimento el radical anión de los BODIPYs es relativamente estable. No obstante, el análisis por simulación digital puso de manifiesto la presencia de reacciones químicas acopladas a la transferencia de carga. Nuestros resultados sugieren que durante el primer proceso de reducción, el radical anión sigue una reacción de descomposición unimolecular generando un producto electroactivo, el que se reduce también a potenciales cercanos al del par rédox $BD/BD^{\bullet-}$. Solamente uno de los compuestos, el sustituido con tiofeno,

ajustó mejor para un mecanismo bimolecular. Experimentos de electrólisis a potencial controlado revelaron que a escalas de tiempo mayores, entre 30 y 60 minutos aproximadamente, la especie $BD^{\bullet-}$ es muy inestable. Sin embargo, estudios de espectroelectroquímica UV-vis *in situ*, con escalas de tiempo de 2 s, permitieron detectar las bandas de absorción características de la especie $BD^{\bullet-}$. Cálculos teóricos en el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad, demuestran que la presencia de sustituyentes en la posición *meso* afecta principalmente los orbitales LUMO, sin mucha contribución sobre el orbital HOMO. A través del análisis atómico poblacional se demostró que las posiciones más deficientes electrónicamente son los carbonos 5 y 6, por lo que es posible que el primer electrón sea inicialmente aceptado en alguna de estas posiciones, y posteriormente deslocalizado en toda la molécula a través de sus estructuras resonantes.

Experimentos de voltamperometría cíclica, abarcando el segundo proceso de reducción, muestran claramente la existencia de reacciones químicas acopladas a la generación de la especie dianión; ya que en todos los casos, el segundo proceso de reducción es irreversible y su intensidad de corriente mucho menor a la esperada para un proceso de un electrón. Analizando el efecto de la velocidad de barrido y la concentración de BODIPY fue posible demostrar que reacciones bimoleculares de la especie BD^{2-} con BD y/o $BD^{\bullet-}$ son las responsables de la dramática disminución en la corriente de este proceso.

2. ANTECEDENTES

2.1. BODIPYs

Los compuestos derivados del 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno, mejor conocidos como borodipirrometanos o BODIPYs, por sus siglas en inglés, son una familia de colorantes orgánicos de gran importancia en diferentes áreas de la ciencia, tanto por su versatilidad sintética como por sus propiedades altamente fluorescentes.

La estructura de los BODIPYs comprende un sistema π completamente deslocalizado, formado por dos unidades de pirrol unidas mediante un puente de metino y complejadas con un átomo de boro disustituido, frecuentemente BF_2 . El sistema de numeración que establece la IUPAC para los BODIPYs se muestra en la Figura 1a, aunque también se designan a los átomos de carbono de los anillos del pirrol como α o β , mientras que el carbono del metino es denominado como *meso* (Figura 1b)¹

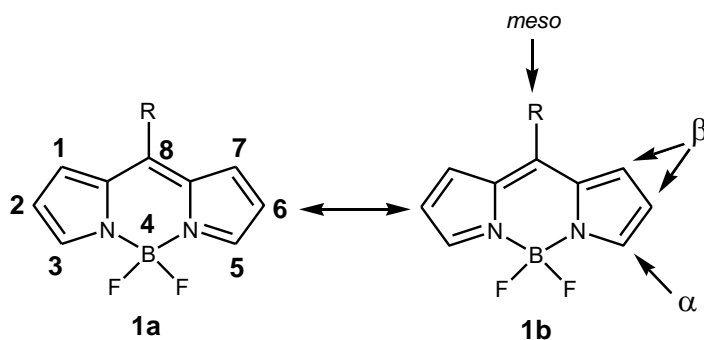


Figura 1. Estructura general de los BODIPYs.

El primer compuesto de esta familia fue descubierto de manera fortuita por Treibs y Kreuzer en 1968,² quienes al intentar acetilar el 2,4-dimetilpirrol con anhídrido acético y eterato de trifluoruro de boro ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$), obtuvieron un producto derivado de la condensación de dos unidades de pirrol complejado con un equivalente de difluoruro de boro, que generaría el primer ejemplo de un BODIPY (Figura 2).

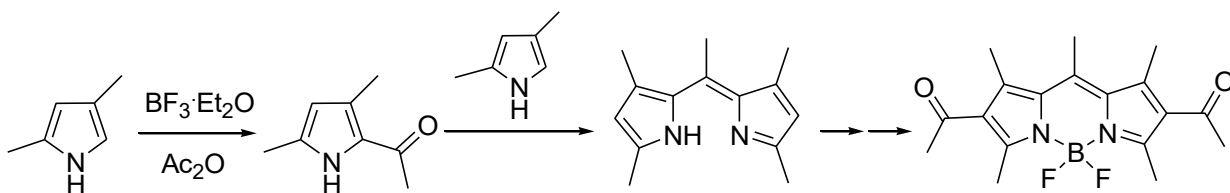


Figura 2. Primera síntesis reportada de un BODIPY.

En un inicio se mostró poco interés por este tipo de moléculas y fue hasta finales de la década de 1980, que se descubrió su uso potencial como marcadores fluorescentes,³ que comenzó a fijarse la atención en torno a los BODIPYs. Esto trajo como consecuencia el desarrollo de aplicaciones en diferentes áreas, tales como láseres, sondas fluorescentes de pH, sensores químicos y otros dispositivos electrónicos orgánicos.^{4,5,6}

2.2. Propiedades fotofísicas de los BODIPYs

Se podría decir que la importancia de los BODIPYs radica en su versatilidad química, ya que sus propiedades electrónicas pueden modificarse con facilidad al agregar o cambiar sustituyentes en su estructura, permitiendo modular tanto su reactividad como sus propiedades ópticas. Además, otra ventaja que presentan estos compuestos, es que son estables química y fotoquímicamente tanto en estado sólido como en disolución.

2.2.1. Espectroscopia UV-Visible

Los BODIPYs presentan bandas de absorción intensas en la región UV-visible con valores de coeficientes de absortividad molar que oscilan entre los 40,000 a 110,000 molL⁻¹cm⁻¹. En términos generales, el espectro de absorción de estos compuestos presenta un pico de máxima intensidad que corresponde a una transición singulete-singulete S₀→S₁ inducida por la excitación del núcleo del BODIPY. Asimismo, dependiendo de la estructura y el patrón de sustitución se pueden observar otras bandas correspondientes

a transiciones del tipo $S_0 \rightarrow S_2$ o $S_0 \rightarrow S_3$ a menores longitudes de onda, generalmente en la región del UV (Figura 3).⁷

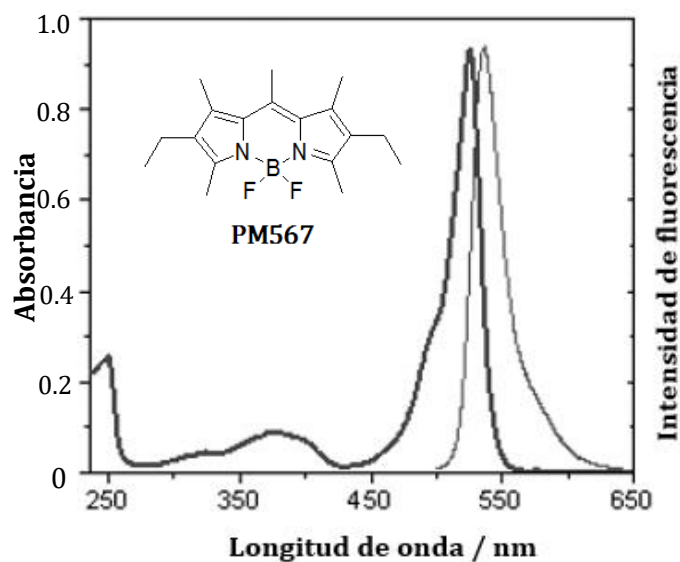


Figura 3. Espectros de absorción (negro) y emisión (gris) de **PM567** 2 μ M en ciclohexano.⁸

2.2.2. Espectroscopia de fluorescencia

Otra de las ventajas que ofrecen los borodipirrometanos se relaciona con sus propiedades fluorescentes. La fluorescencia de estos compuestos se produce por un proceso de relajación $S_1 \rightarrow S_0$, que dependiendo de los sustituyentes en la periferia del anillo, puede venir acompañado de otros procesos no radiativos que abaten la intensidad de la luminiscencia. La banda de emisión es prácticamente la imagen especular de la banda de absorción $S_0 \rightarrow S_1$ (Figura 3), sugiriendo similares niveles vibracionales en ambos estados electrónicos. Cálculos de mecánica cuántica indican que la geometría optimizada del estado excitado S_1 es bastante similar a la del estado basal. Consecuentemente, la banda de fluorescencia se caracteriza por un pequeño desplazamiento de Stokes. La forma de la banda de fluorescencia es independiente de la longitud de onda de la excitación. Este comportamiento indica que independientemente del nivel electrónico vibracional producido en el proceso de excitación ($S_1, S_2, S_3 \dots$), la

emisión ocurre desde el nivel vibracional más bajo del estado excitado, S_1 (Figura 4). El rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ) puede ser muy alto, alcanzando valores de 1 para algunos BODIPYs en ciertos medios. Por tal razón, el núcleo de BODIPY se ha convertido en un motivo estructural para la obtención de una gran variedad de fluoróforos, materiales que se han investigado para la manipulación de sus propiedades ópticas, incluyendo principalmente el desplazamiento de sus emisiones a longitudes de onda cercanas al rojo y el incremento en sus rendimientos cuánticos.⁹ Entre las modificaciones que se han realizado para controlar las propiedades de fluorescencia de estos cromóforos están: la extensión del sistema π -conjugado con sustituyentes arilo y vinilo,¹⁰ la introducción de grupos electrodonadores y electroaceptores que ejerzan un efecto *push-pull*,¹¹ la sustitución de los átomos de flúor unidos al boro con alcoholes, fenoles o alquinos¹² e incluso la síntesis de análogos estructurales, como los aza-BODIPYs, cuya diferencia radica en tener un átomo de nitrógeno sp^2 reemplazando al carbono C_8 en el dipirrometano.¹³

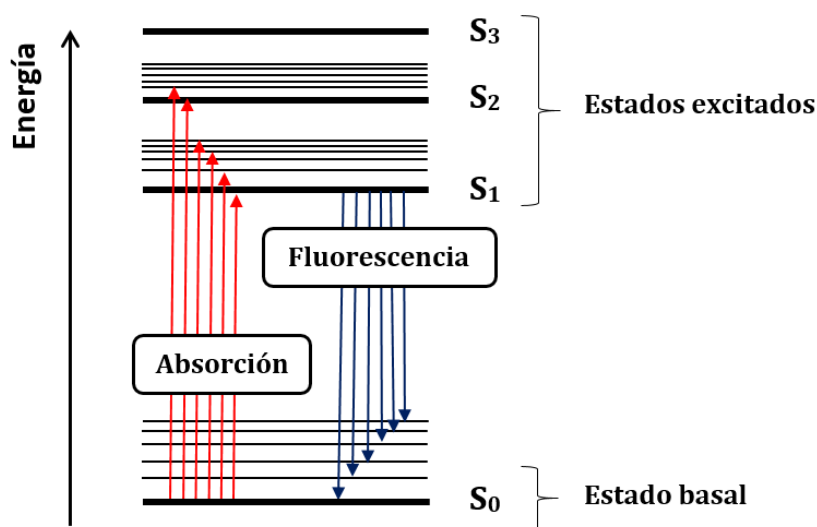


Figura 4. Diagrama de Perrin-Jablonski para las transiciones en absorción y fluorescencia.

2.3. Propiedades electroquímicas de los BODIPYs

Los análisis electroquímicos de los BODIPYs comúnmente se realizan en una celda de tres electrodos en disolventes orgánicos apróticos como diclorometano o acetonitrilo y sales de perclorato o hexafluorofosfato de tetrabutilamonio como electrolito soporte. Como electrodo de trabajo generalmente se utiliza platino o carbón vítreo, ya que éste último permite una mayor ventana electroquímica.

Aunque se han reportado numerosos estudios electroquímicos de estos compuestos en los que se muestra que los BODIPYs generalmente presentan dos procesos de oxidación y dos procesos de reducción, la mayor parte de éstos se enfoca únicamente al estudio de los procesos de oxidación y reducción, que se han atribuido a la formación del radical catión y radical anión, respectivamente. El segundo proceso redox generalmente se ha relacionado a la reacción para remover un electrón de un radical catión para formar un dicatión, o bien, a la reacción para donar un electrón al radical anión para producir un dianión. Los BODIPYs exhiben la característica que sus picos de reducción y oxidación consecutivos tienen una separación inusualmente mayor que la observada para hidrocarburos y heterocíclicos aromáticos. En los BODIPYs, la separación entre transferencias electrónicas secuenciales tanto en dirección anódica como catódica es de aproximadamente 1.0 V, en tanto que para la mayor parte de los hidrocarburos y heterociclos aromáticos es de 0.5 V.¹⁴ Los análisis computacionales han demostrado que factores electrónicos en el núcleo del BODIPY, como la posición y el tipo de sustituyentes, son los responsables de esta diferencia, más que efectos de solvatación y difusión.¹⁵

El comportamiento electroquímico de los BODIPYs muestra una alta dependencia con el tipo, número y posición (α , β o *meso*) de los sustituyentes sobre el anillo. Cuando el núcleo de BODIPY se encuentra completamente sustituido, se generan especies radical anión y radical catión estables.¹⁶ El reemplazo de los átomos de flúor por otros sustituyentes no modifica de manera importante la reversibilidad electroquímica de los procesos de oxidación y reducción.

2.3.1. Oxidación electroquímica de BODIPYs

Se ha demostrado, que potenciales redox correspondientes al par redox $BD^{•+}/BD$ dependen de las propiedades electrónicas de sus sustituyentes, por ejemplo, grupos arilo electroattractores en la posición *meso* provocan el desplazamiento de los potenciales de oxidación hacia valores más positivos, lo cual se ha atribuido a la desestabilización inductiva del radical catión a causa del efecto electrónico del sustituyente.¹⁷ Por otra parte, el incremento de la densidad electrónica en el esqueleto de BODIPY mediante la sustitución de grupos arilo en los carbonos del pirrol otorga mayor estabilidad al radical catión.¹⁸

Mediante la preparación de derivados de BODIPYs se ha podido establecer la influencia del entorno electrónico y el patrón de sustitución sobre la estabilidad de $BD^{•+}$. La ausencia de sustitución en las posiciones 2, 3, 5 y 6 del núcleo del BODIPY genera radicales catión altamente reactivos, que se manifiesta en picos de oxidación irreversibles observados mediante voltamperometría cíclica, indicando que dichas especies no son estables bajo las condiciones experimentales.¹⁹ Este comportamiento es similar al observado durante la oxidación de pirroles y tiofenos.¹⁶ La inestabilidad del radical catión está relacionada con procesos químicos homogéneos acoplados a la reacción de transferencia de carga, que conducen a la formación de subproductos a través de un mecanismo electroquímico más complejo.

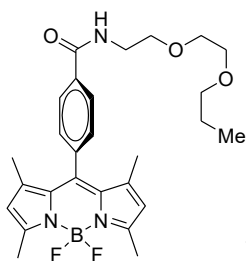
La reacción de transferencia electrónica correspondiente a la pérdida de un electrón del radical catión del BODIPY para generar el dicatión sólo se ha reportado en algunas ocasiones, siendo un proceso irreversible en la mayoría de los casos.^{15,20,21} La separación entre los picos de oxidación sucesivos de los BODIPYs oscila entre 0.49 a 1.3 V, por lo que se requiere una amplia ventana electroquímica para poder observar la segunda transferencia electrónica, o bien, la presencia de grupos electrodonadores en el esqueleto del BODIPY para que los potenciales de oxidación se desplacen a valores menores.

Además de las señales de oxidación correspondientes a la formación del radical catión y dicatión, en BODIPYs carentes de sustituyentes en las posiciones 2 y 6, o sólo en 5, se han reportado picos adicionales en la zona anódica, que se han atribuido a la presencia de dímeros, oligómeros y polímeros de BODIPY.¹⁶ En estos casos, la separación entre los picos de oxidación es de aproximadamente 0.2 V, la cual es menor a la reportada para el potencial de formación del dicatión, descartando el hecho que dichos procesos anódicos describan la pérdida sucesiva de electrones del mismo núcleo del BODIPY. En cambio, se ha sugerido que cada pico de oxidación posterior a la formación del radical catión corresponde a la pérdida de un electrón de una nueva unidad monomérica de BODIPY enlazado; de tal forma que el número de transferencias electrónicas consecutivas está relacionado con el número de monómeros que conforman la molécula.

El mecanismo de oxidación correspondiente al primer proceso de oxidación se ha estudiado por simulación digital de voltamperogramas experimentales,^{22,23} y se ha demostrado la presencia de una dimerización del radical catión, con constantes de velocidad bajas, cuyos valores oscilan entre 400 y 2000 M⁻¹s⁻¹. Así, se ha propuesto que el mecanismo de oxidación de estos compuestos se efectúa a través de la formación del radical catión, su dimerización, posterior desprotonación y oxidación del dímero correspondiente (Esquema 1)^{22,23}. La formación del dímero a partir de la condensación de dos radicales catión es también consistente con los voltamperogramas experimentales, ya que al abrir la ventana electroquímica a potenciales más positivos se observa un segundo pico de oxidación, correspondiente a la segunda oxidación del dímero (reacción v, esquema 1), cuya intensidad disminuye al incrementar la velocidad de barrido (Figura 5).

Esquema 1

- (i) $R - H_2 \rightarrow R - H_2^{\bullet+} + e^-$ $E_{1/2} = 1.11 \text{ V}$
- (ii) $R - H_2^{\bullet+} + R - H_2^{\bullet+} \rightarrow H_2R - RH_2^{2+}$ $k_{dim} = 400 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
- (iii) $H_2R - RH_2^{2+} \rightarrow HR - RH + 2H^+$ (rápida) $k > 10^4 \text{ s}^{-1}$
- (iv) $HR - RH \rightarrow HR - RH^{\bullet+} + e^-$ $E_{1/2} = 1.03 \text{ V}$
- (v) $HR - RH^{\bullet+} \rightarrow HR - RH^{2+} + e^-$ $E_{1/2} = 1.27 \text{ V}$



BOPEG1

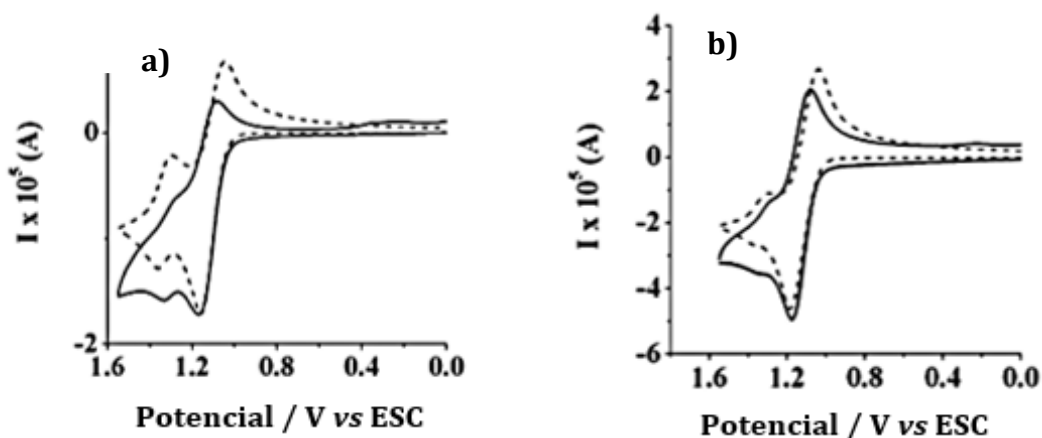


Figura 5. Voltamperogramas cíclicos experimentales (negro) y simulados utilizando el mecanismo del Esquema 1 (línea discontinua) de la oxidación de **BOPEG1**²³ 2.2 mM en medio TBAPF₆ 0.1 M/CH₂Cl₂ a) 0.1 Vs⁻¹ b) 1.0 Vs⁻¹.

2.3.2. Reducción electroquímica de BODIPYs

El efecto electrónico de los sustituyentes sobre los potenciales de reducción del par $BD/BD^{\bullet-}$ puede considerarse opuesto al observado para la oxidación electroquímica. Esto se ve claramente en el estudio de, Lakshmi y *col.* ²⁴ en donde se muestra que la adición de átomos de bromo como sustituyentes en el esqueleto del BODIPY resulta en un desplazamiento anódico del potencial de reducción, ya que el efecto electroatractor se vuelve dominante con el incremento en el número de bromos enlazados, provocando que el dipirrometano sea más fácil de reducir (Figura 6). Es importante mencionar, que el *meso*-anisil-BODIPY no bromado fue 0.5 V más difícil de reducir que el correspondiente compuesto hexabromado; y los potenciales de reducción mostraron una dependencia lineal con el número de bromos, con una pendiente de 80 mV/N° Br.

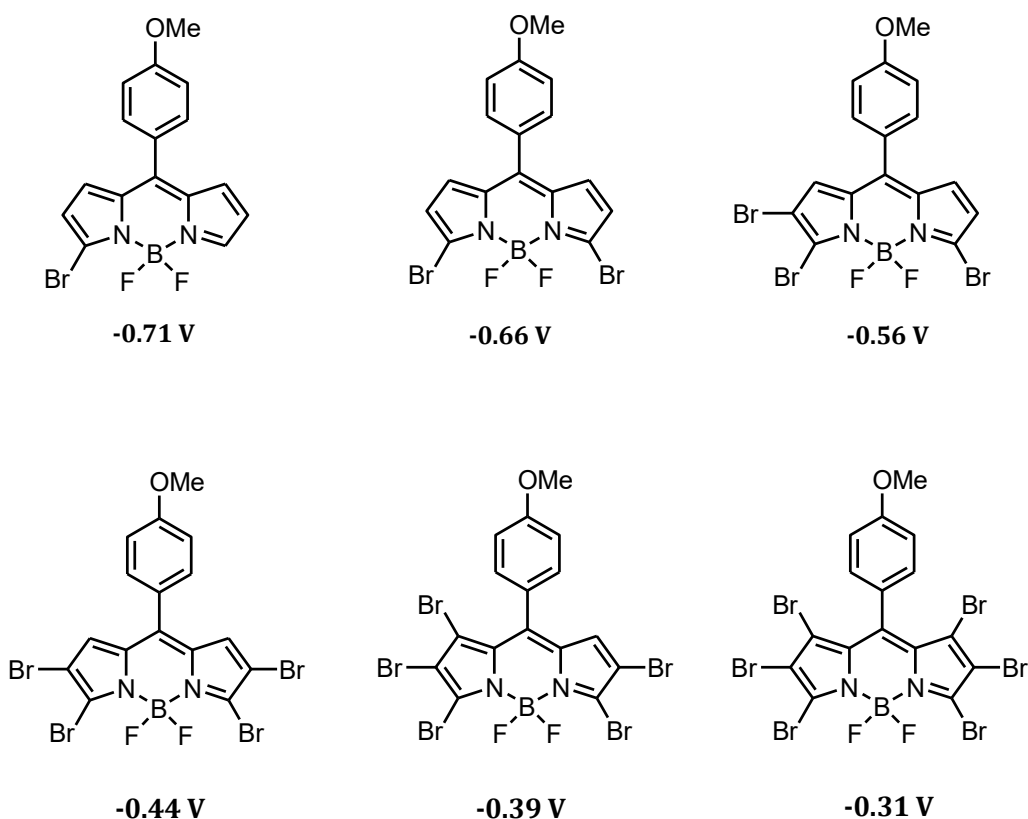


Figura 6. *meso*-(4-metoxifenil)-BODIPYs bromados y sus respectivos potenciales de reducción determinados en medio TBAP 0.1M/ CH_2Cl_2 .

La reversibilidad electroquímica del primer proceso de reducción depende también del patrón de sustitución del anillo de BODIPY, pero en este caso la ausencia de sustituyentes en los anillos pirrólicos prácticamente no afecta la reversibilidad del proceso; sin embargo, la ausencia de sustituyentes en la posición *meso* provoca mayor reactividad del radical anión, resultando en procesos de reducción irreversibles. Se ha observado que la presencia de grupos electroattractores y/o electrodonadores en la posición *meso* permite modificar la energética del proceso de reducción de los BODIPY, con muy poco efecto sobre el proceso de oxidación.²⁵

Bard y col.¹⁵ reportan intentos preliminares para la determinación del mecanismo correspondiente al primer proceso de reducción electroquímica de algunos BODIPYs mediante simulación digital. Sus resultados voltamperométricos ajustan un mecanismo de transferencia electrónica de un electrón, seguido de una descomposición unimolecular de $BD^{\bullet-}$ con una constante de velocidad de 2 s^{-1} . La comparación entre los voltamperogramas experimentales y simulados se muestra en la Figura 7. Sin embargo, la simulación no predice en su totalidad el comportamiento electroquímico experimental, ya que sugiere corrientes de pico anódico mayores a bajas velocidades de barrido, mientras que a altas velocidades la corriente simulada es menor.

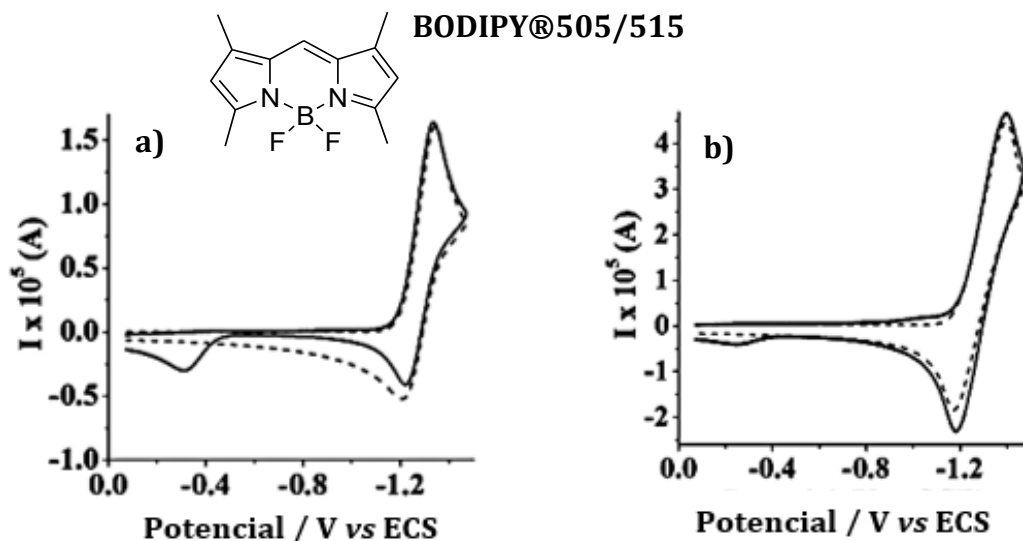


Figura 7. Voltamperogramas cíclicos experimentales (negro) y simulados (línea discontinua) de la reducción de **BODIPY@505/515**¹⁵ 2.4 mM en TBAPF₆ 0.1 M/ DCM a) 0.1 Vs⁻¹ b) 1.0 Vs⁻¹.

Pocos reportes existen en la literatura acerca del segundo proceso de reducción de los BODIPYs, el cual se ha asociado a la formación de un dianión. Para observar este proceso se necesita alcanzar potenciales muy negativos, debido a que la separación entre picos catódicos es de 0.84 a 1.25 V.^{15,20} Con excepción del 1,2,3,5,6,7-hexametil-8-ciano-BODIPY, que presenta un segundo proceso de reducción reversible, la segunda transferencia electrónica es prácticamente irreversible independientemente del patrón de sustitución del BODIPY. La irreversibilidad de este proceso, generalmente se ha atribuido a la alta basicidad de la especie dianiónica que puede dar lugar a reacciones de protonación.

2.4. Aplicaciones

Debido a la facilidad de modular las propiedades ópticas y electroquímicas de los BODIPYs a través de la introducción de sustituyentes periféricos con diferentes propiedades electrónicas y estéricas, los BODIPYs se han convertido en excelentes molécula base para una vasta cantidad de aplicaciones en áreas tales como: medicina, óptica, electrónica y quimioluminiscencia electrogenerada.²⁶

2.4.1. Aplicaciones en biología y medicina

En el área médica, las propiedades luminiscentes de los BODIPYs han tenido un gran impacto en la terapia fotodinámica, un método emergente de tratamiento de cáncer y otras enfermedades neoplásicas. Este procedimiento clínico consiste en el uso de un fotosensibilizador que en contacto con luz y oxígeno expresa un efecto citotóxico sobre las células de la región donde esos tres componentes se encuentren juntos. Los BODIPYs halogenados cuentan con propiedades electrónicas favorables para ser considerados como fármacos fotosensibilizadores²⁷ Otros derivados de BODIPY se han propuesto para utilizarse simultáneamente como marcadores biológicos y fármacos anticancerígenos, para lo cual, una vez dentro de la célula, la molécula emite fluorescencia que permite el

diagnóstico de un posible tumor y después de activarse fotoquímicamente, ejerce la actividad terapéutica.²⁸

2.4.2. Aplicaciones ópticas y electrónicas

Entre las primeras aplicaciones propuestas para los BODIPYs se encuentra el desarrollo de láseres. Dado que con el cambio de los sustituyentes se puede acceder a diferentes propiedades electrónicas, se ha logrado obtener emisiones láseres ajustables mediante modificaciones en el tipo, número, y posición de los sustituyentes.²⁹

Los BODIPYs también han sido de gran interés en procesos de transferencia electrónica fotoinducida para el desarrollo de celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC, por sus siglas en inglés). Una celda tipo DSSC requiere de un sensibilizador orgánico, que al absorber la luz permite la transferencia de carga a través de un sistema donador-fotosensibilizador-aceptor hasta un semiconductor, como TiO_2 , que permite la generación de corriente eléctrica y su posterior transferencia a través de un arreglo de electrodos (Figura 8). Para esta aplicación se aprovecha de las propiedades electrónicas de fluoróforos como los BODIPYs, que son fotoquímicamente estables, tienen intensa absorción en el espectro UV-visible, además de alta fluorescencia y rendimientos cuánticos.³⁰

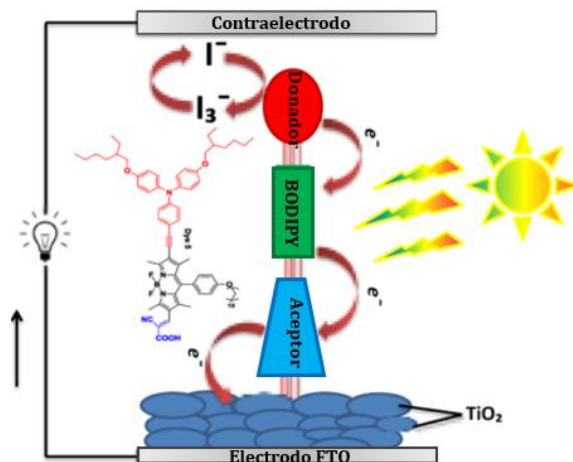


Figura 8. Arreglo de una celda DSSC utilizando BODIPY como fotosensibilizador³⁰.

Otra aplicación que se ha propuesto para los BODIPYs en el ámbito energético es su utilización dentro de baterías de flujo redox (RFB, por sus siglas en inglés). Estos dispositivos de almacenamiento de carga requieren de compuestos cuyas reacciones de reducción y oxidación ocurran en dos disoluciones separadas a través de una membrana que permite el flujo de electrones del ánodo hacia el cátodo.³¹ Aquí, la reversibilidad de los procesos de oxidación y reducción de los BODIPYs completamente sustituidos, los perfila como buenos candidatos para su utilización en baterías orgánicas.³²

2.4.3. Sensores químicos

El reconocimiento de algunos analitos por medio de la modulación de las propiedades fluorescentes de BODIPYs también ha sido una aplicación que ha ido ganando interés recientemente. Para que el uso de estos compuestos como sensores químicos sea viable, el BODIPY necesita estar sustituido con grupos que reconozcan específica o selectivamente a ciertos iones y moléculas. La ventaja que ofrecen los BODIPYs en este ámbito, es que una vez que existe una interacción química con el analito, es posible monitorear los cambios en la absorción, fluorescencia o propiedades electroquímicas consecuencia de alteraciones en las propiedades electrónicas (Figura 9).⁵ Debido a la versatilidad estructural de estos compuestos, se han reportado BODIPYs sensibles a aniones fluoruro, acetato y cianuro, así como también para la detección de ciertos aminoácidos en plasma sanguíneo,^{33,34} y como sensores de pH³⁵ y viscosidad.³⁶

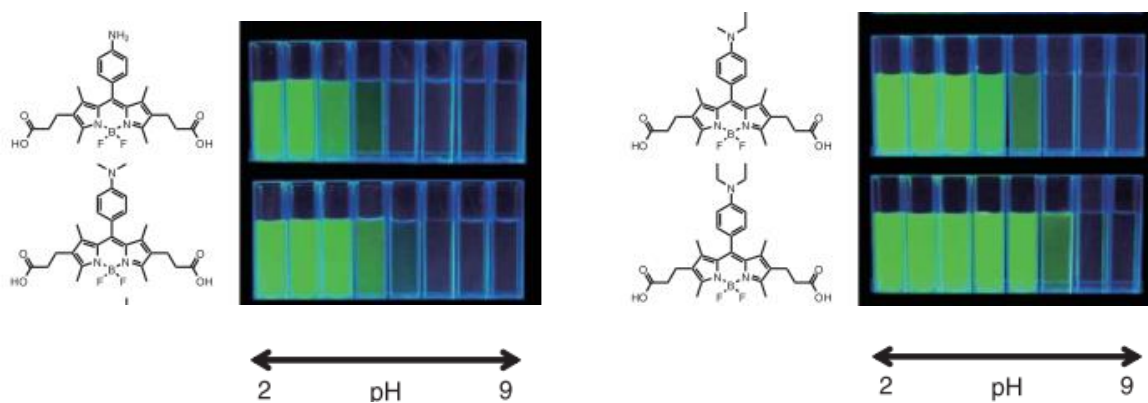


Figura 9. Funcionamiento de algunos BODIPYs como sensores fluorescentes de pH.³⁵

2.4.4. Electroquimioluminiscencia

La quimioluminiscencia electrogenerada es un fenómeno químico en el que la luz se produce a partir de la reacción química entre especies radical anión y radical catión generadas electroquímicamente. El proceso de electroluminiscencia consiste en aplicar saltos de potencial, alternando rápidamente entre los potenciales de reducción y oxidación del compuesto para producir los iones radicales *in situ* sobre la superficie del electrodo. Estas especies radicales forman una molécula en estado excitado mediante una reacción de transferencia electrónica altamente energética, conocida como aniquilación, que produce la emisión de fotones al regresar a su estado basal, como se esquematiza en la Figura 10.^{37,38} Los BODIPYs están entre los compuestos más estudiados para este fin, ya que como se mencionó previamente, es posible modular, a través del patrón de sustitución, la producción de radicales anión y catión estables.¹⁶ Los sistemas electroquimioluminiscentes han sido empleados predominantemente en la identificación y cuantificación de diversos analitos, entre ellos, aminoácidos, fármacos y diversos agentes biológicos, siendo que estos compuestos poseen la característica que al reaccionar con el agente luminóforo modifican la intensidad de su emisión.^{38,39}

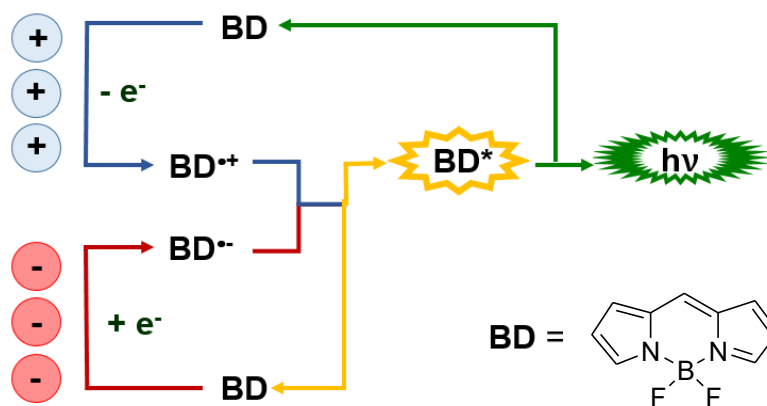


Figura 10. Mecanismo de electroquimioluminiscencia para BODIPYs con radicales estables.

3. JUSTIFICACIÓN

Debido a que la mayoría de las aplicaciones de los BODIPYs involucra procesos rédox para su funcionamiento, el estudio de los mecanismos de electrodo de estos compuestos se vuelve ineludible, ya que hace factible tener un mejor entendimiento de los parámetros estructurales y condiciones experimentales que afectan la reactividad de las diferentes especies rédox.

Para investigar los procesos de transferencia electrónica de los BODIPYs de interés y estudiar la reactividad de las diferentes especies electrogeneradas las técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y electrólisis a potencial controlado son excelentes herramientas. En la identificación del tipo de reacciones acopladas a la transferencia de carga, la simulación digital de los voltamperogramas cíclicos es una técnica de análisis de gran utilidad, ya que adicionalmente se pueden también determinar las constantes termodinámicas y cinéticas asociadas. En cuanto a la identidad de las diferentes especies rédox, la espectroscopia de absorción es una de las técnicas de elección, y dado que generalmente las especies electrogeneradas son especies con tiempos de vida corto, el acoplamiento de ambas técnicas, espectroscópicas y electroquímicas es fundamental para la correcta caracterización de las especies generadas durante los procesos de oxidación y reducción de los BODIPYs.

4. OBJETIVOS

El objetivo principal de este proyecto de investigación es profundizar en el entendimiento de las propiedades ópticas y mecanismos electroquímicos en la superficie del electrodo de una serie de BODIPYs *meso*-sustituidos en medio aprótico de acetonitrilo (Figura 11).

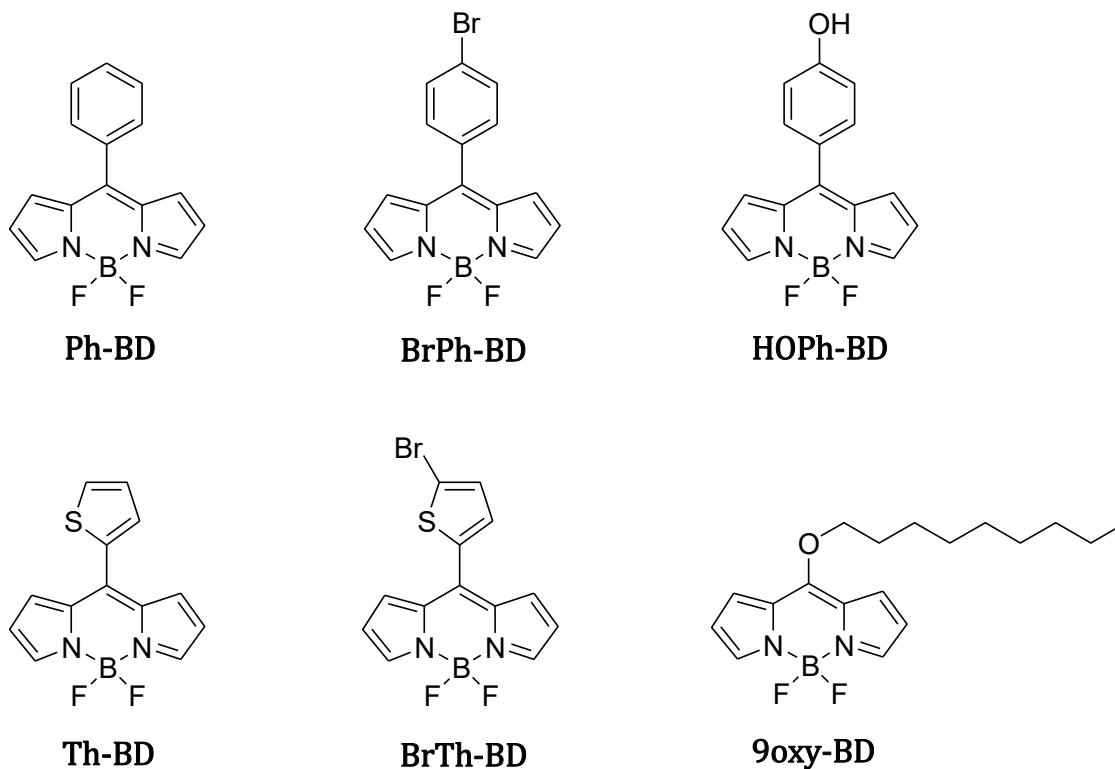


Figura 11. Estructura de los BODIPYs *meso*-sustituidos estudiados.

Para cumplir de manera satisfactoria con el objetivo general, se propusieron los siguientes objetivos específicos:

- Identificar los procesos de oxidación y reducción de los BODIPYs *meso*-sustituidos mediante voltamperometría cíclica en medio aprótico.

- b) Investigar los mecanismos de electrodo de los compuestos de interés con la ayuda de técnicas adicionales, como electrólisis a potencial controlado y simulación digital de los voltamperogramas experimentales.

- c) Describir mediante experimentos de espectroelectroquímica UV-visible las propiedades ópticas de absorción y emisión de las especies radical catión y radical anión generadas durante los procesos de oxidación y reducción de los BODIPYs de interés.

- d) Determinar mediante espectroscopia de absorción UV-visible y fluorescencia las propiedades fotofísicas de los compuestos de estudio y evaluar si existe una dependencia con la estructura del sustituyente en la posición *meso*.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1. Reactivos y disolventes

Los BODIPYs **Ph-BD**, **BrPh-BD**, **HOPh-BD**, **Th-BD** y **BrTh-BD** (Figura 11) fueron sintetizados y purificados por Elba Xochitiotzi Flores bajo la tutoría del Dr. Norberto Farfán García⁴⁰ adscrito a la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. El compuesto **9oxy-BD** fue proporcionado por el Dr. Eduardo Peña del departamento de Química de la Universidad de Guanajuato.

Para los experimentos electroquímicos se utilizó como disolvente acetonitrilo anhidro (MeCN 99.8%, Sigma Aldrich) y como electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆ ≥ 99.0%, grado electroquímico, Fluka). Se usó alúmina (Gamma Micropolish, 0.05 μm, Buehler) para pulir el electrodo de trabajo y ferroceno (Fc, 98%, Sigma Aldrich) como referencia de potencial y para la determinación del número de electrones. En la caracterización espectrofotométrica se usó como disolvente acetonitrilo grado espectrofotométrico (> 99.5%, Sigma Aldrich). Se empleó nitrógeno de ultra alta pureza (99.999%, Infra) para mantener las disoluciones con atmósfera libre de oxígeno.

5.2. Materiales y equipos

Los experimentos de voltamperometría cíclica y electrólisis a potencial controlado se efectuaron con un potenciostato Autolab PGSTAT302 y el software GPES 4.9.007. Para controlar la temperatura de la celda se utilizó un baño recirculador con control de temperatura marca Thermo Scientific modelo NESLAB RTE 7.

La simulación digital de los voltamperogramas experimentales se realizó con el software de simulación electroquímica DigiElch 4.F.

Para los experimentos de espectroelectroquímica se utilizó un potenciostato BASi-Epsilon acoplado a un espectrofotómetro UV-visible Agilent modelo 8453, que se utilizó también para la obtención de los espectros de absorción de los compuestos estudiados.

Los espectros de emisión y excitación de fluorescencia se realizaron en un fluorímetro Varian modelo Cary Eclipse en una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm.

5.3. Caracterización electroquímica

5.3.1. Voltamperometría cíclica

Los análisis voltamperométricos se llevaron a cabo empleando una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos y diseñada para mantener las posiciones de los electrodos fijas (Figura 12). Como electrodo de trabajo se usó un disco de carbón vítreo BASi (área nominal de 0.07 cm² y área determinada experimentalmente de 0.0679 cm²). En algunos experimentos se utilizó también un microelectrodo de fibra de carbono BASi (diámetro nominal de 11 ± 2 μm y radio determinado experimentalmente de 4.80 μm), un alambre de platino como electrodo auxiliar y como referencia, un electrodo de Ag|AgNO₃ 0.01 M, TBAPF₆ 0.1 M, MeCN. El medio electrolítico utilizado para todos los análisis consistió de una disolución 0.1 M de TBAPF₆ en MeCN. Todos los experimentos se realizaron a 25° C, bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Para eliminar el oxígeno disuelto, todas las disoluciones se burbujearon con N₂ de alta pureza durante aproximadamente 20 min, y durante el registro de los voltamperogramas se mantuvo una presión positiva de N₂ sobre la disolución. Previo a cada determinación, el electrodo de trabajo se pulió con pasta de alúmina de 0.05 μm, hasta obtener una superficie de espejo. La alúmina se eliminó con agua destilada y posteriormente el electrodo se secó con acetona. El analito se trabajó en concentraciones entre 1.0 mM y 4.0 mM. Todos los voltamperogramas se realizaron sin compensación electrónica de la caída óhmica.

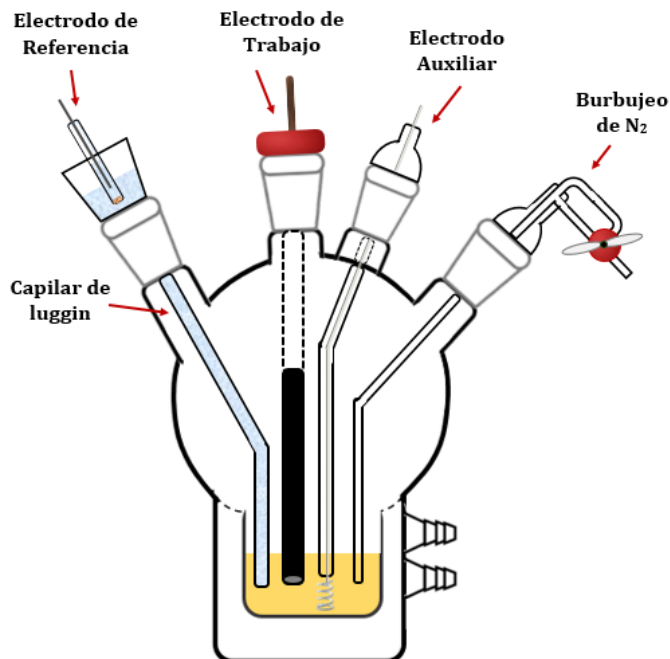


Figura 12. Esquema de la celda electroquímica utilizada en voltamperometría cíclica.

5.3.2. Calibración del área del electrodo y determinación de la resistencia no compensada

Para la determinación de la resistencia no compensada y calibración del área efectiva del electrodo se utilizó ferroceno, ya que es sabido que su oxidación presenta un comportamiento reversible ideal correspondiente a la transferencia de un electrón, y sus propiedades electroquímicas, como coeficiente de difusión, D , y constante de rapidez heterogénea, k_s , han sido determinadas en medios no acuosos de forma muy precisa.^{41,42}

Para tal propósito se prepararon disoluciones de ferroceno de concentraciones 1.0, 4.0 y 6.0 mM y se registraron voltamperogramas cíclicos a velocidades de barrido de 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 Vs^{-1} . Todos los voltamperogramas cíclicos se realizaron en el medio de trabajo (TBAPF_6 0.1 M/ MeCN a 25°C). Los experimentos se llevaron a cabo sin compensación electrónica de la caída óhmica. Para eliminar la contribución debida a la corriente capacitiva, se registraron también voltamperogramas del medio electrolítico sin analito, los cuales se restaron a los voltamperogramas conteniendo analito. Con estas

tres series de experimentos se llevó a cabo un análisis por simulación digital. Para la simulación se fijó la constante heterogénea del ferroceno $k_s = 1 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ y el coeficiente de transferencia electrónica $\alpha = 0.5$, de acuerdo a los valores descritos en la literatura para este medio electrolítico.⁴³ Como primera aproximación, se utilizó el área del electrodo de trabajo, A , dada por el fabricante y se buscó el valor de resistencia que mejor ajustaba la separación de los potenciales anódico y catódico de los voltamperogramas experimentales obtenidos a diferentes concentraciones y velocidades de barrido. La intensidad de corriente se ajustó variando únicamente el coeficiente de difusión, D , que en comparación con el coeficiente de difusión reportado en la literatura permitió corregir el área electroactiva del electrodo de trabajo por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{A_{\text{experimental}}}{A_{\text{teórico}}} = \left(\frac{D_{\text{teórico}}}{D_{\text{experimental}}} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Una vez determinado el valor del área efectiva del electrodo (0.0679 cm^2) y utilizando el coeficiente de difusión reportado del ferroceno ($2.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) se volvió a ajustar la resistencia no compensada, obteniendo un valor de 160Ω . La Figura 13 ilustra el efecto del cambio de la resistencia en los voltamperogramas cíclicos.

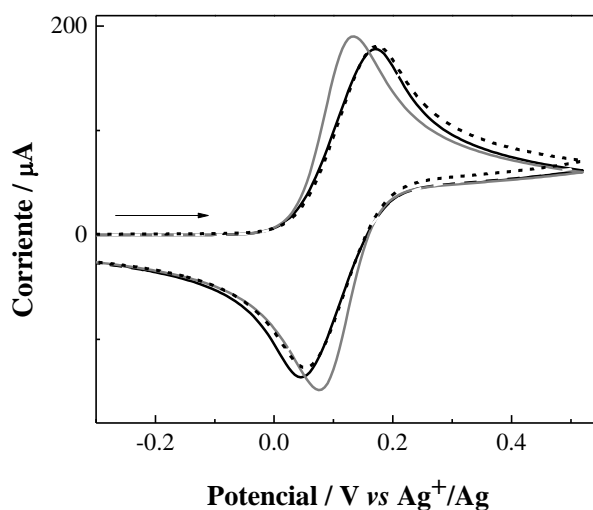


Figura 13. Voltamperogramas simulados de ferroceno 4.25 mM con resistencia no compensada en 0Ω (gris), 160Ω (negro) y experimental (línea discontinua) a 0.1 Vs^{-1} .

5.3.3. Estudio voltamperométrico de los BODIPYs

Para el estudio exploratorio inicial, se prepararon disoluciones aproximadamente 1.0 mM de BODIPY en el medio electrolítico, registrando los voltamperogramas a 0.1 Vs^{-1} . Para este análisis se registraron barridos de potencial en ambas direcciones, positiva y negativa, trabajando en toda la ventana de potencial disponible para este medio. Para identificar adecuadamente los diferentes procesos, se estudiaron diferentes potenciales de inversión.

Para el estudio de los mecanismos de reacción por simulación digital se registraron voltamperogramas cíclicos para tres concentraciones diferentes de BODIPY (1.0, 2.0 y 4.0 mM) y velocidades de 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 Vs^{-1} . Todos los voltamperogramas se corrigieron restándoles el voltamperograma cíclico del medio electrolítico realizado bajo las mismas condiciones experimentales.⁴⁴

En los experimentos en donde se realizó adición de agua se prepararon 5 mL de disolución de BODIPY 1.0 mM en medio electrolítico TBAPF₆ 0.1 M /MeCN y se adicionaron volúmenes constantes de 9 μL de agua destilada para incrementar la concentración de H₂O de 0 a 1.0 M, en incrementos constantes de 0.1 M. Se registraron los voltamperogramas cíclicos en dirección catódica en medio libre de agua y posterior a cada adición, con una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} .

5.3.4. Determinación del número de electrones

5.3.4.1. Electrólisis a potencial controlado

Para la electrólisis a potencial controlado se utilizó una celda electroquímica dividida, con arreglo de tres electrodos, en la que el contraelectrodo se encuentra en un compartimiento separado de los demás electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó una tela de carbón poroso, como electrodo auxiliar un alambre de platino y un electrodo de referencia de Ag|AgNO₃ 0.01 M (Figura 14). El electrodo de referencia consistió de un

alambre de Ag sumergido en una disolución 0.01 M de AgNO_3 en TBAPF_6 0.1M en acetonitrilo, separado del resto de la disolución por una punta vycor (BASi).

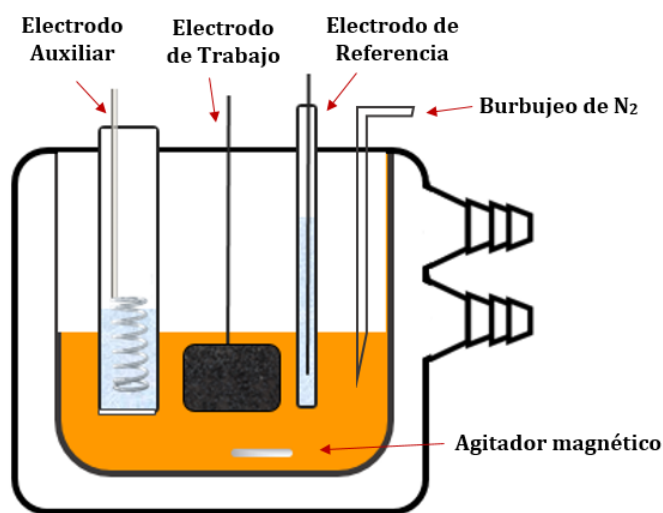


Figura 14. Esquema de la celda electroquímica utilizada para los experimentos electrólisis a potencial controlado.

Para la determinación del número de electrones intercambiados por la técnica de electrólisis a potencial controlado se utilizaron disoluciones 0.5 mM de BODIPY en el mismo medio electrolítico empleado para la voltamperometría cíclica. Previo a la electrólisis, las disoluciones se burbujearon con N_2 durante aproximadamente 20 min. Con el propósito de monitorear la reactividad de las especies formadas durante la electrólisis, se registraron voltamperogramas cíclicos de la disolución antes y después de la electrólisis. Los voltamperogramas antes de la electrólisis se registraron en dirección catódica abarcando el primer proceso de reducción y al final de la electrólisis, se utilizó la misma ventana de potencial, pero iniciando el barrido en dirección anódica.

Para la electrólisis se aplicó un potencial aproximadamente 120 mV después del potencial del pico, y se mantuvo constante en este valor hasta la completa transformación del analito. El fin de la electrólisis se detecta cuando la carga se mantiene constante con el tiempo; en la mayoría de los casos la electrólisis se completó entre 2000 y 3600 s. La carga (Q) total obtenida experimentalmente se relacionó con el número de

electrones transferidos (n) mediante la Ley de Faraday, $Q = nFN_0$, donde F es la constante de Faraday y N_0 el número de moles de analito electrolizado.⁴⁵ Los experimentos de electrólisis se realizaron bajo agitación magnética y burbujeo de nitrógeno, ya que esto favorece el transporte de materia a la superficie del electrodo.

5.3.4.2. Determinación del número de electrones mediante un microelectrodo

Debido a la dificultad para establecer el número de electrones correspondiente a la primera reducción de algunos de los BODIPYs, se utilizó un método alternativo, similar al descrito por Baranski y col.⁴⁶

El método se basa en la comparación de las corrientes obtenidas en los voltamperogramas de una disolución de concentración conocida del analito, utilizando dos diferentes electrodos de trabajo: un microelectrodo (4.78 μm de radio) y un electrodo convencional (0.0679 cm^2) en la misma disolución. Para la determinación se utiliza un estándar cuyo número de electrones es previamente conocido, por ejemplo, ferroceno, el cual también se analiza con ambos electrodos.

Se utilizaron la ecuación de Randles-Sevcik que describe la corriente registrada con el electrodo convencional, asumiendo que los sistemas de interés son reversibles y la ecuación de estado estacionario para la corriente del microelectrodo, ecuaciones 2 y 3, respectivamente.

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} v^{1/2} C \quad (2)$$

$$i_{ss} = 4rnFDC \quad (3)$$

Donde n es el número de electrones intercambiados en el proceso de transferencia electrónica, F es la constante de Faraday (96485.33 Cmol^{-1}), D es el coeficiente de difusión [cm^2s^{-1}], C es la concentración de la especie electroactiva [molcm^{-3}], r y A son respectivamente el radio del microelectrodo [cm] y el área superficial del electrodo convencional [cm^2], y v la velocidad de barrido [Vs^{-1}] aplicada durante los experimentos de voltamperometría cíclica.

A partir de la ecuación 3, se obtiene la relación de corrientes de estado estacionario para los experimentos con el analito, en nuestro caso BODIPY y con el estándar de ferroceno (4), donde los subíndices *Fc* y *BD* hacen referencia al ferroceno y al BODIPY en cuestión.

$$\frac{i_{ss,BD}}{i_{ss,Fc}} = \frac{n_{BD}C_{BD}D_{BD}}{n_{Fc}C_{Fc}D_{Fc}} \quad (4)$$

Para el electrodo convencional, se registraron voltamperogramas cíclicos abarcando únicamente el primer pico de reducción; y con las corrientes obtenidas a las distintas velocidades de barrido, se realizaron regresiones lineales de *i*_o vs *v*^{1/2}, donde de acuerdo a la ecuación 2, la pendiente *m* es igual a 2.69×10⁵*n*^{3/2} *AD*^{1/2}*C*. La relación de las pendientes para series con una concentración conocida de ferroceno y BODIPY está descrita por la ecuación (5):

$$\frac{m_{BD}}{m_{Fc}} = \frac{n_{BD}^{3/2}D_{BD}^{1/2}C_{BD}}{n_{Fc}^{3/2}D_{Fc}^{1/2}C_{Fc}} \quad (5)$$

Despejando el cociente de los coeficientes de difusión *D*_{BD}/*D*_{Fc} de la ecuación 4 y sustituyéndolo directamente en 5, se llega a la expresión 6; con la que, conociendo el número de electrones correspondientes al proceso rédox del compuesto de referencia, en este caso a la oxidación del ferroceno, puede estimarse el número de electrones intercambiados durante la reducción de los BODIPYs

$$\frac{n_{BD}}{n_{Fc}} = \sqrt{\frac{m_{BD}^2 C_{Fc} i_{ss,Fc}}{m_{Fc}^2 C_{BD} i_{ss,BD}}} \quad (6)$$

5.4. Caracterización espectrofotométrica

5.4.1. Espectroscopia UV-Visible

Los espectros de absorción de los BODIPYs *meso*-sustituídos se registraron a temperatura ambiente en una celda de cuarzo con longitud de paso óptico (l) de 1 cm, en el intervalo de longitud de onda de 220 a 1100 nm. Se prepararon siete disoluciones de cada BODIPY con concentraciones entre 4×10^{-6} y 2×10^{-5} M a partir de un stock de aproximadamente 1 mM, de tal manera que las absorbancias se mantuvieran en valores entre 0.1 y 1. Se obtuvieron los espectros de absorción UV-visible para cada disolución y se midió la absorbancia de cada compuesto en su longitud de onda de máxima intensidad. De acuerdo con la Ley de Lambert-Beer, ecuación 7, se construyeron gráficas de absorbancia (A) en función de la concentración para determinación del coeficiente de absorptividad molar (ϵ).⁴⁷

$$A = \epsilon l C \quad (7)$$

5.4.2. Espectroscopia de fluorescencia

Para estos análisis se prepararon disoluciones de analito cuya absorbancia en la longitud de máxima absorción fuera menor a 0.1, que corresponde a concentraciones de BODIPY cercanas a 1 μ M preparadas a partir de disoluciones stock aproximadamente 1.0 mM. Los espectros de emisión de fluorescencia se adquirieron en una celda de cuarzo a temperatura ambiente en un intervalo de 500 a 900 nm, con un haz de fotones correspondiente a la longitud de onda de máxima absorción de cada compuesto, determinada previamente por espectroscopia UV-Visible. Por otra parte, los espectros de excitación se registraron de 300 a 600 nm y excitando en la longitud de onda de máxima emisión de cada compuesto.

5.4.3. Espectroelectroquímica

Para los experimentos de espectroelectroquímica se utilizó una celda de cuarzo con paso óptico de 0.1 cm y un arreglo de tres electrodos, marca BASi. Como electrodo de trabajo se utilizó una malla de platino ópticamente transparente de 0.6 cm × 0.6 cm, un alambre de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de Ag|AgNO₃ 0.01 M, TBAPF₆ 0.1 M, MeCN como referencia (Figura 15).

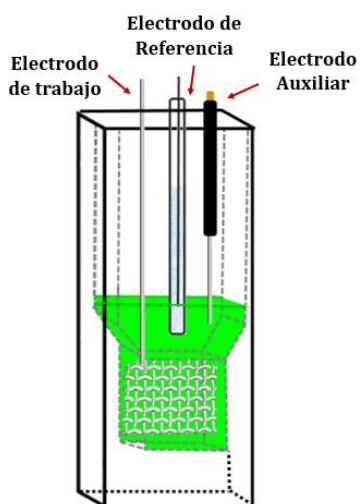


Figura 15. Esquema de la celda utilizada para experimentos de espectroelectroquímica.

Los experimentos de espectroelectroquímica se llevaron a cabo a temperatura ambiente empleando el mismo sistema electrolítico de TBAPF₆ 0.1 M en MeCN. Para cada BODIPY se preparó una disolución stock 1.0 mM, de las que se partió para hacer diluciones y obtener una concentración final aproximada de 0.20 mM. El potencial del electrodo de trabajo se fijó al valor correspondiente a la formación del radical catión o radical anión del BODIPY y se efectuó una electrólisis a potencial controlado, mientras que simultáneamente se registraron espectros de absorción cada 2 segundos durante el tiempo que se realiza la electrólisis, aproximadamente 2 minutos.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1. Caracterización electroquímica

6.1.1. Caracterización voltamperométrica

Se estudió el comportamiento voltamperométrico para todos los BODIPYs *meso*-sustituidos en medio de TBAPF₆ 0.1 M/MeCN a 25° C bajo atmósfera inerte de nitrógeno. En la Figura 16 en donde se muestran ejemplos representativos del comportamiento de **Ph-BD**, **BrPh-BD**, **Th-BD** y **BrTh-BD**, se puede observar que durante el barrido en dirección anódica, todos los BODIPYs mostraron una serie de ondas de oxidación irreversibles. Los potenciales de oxidación correspondientes a cada uno de los BODIPYs se reportan en la Tabla 1. Comparando la intensidad de corriente del primer proceso de oxidación de aproximadamente 100 μ A, que se ha atribuido a la formación del radical catión, reacción 8, con la corriente del primer pico de reducción, cercana a 30 μ A (*vide infra*, Figura 20), es evidente que la corriente anódica no corresponde a la transferencia de un electrón. **9oxy-BD** presenta un comportamiento similar, en el sentido de que se observan múltiples procesos de oxidación irreversibles (Figura 17); sin embargo, en este compuesto la intensidad de corriente del primer pico de oxidación, es aproximadamente igual a la corriente del primer proceso de reducción.

Bard y colaboradores¹⁶ han reportado que la oxidación electroquímica de BODIPYs carentes de sustituyentes, particularmente en las posiciones 2-, 3-, 5- ó 6-, conduce a la inestabilidad del radical catión, favoreciendo reacciones de acoplamiento que dan lugar a procesos de dimerización y polimerización. Estudiando la oxidación de dímeros, trímeros y polímeros obtenidos mediante síntesis química, ellos pudieron demostrar que la presencia de múltiples procesos anódicos secuenciales está relacionada con la formación de dímeros u oligómeros; en donde cada onda de oxidación corresponde a la pérdida de un electrón por cada anillo de BODIPY en la estructura. De esta manera, se observan dos picos para un dímero, tres para un trímero y así sucesivamente; en donde la separación entre cada uno de los procesos de oxidación aumenta progresivamente

debido al aumento en la energía necesaria para sustraer electrones adicionales del compuesto.¹⁴

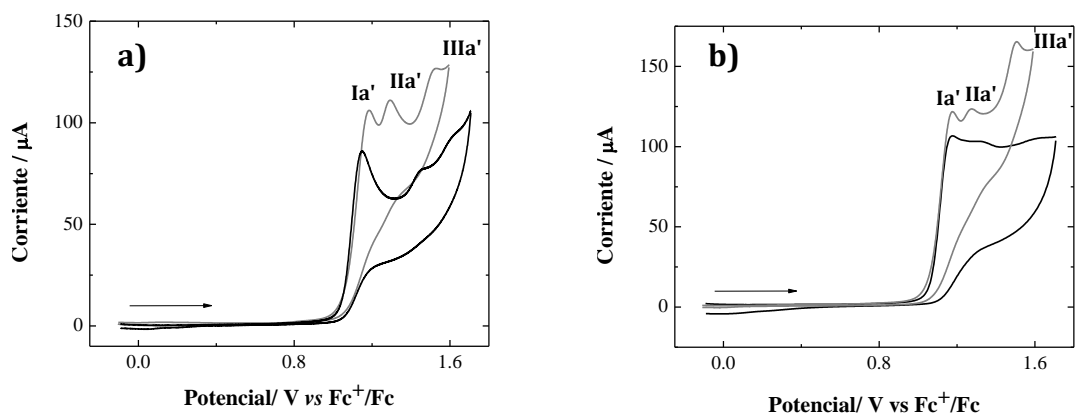


Figura 16. Voltamperogramas cíclicos en sentido anódico de a) **Ph-BD** (negro) 1.09 mM, **BrPh-BD** (gris) 0.93 mM; b) **Th-BD** (negro) 1.00 mM, **BrTh-BD** (gris) 0.95 mM en medio TBAPF₆ 0.1 M/MeCN a 25 °C. Velocidad de barrido: 0.1 Vs⁻¹.

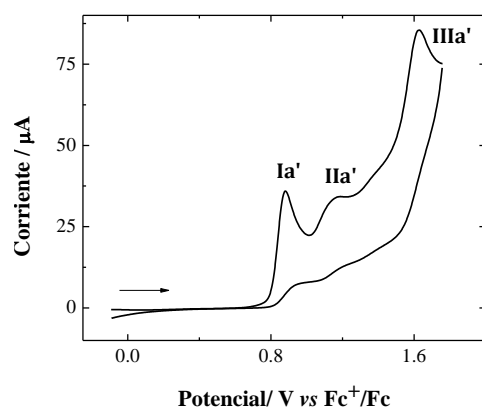


Figura 17. Voltamperogramas cíclicos en sentido anódico **9oxy-BD** 1.06 mM en medio TBAPF₆ 0.1 M/MeCN a 25 °C. Velocidad de barrido: 0.1 Vs⁻¹.

De acuerdo con esto, se puede proponer que el comportamiento anódico observado para los compuestos **Ph-BD**, **BrPh-BD**, **Th-BD**, **BrTh-BD** y **9oxy-BD** está relacionado a la formación de un radical catión BD^{•+}, reacción 8, seguida de procesos de acoplamiento oxidativo en la superficie del electrodo, que dan lugar a la formación de dímeros u

oligómeros. Con base en el mecanismo de acoplamiento oxidativo de BODIPYs que se presentó en la sección 2.3.1 (Esquema 1), la mayor intensidad de corriente del primer proceso de oxidación puede explicarse debido a que generalmente la primera oxidación del dímero, trímero u oligómero ocurre a un potencial igual o ligeramente menor que el correspondiente a la formación del radical catión, reacción 8. Se descarta la formación de una especie dicatiónica BD^{2+} a partir de la oxidación de $BD^{\bullet+}$, reacción 9, debido a que los procesos anódicos secuenciales de los BODIPYs generalmente presentan separaciones en sus potenciales de aproximadamente 1 V, y como se observa en la Tabla 1, las diferencias de potencial obtenidas experimentalmente oscilan entre 0.1 y 0.3 V, que concuerdan con los valores reportados para la oxidación de dímeros y trímeros de BODIPY.



Tabla 1. Potenciales de pico anódico de los BODIPYs *meso*-sustituidos^a.

	[BD]/ mM	$E_{(Ia)}/ V$	$E_{(IIa)}/ V$	$E_{(IIIa)}/ V$	$\Delta E (E_{(IIa)}-E_{(Ia)})/ V$
Ph-BD	1.09	1.157	1.456	1.619	0.299
BrPh-BD	0.93	1.174	1.305	1.509	0.131
HOPh-BD	1.07	1.064	-	-	-
Th-BD	1.00	1.172	1.322	1.602	0.150
BrTh-BD	0.95	1.172	1.273	1.499	0.101
9oxy-BD	1.06	0.882	1.168	1.640	0.286

^aObtenidos a partir de los voltamperogramas cíclicos registrados a 0.1 V/s en TBAPF₆ 0.1 M/MeCN a 25°C. Los potenciales se reportan vs Fc⁺/Fc.

A diferencia de los demás BODIPYs, **HOPh-BD** presentó un sólo pico de oxidación ancho e irreversible (Figura 18). La forma del voltamperograma sugiere que este proceso está asociado a oxidación del -OH fenólico en la posición *meso*. En general, los fenoles en disolventes orgánicos apróticos, como MeCN, se oxidan mediante un proceso de pérdida

de $2 e^-$ y $1 H^+$ por un mecanismo ECE, que involucra dos transferencias electrónicas y una transferencia de protón, para generar un catión fenoxonio (Figura 19)⁴⁸, que a su vez puede reaccionar con cualquier entidad nucleofílica presente en el medio, generalmente con las cantidades traza de agua que están presentes en los disolventes anhidros. Aunque este mecanismo comprende la oxidación del compuesto por dos electrones, sólo se observa un pico anódico, debido a que la segunda transferencia electrónica se lleva a cabo a potenciales menores que la primera transferencia. Si se compara la intensidad de corriente del pico de oxidación, con la corriente del primer proceso de reducción, se puede notar, que es aproximadamente el doble.

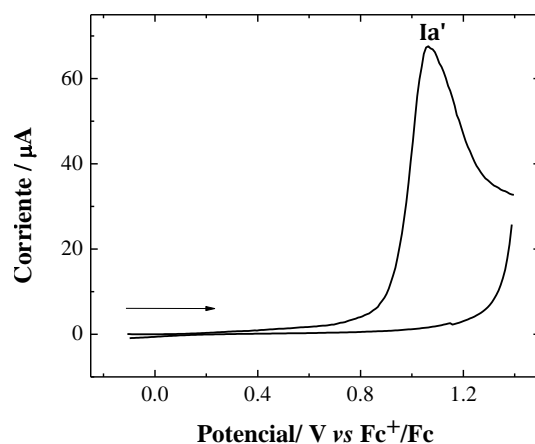


Figura 18. Voltamperograma cíclico en sentido anódico para **HOPh-BD** 0.95 mM en medio TBAPF₆ 0.1 M/CH₃CN a 25 °C. Velocidad de barrido: 0.1 Vs⁻¹.

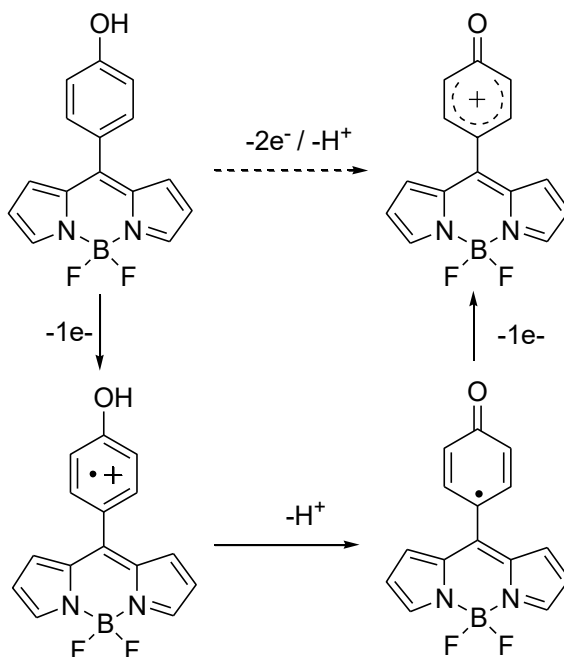


Figura 19. Esquema del mecanismo de oxidación del fenol de **HOPh-BD** en MeCN.

Para estudiar los procesos de reducción de los BODIPYs *meso*-sustituidos se registraron los voltamperogramas cíclicos barriendo el potencial en dirección catódica. Los BODIPYs con sustituyentes no bromados muestran dos procesos de reducción: un primer pico reversible (**Ic**), debido a la formación del radical anión $BD^{\bullet-}$ y un segundo pico irreversible (**IIc**), asociado a la formación del dianión BD^{2-} , reacciones 10 y 11.¹⁵ Un ejemplo representativo de este comportamiento se ilustra en la Figura 20 para **Ph-BD**, **HOPh-BD**, **Th-BD** y **9oxy-BD**, donde se incluyen también voltamperogramas con potenciales de inversión pasando el primer proceso de reducción .



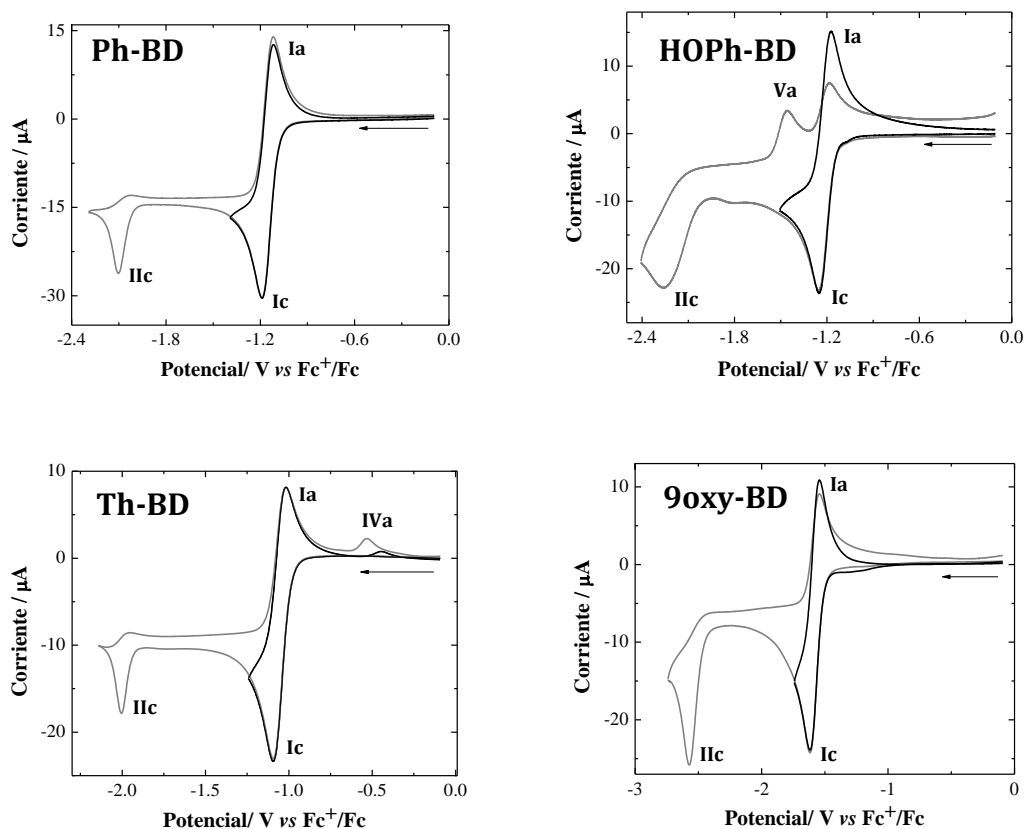


Figura 20. Voltamperogramas cíclicos en sentido catódico de **Ph-BD** 1.09 mM; **HOPh-BD** 0.95 mM; **Th-BD** 1.00 mM; **9oxy-BD** 1.06 mM en medio TBAPF₆ 0.1 M/MeCN a 25 °C. Velocidad de barrido: 0.1 Vs⁻¹.

Por otra parte, los compuestos **BrPh-BD** y **BrTh-BD** que contienen un átomo de bromo en el sustituyente de la posición *meso*, presentan adicionalmente una onda de reducción irreversible, onda **IIIc**, que se encuentra a un potencial intermedio entre las ondas **Ic** y **IIc** (Figura 21). De acuerdo a lo descrito en la literatura, los bromuros de arilo en disolventes orgánicos apróticos se reducen en un proceso de dos electrones. El mecanismo sugerido para este proceso está descrito por la reducción del bromuro de arilo para la formación de un radical anión altamente reactivo, reacción 12, seguido de la ruptura del enlace carbono-halógeno generando un radical arilo neutro y bromuro, reacción 13. El radical arilo es más fácil de reducir que el ArBr, por lo que puede

reducirse nuevamente, ya sea por vía electroquímica, reacción 14, o por una reacción homogénea de desproporción, 15, dando lugar a un anión arilo, una especie fuertemente básica que puede fácilmente protonarse, explicando la falta de reversibilidad del pico de reducción **IIIc**.⁴⁹

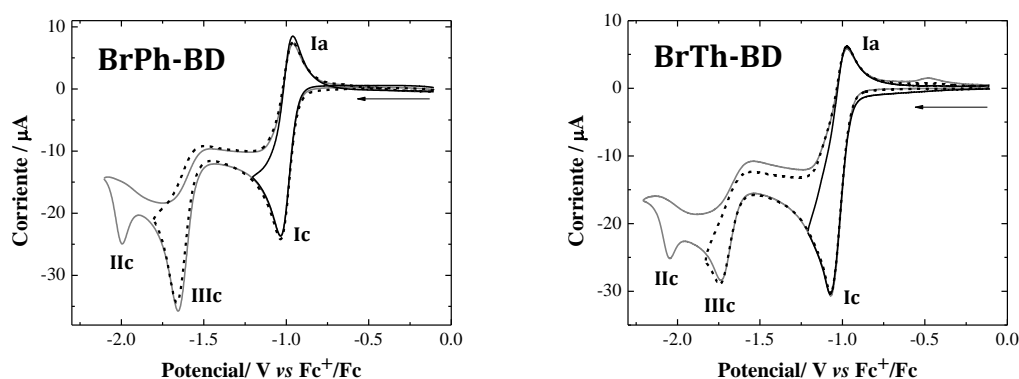


Figura 21. Voltamperogramas cíclicos en sentido catódico de **BrPh-BD** 0.93 mM; **BrTh-BD** 0.95 Mm en medio TBAPF₆ 0.1 M/MeCN a 25 °C. Velocidad de barrido: 0.1 Vs⁻¹.

En cuanto a la segunda onda de reducción **IIc**, se observa notablemente más pequeña que la primera para todos los compuestos e irreversible, lo que podría indicar que el proceso para la formación del dianión BD²⁻ procede a través de un mecanismo complejo, involucrando reacciones químicas acopladas. Los dos procesos de reducción del anillo BODIPY están controlados por difusión, ya que los voltamperogramas experimentales muestran una dependencia lineal de la corriente con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (Anexo A, Figuras 43 y 44). Un análisis más detallado del segundo proceso de reducción se presenta en la sección 6.3. La Tabla 2 compila los potenciales

de los procesos catódicos de los BODIPYs *meso*-sustituidos determinados experimentalmente.

Tabla 2. Potenciales de reducción electroquímica de los BODIPYs *meso*-sustituidos^a.

	[BD]/mM	E _{1/2(1)} /V	E ₍₁₁₎ /V	E ₍₁₁₁₎ /V	ΔE (E ₍₁₁₎ -E ₍₁₎)/V
Ph-BD	1.09	-1.151	-2.114	-	0.963
BrPh-BD	0.93	-0.995	-1.992	-1.655	0.997
HOPh-BD	1.07	-1.201	-2.294	-	1.093
Th-BD	1.00	-1.057	-2.000	-	0.943
BrTh-BD	0.95	-1.002	-2.016	-1.678	1.014
9oxy-BD	1.06	-1.585	-2.591	-	1.006

^aObtenidos a partir de los voltamperogramas cíclicos registrados a 0.1 V/s en TBAPF₆ 0.1 M/MeCN a 25°C. Todos los potenciales se reportan vs Fc⁺/Fc.

Debido a que el estudio del comportamiento anódico de los BODIPYs *meso*-sustituidos confirmó que los radicales catión son altamente reactivos y que además favorecen la formación de dímeros y oligómeros, se decidió enfocar el trabajo a la investigación de los mecanismos de reducción electroquímica, aprovechando el hecho que los radicales anión de estos compuestos resultaron ser más estables y que existen sólo escasos trabajos que traten a detalle las reacciones involucradas en los correspondientes procesos catódicos.

6.1.2. Determinación del número de electrones

Con el propósito de determinar el número de electrones involucrados en el primer proceso de reducción y tener una medida de la reactividad del radical anión a escalas de tiempo mayores a la de la voltamperometría cíclica, se llevaron a cabo experimentos de electrólisis a potencial controlado en medio de TBAPF₆ 0.1 M/MeCN a 25°C. El potencial del electrodo de trabajo se fijó 120 mV después del potencial de la primera onda de reducción **Ic** y durante el experimento, se registró la carga (*Q*) en función del tiempo,

hasta que la corriente fuera cercana a cero y la carga se mantuviera constante. Un ejemplo representativo se muestra en la Figura 22 para **9oxy-BD**.

De acuerdo a la ley de Faraday, $Q=nFN_0$, se puede relacionar la carga (Q) experimental directamente con el número de moles de la especie electroactiva electrolizada (N_0) y el número de electrones intercambiados en la reacción de reducción (n). Cabe mencionar que en ninguno de los BODIPYs la carga se mantuvo completamente constante; aun cuando al final de la electrólisis la corriente es muy cercana a cero, la carga muestra un ligero aumento con el tiempo, lo que podría atribuirse a que el potencial no fue lo suficientemente bajo para asegurar una reducción exhaustiva del analito, por lo que la Q experimental se midió por extrapolación como se esquematiza en la Figura 22. Los valores de n obtenidos para **BrPh-BD**, **Th-BD** y **9oxy-BD** se presentan en la Tabla 3.

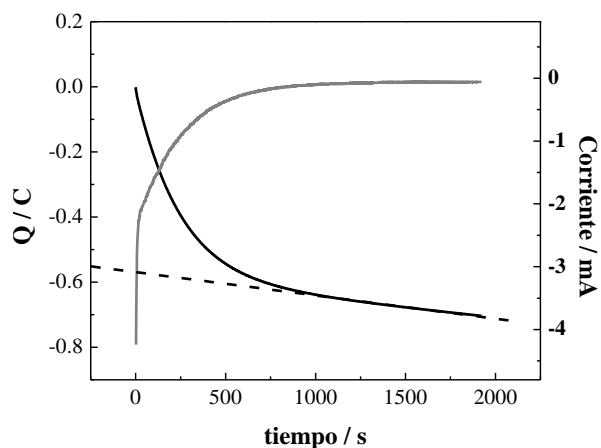


Figura 22. Curvas carga vs tiempo (negro) y corriente vs tiempo (gris) de la electrólisis reductiva de **9oxy-BD** 0.53 mM en medio de TBAPF₆ 0.1 M/CH₃CN, a -1.64 V vs Fc⁺/Fc. La línea discontinua indica la extrapolación de la Q experimental.

Con excepción de **Th-BD**, los voltamperogramas cíclicos de las disoluciones electrolizadas no mostraron señales correspondientes a la especie reducida, BD^{•-}, como se ejemplifica para **9oxy-BD** en la Figura 23a. lo que demuestra que los radicales anión de estas moléculas no son estables en la escala de tiempo de estos experimentos. En la Figura 23b se comparan los voltamperogramas cíclicos de **Th-BD** antes y después de la

electrólisis, donde es evidente que la intensidad de corriente correspondiente a la oxidación del radical anión $\text{BD}^{\bullet-}$, en el voltamperograma de la disolución electrolizada, es menor que la observada para la reducción de BD en la disolución no electrolizada. Este comportamiento indica que una fracción del $\text{BD}^{\bullet-}$ siguió otra trayectoria; en este sentido, el pico anódico en aproximadamente -0.4 V , que es claramente manifiesto en la disolución electrolizada, deberá estar asociado a la oxidación de algún producto de reacción del radical anión de **Th-BD**, que acorde con el análisis por simulación digital, corresponde a la oxidación especie dimérica (*vide infra*, sección 6.2).

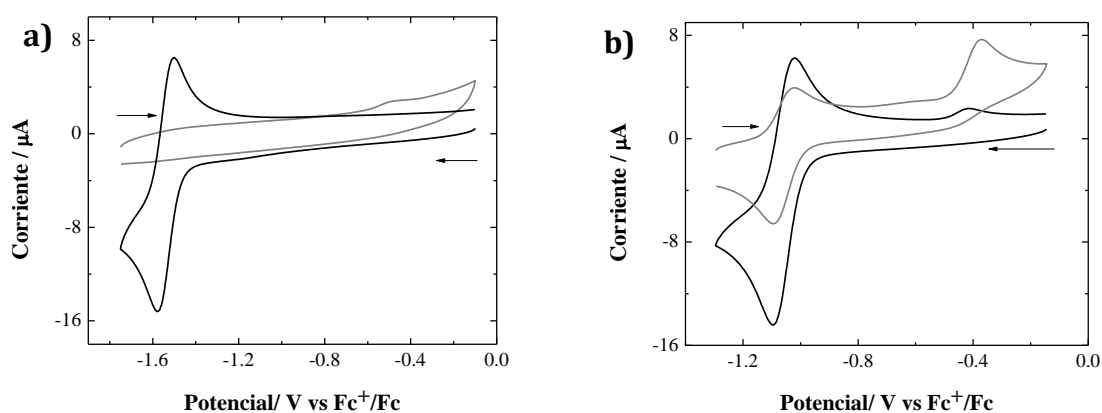


Figura 23. Voltamperogramas cíclicos de a) **9oxy-BD** 0.47 mM y b) **Th-BD** 0.50 mM antes (negro) y después (gris) de la electrólisis en medio TBAPF_6 0.1 M/MeCN a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Velocidad de barrido: 0.1 Vs^{-1} .

Para los compuestos **Ph-BD**, **HOPh-BD** y **BrTh-BD** no fue posible obtener el número de electrones transferidos, ya que durante todo el tiempo de electrólisis la carga continuó incrementando (Figura 24). Por este motivo, fue necesario utilizar el método que se describe en la sección 5.3.4.2., en donde a través de la obtención de voltamperogramas cíclicos y voltamperogramas de estado estacionario; y el tratamiento matemático de las ecuaciones 2-6, se puede estimar el número de electrones transferidos en escalas de tiempo menores. Los valores de n obtenidos a través de este método se presentan también en la Tabla 3. Los resultados muestran que en todos los BODIPYs, el primer proceso reducción procede a través de la transferencia de un sólo electrón (Tabla 3).

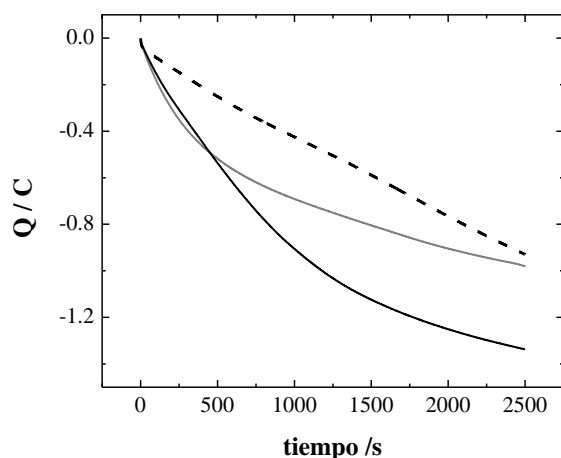


Figura 24. Curvas carga vs tiempo de la electrólisis reductiva de **Ph-BD** 0.50 mM (línea discontinua), **HOPh-BD** 0.55 mM (gris), **BrTh-BD** 0.53 mM (negro) en medio TBAPF₆ 0.1 M/CH₃CN, a -1.64 V vs Fc⁺/Fc.

Tabla 3. Número de electrones determinados para los BODIPYs *meso*-sustituídos.

	<i>n</i> electrólisis a potencial controlado	<i>n</i> a partir de la ecuación 6
Ph-BD	<i>nc</i> ^a	1.13
BrPh-BD	1.05	<i>nd</i> ^b
HOPh-BD	<i>nc</i> ^a	1.05
Th-BD	0.95	<i>nd</i> ^b
BrTh-BD	1.35 (<i>nc</i> ^a)	1.09
9oxy-BD	1.13	<i>nd</i> ^b

^anc = carga no constante ^bnd = no determinado

6.2. Simulación digital

Con el propósito de identificar las reacciones químicas acopladas a la transferencia de carga y determinar de manera cuantitativa la estabilidad del radical anión de los BODIPYs en el medio electrolítico, se efectuó la simulación digital de los

voltamperogramas experimentales correspondientes al primer pico de reducción. Para el análisis de simulación se registraron series de voltamperogramas, trabajando a tres diferentes concentraciones de BODIPY (1.0, 2.0 y 4.0 mM) y velocidades de barrido de 0.1 a 3.0 Vs⁻¹. Los voltamperogramas se analizaron con el modelo de Butler-Volmer, inicialmente se incluyó únicamente la reacción de reducción correspondiente a la formación del radical anión, reacción 10. El coeficiente de transferencia electrónica (α), se fijó en 0.5, dejando como parámetros ajustables, el potencial (E°), la constante heterogénea de transferencia electrónica (k_s) y el coeficiente de difusión (D). Utilizando este esquema simple de reacción se logró una concordancia bastante razonable a las características principales del voltamperograma experimental, lo que permitió obtener los valores de E° , k_s y D para los BODIPYs *meso*-sustituidos de interés (Tabla 4). Sin embargo, se encontró que a bajas velocidades, el voltamperograma simulado predice corrientes de pico anódico **Ia** notablemente mayores a las obtenidas experimentalmente, mientras que a altas velocidades, >2 V/s, la discrepancia es menor. Un ejemplo representativo del ajuste de simulación incluyendo únicamente la reacción 10 se muestra en la Figura 25 para **BrPh-BD**. Es importante mencionar, que para todos los BODIPYs se observó un comportamiento similar.



La pérdida de reversibilidad observada a bajas velocidades de barrido pone en evidencia la presencia de al menos una reacción química acoplada a la formación de la especie $\text{BD}^{\bullet-}$. Conociendo que entre las reacciones más comunes de los radicales orgánicos están las reacciones de dimerización, para la simulación digital de los voltamperogramas experimentales inicialmente se evaluó el efecto de dos tipos de reacción bimolecular. En el primer caso, la dimerización entre dos radicales anión, generando un dímero dianión, reacción 16; y en el segundo caso, la reacción de dimerización entre el radical anión del BODIPY y una especie neutra para generar un dímero radical anión, reacción 17.

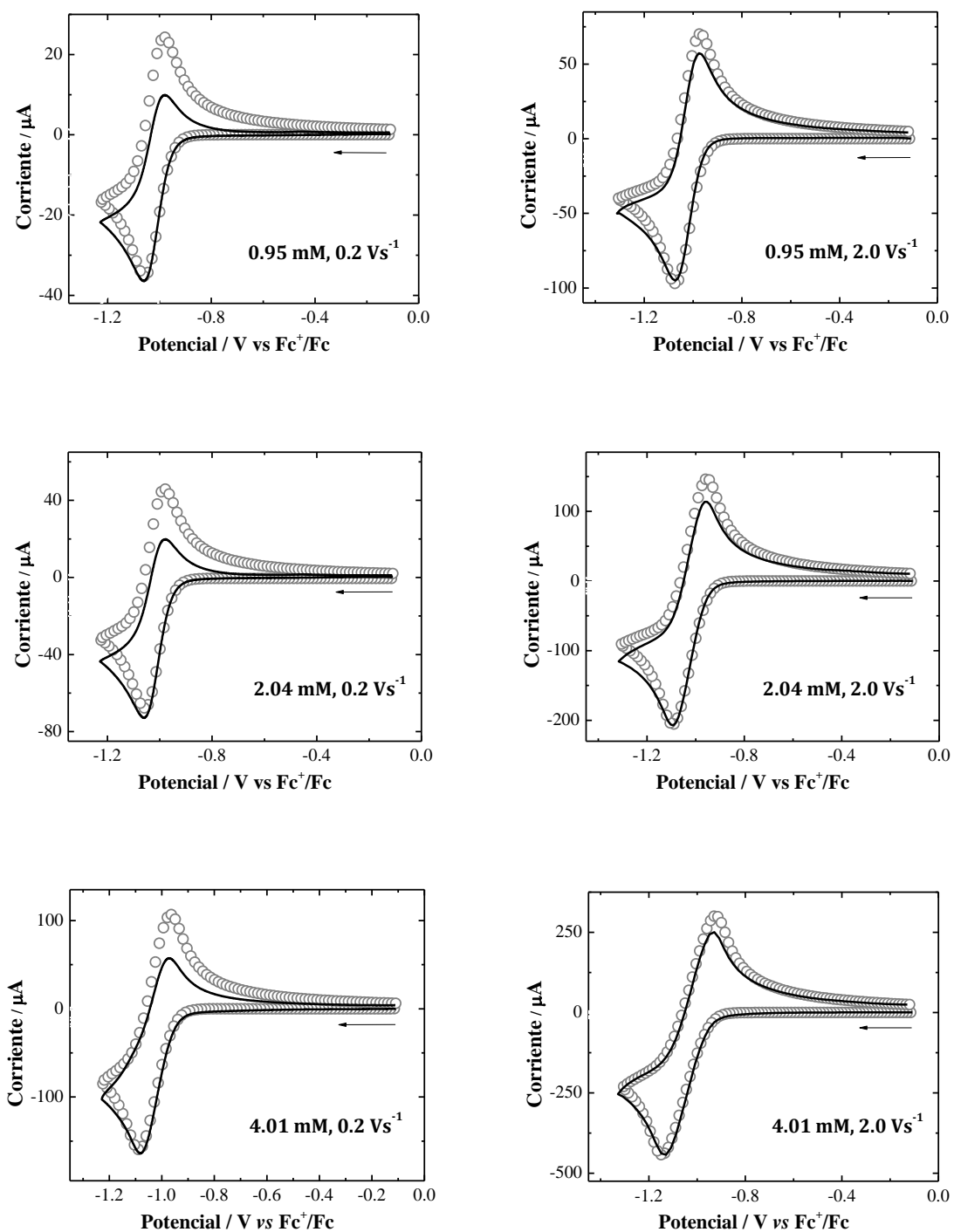


Figura 25. Voltamperogramas cíclicos experimentales (línea sólida) de **BrTh-BD** en medio TBAPF₆ 0.1 M/ MeCN a 25°C. Simulación (círculos) utilizando la reacción 10, con los parámetros descritos en la Tabla 4.



Manteniendo fijos el potencial (E°), el coeficiente de transferencia (α), la constante de transferencia electrónica (k_s) y el coeficiente de difusión (D) a los valores previamente determinados a partir de la simulación usando solamente la reacción (8), se investigó el efecto de incluir en el programa de simulación la primera reacción de dimerización (15). La constante de equilibrio de esta reacción se fijó en 1×10^5 para establecerla como irreversible, y se buscó el valor de la constante de rapidez ($k_{f,16}$) que mejor ajustara a los voltamperogramas experimentales. Este mecanismo permitió obtener una buena concordancia con los resultados experimentales, sin embargo, con excepción de **Th-BD**, no se encontró un valor único de $k_{f,16}$ que ajustara bien para todas concentraciones estudiadas; ya que se observó que el valor de $k_{f,16}$ que ajusta bien para todas las velocidades de barrido a una concentración dada de BODIPY, no ajustan bien para otra concentración. Los parámetros que dieron una mejor concordancia con los voltamperogramas experimentales se presentan en la Tabla 4. Este comportamiento es una clara evidencia de que el mecanismo bimolecular, representado por las reacciones 10 y 16, no es adecuado para explicar la desaparición de $\text{BD}^{\bullet-}$ observada a bajas velocidades de barrido. El hecho de que para **Th-BD** el valor de $k_{f,16}$ es independiente de la concentración demuestra que, en este caso, el mecanismo bimolecular si es adecuado para explicar el comportamiento voltamperométrico experimental.

De la misma manera, se estudió el segundo mecanismo bimolecular, por lo que se reemplazó la reacción 16 por la 17. Los resultados que dieron el mejor ajuste se informan en la Tabla 4, donde se observa que nuevamente hay una dependencia de la constante de velocidad $k_{f,17}$ con la concentración de BODIPY, lo que permite afirmar que tampoco este mecanismo es consistente con los resultados experimentales.

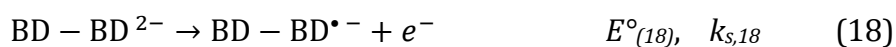
Tabla 4. Parámetros de simulación para la primera onda de reducción de los voltamperogramas cíclicos de los BODIPYs *meso*-sustituídos determinados a 25°C.^a

	[BD]/ mM	E° ₍₁₎ /V ^b	k _s /cm·s ⁻¹	k _{f,16} /M ⁻¹ s ⁻¹	k _{f,17} /M ⁻¹ s ⁻¹	k _{f,20} /s ⁻¹	D/cm ² s ⁻¹
Ph-BD	1.06			250	700	0.26	
	1.85	-1.151	0.22	75	175	0.18	2.56×10 ⁻⁵
	4.01			46	120	0.22	
BrPh-BD	1.07			190	520	0.16	
	1.94	-0.995	0.09	165	460	0.15	1.78×10 ⁻⁵
	4.14			115	335	0.13	
HOPh-BD	0.95			115	340	0.34	
	2.04	-1.201	0.40	35	140	0.40	1.57×10 ⁻⁵
	4.01			12	36	0.40	
Th-BD	0.93			205	760	0.28	
	1.99	-1.057	0.05	190	490	0.36	1.67×10 ⁻⁵
	4.11			190	460	0.66	
BrTh-BD	0.98			640	1740	0.61	
	2.02	-1.002	0.17	420	1080	0.75	2.25×10 ⁻⁵
	4.21			140	400	0.64	
9oxy-BD	1.09			100	260	0.14	
	2.13	-1.585	0.06	40	110	0.10	1.58×10 ⁻⁵
	4.021			20	57	0.10	

^a Los parámetros de simulación indicados se utilizaron para todas las velocidades de barrido de 0.1 – 3.0 V/s. En todos los casos $\alpha = 0.5$. El valor de la constante de equilibrio de las reacciones químicas fue de 1×10^5 . Los coeficientes de difusión se asumieron iguales para todas las especies. Los voltamperogramas se obtuvieron sin compensación de caída óhmica, por lo que el total de ésta (165 Ω) se consideró en la simulación.

^b Los potenciales están reportados en V vs Fc⁺/Fc.

Es posible que la dimerización del radical anión de **Th-BD** ocurra a través de la posición α al azufre del anillo de tiofeno, esto se puede afirmar ya que su análogo **BrTh-BD**, teniendo dicha posición ocupada con un átomo de bromo, no sigue un mecanismo bimolecular. Otra característica distintiva de este compuesto es que los voltamperogramas efectuados a diferentes velocidades muestran durante el barrido inverso un pico anódico en aproximadamente -0.3 V (**IVa**) (Figuras 20 y 26). Debido a que la corriente de este pico es mayor para las concentraciones más altas y las velocidades de barrido más bajas, se puede proponer que el pico en -0.3 V corresponde a la oxidación del dímero dianión. Para corroborar esto, adicionalmente a las reacciones 10 y 16, se incluyó en el programa de simulación la oxidación del dímero dianión. Inicialmente, se probó la oxidación en dos pasos, reacciones 18 y 19, sin embargo, no se logró un buen ajuste, ya que en todos los casos la simulación predecía para el pico **IVa** una corriente mucho mayor a la observada experimentalmente. Así, se decidió entonces investigar si la oxidación de un electrón para generar el dímero radical anión podía explicar adecuadamente la intensidad del pico **IVa**, por lo que para la simulación se eliminó la reacción 19. Los voltamperogramas de la Figura 26 muestran que con este esquema de reacción se logró un buen ajuste para todas las velocidades y concentraciones estudiadas.



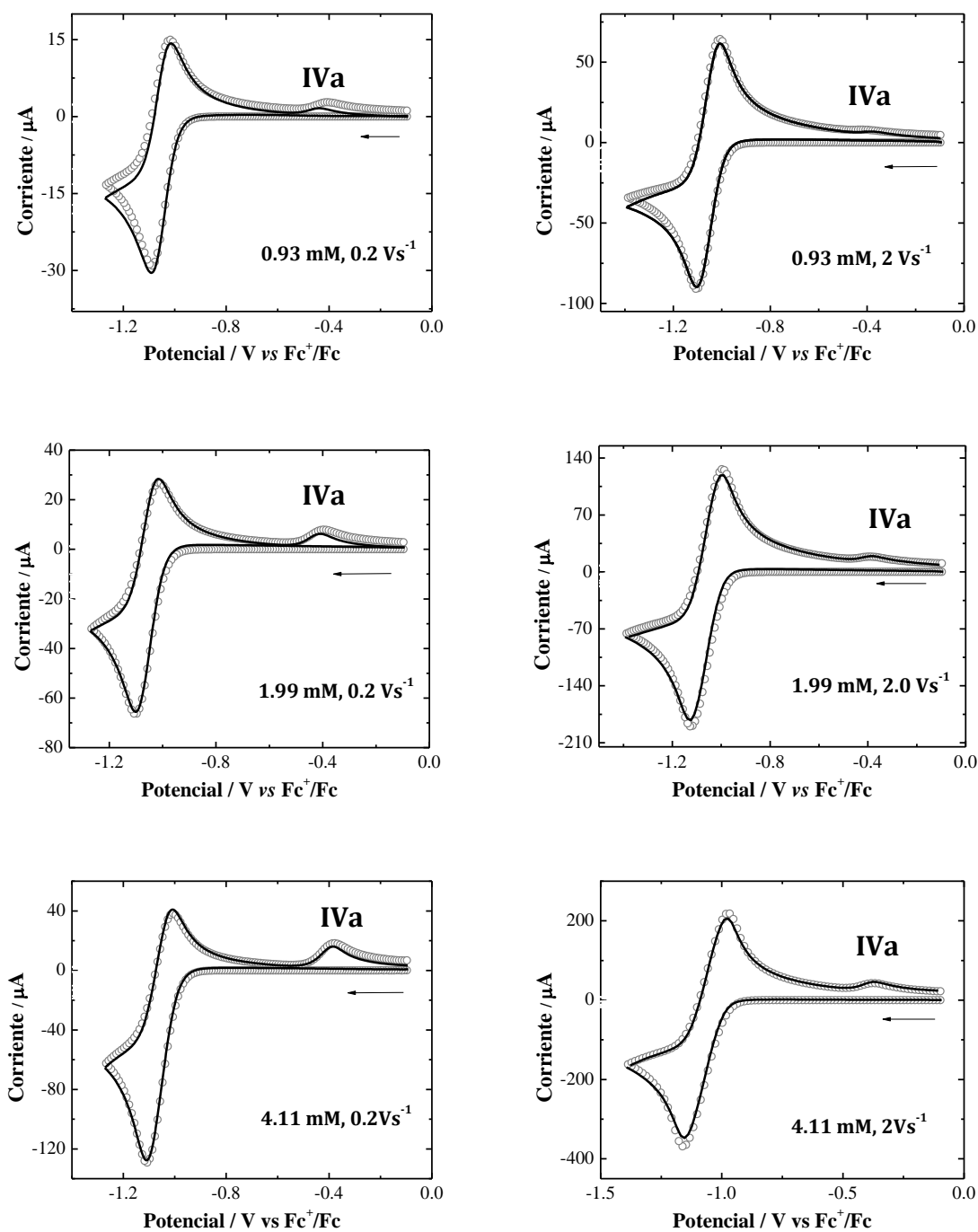
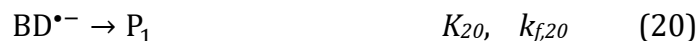


Figura 26. Voltamperogramas cíclicos experimentales (línea sólida) de **Th-BD** en medio TBAPF₆ 0.1 M /MeCN a 25°C. Simulación (círculos) basada en el mecanismo bimolecular, utilizando las reacciones (10), (16) y (18), con los parámetros indicados en la Tabla 4 con $E^{\circ}_{(18)} = -0.32$ V y $k_{s,18} = 0.09$ cms⁻¹.

Debido a que las reacciones bimoleculares 16 y 17 no pudieron explicar la pérdida de reversibilidad observada para la mayoría de los BODIPYs estudiados (**Ph-BD**, **BrPh-BD**, **HOPh-BD**, **BrTh-BD** y **9oxy-BD**), se decidió probar una reacción descomposición unimolecular del radical anión; para tal propósito, en el programa de simulación se incluyó, además de la reacción 10, la reacción 20.



La constante de equilibrio K_{20} se fijó en 1×10^5 para hacer la reacción irreversible, y el valor de $k_{f,20}$ se varió hasta encontrar el valor que mejor ajusta a todas las velocidades de barrido. Los resultados de $k_{f,20}$ que dieron el mejor ajuste para cada uno de los BODIPYs a las diferentes concentraciones estudiadas se presentan también en la Tabla 4. De estos resultados, es posible observar que con este esquema de reacción, las constantes de rapidez de la reacción 20 son prácticamente independientes de la concentración. Ejemplos representativos de la simulación utilizando las reacciones 10 y 20 se presentan en la Figura 27 para **Ph-BD**; un comportamiento similar se observó para todos los demás BODIPYs.

En la simulación llama la atención que el voltamperograma teórico no predice correctamente la forma del voltamperograma en la región cercana al potencial de inversión; además, y no menos importante, es el hecho de que para las más bajas velocidades de barrido, la simulación predice una corriente ligeramente menor que la observada experimentalmente. Estos hallazgos sugieren que aunque el mecanismo de descomposición unimolecular del radical anión parece ser más adecuado para explicar la pérdida de reversibilidad observada en los voltamperogramas cíclicos experimentales, lo que concuerda con lo encontrado por Bard y *col.* para otros BODIPYs¹⁵, el mecanismo no es del todo correcto. En la Figura 28 en donde se presentan voltamperogramas cíclicos de **Ph-BD** normalizados con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido se puede notar que la corriente del proceso de reducción presenta un notable

incremento al disminuir la velocidad de barrido. Aunque en principio esto podría atribuirse a la caída óhmica,⁵⁰ los incrementos en la corriente son bastante significativos como para deberse únicamente a la resistencia no compensada (160 Ω para nuestro sistema). Este comportamiento pone en evidencia que a bajas velocidades de barrido se debe estar formando alguna otra especie que también se reduce al mismo o menor potencial que el sistema BD/ BD \cdot^- , lo que al mismo tiempo permite explicar el comportamiento observado en las curvas Q vs tiempo, en las que no se observó una completa estabilización de la carga en función del tiempo. Con base en esto, se propuso entonces que el producto formado en la reacción 20 (P₁) podría ser la especie que se reduce en este potencial. Para probar este mecanismo, además de las reacciones 10 y 20, se incluyó la reducción de un electrón de P₁ para formar P₁ \cdot^- , reacción 21. La incorporación de esta reacción permitió ajustar correctamente la intensidad del pico catódico para todas las velocidades de barrido. Sin embargo, en todos los casos la simulación predecía una corriente anódica mayor a la observada experimentalmente; por lo que para lograr un mejor ajuste fue necesario incluir la descomposición unimolecular de P \cdot^- , reacción 22.



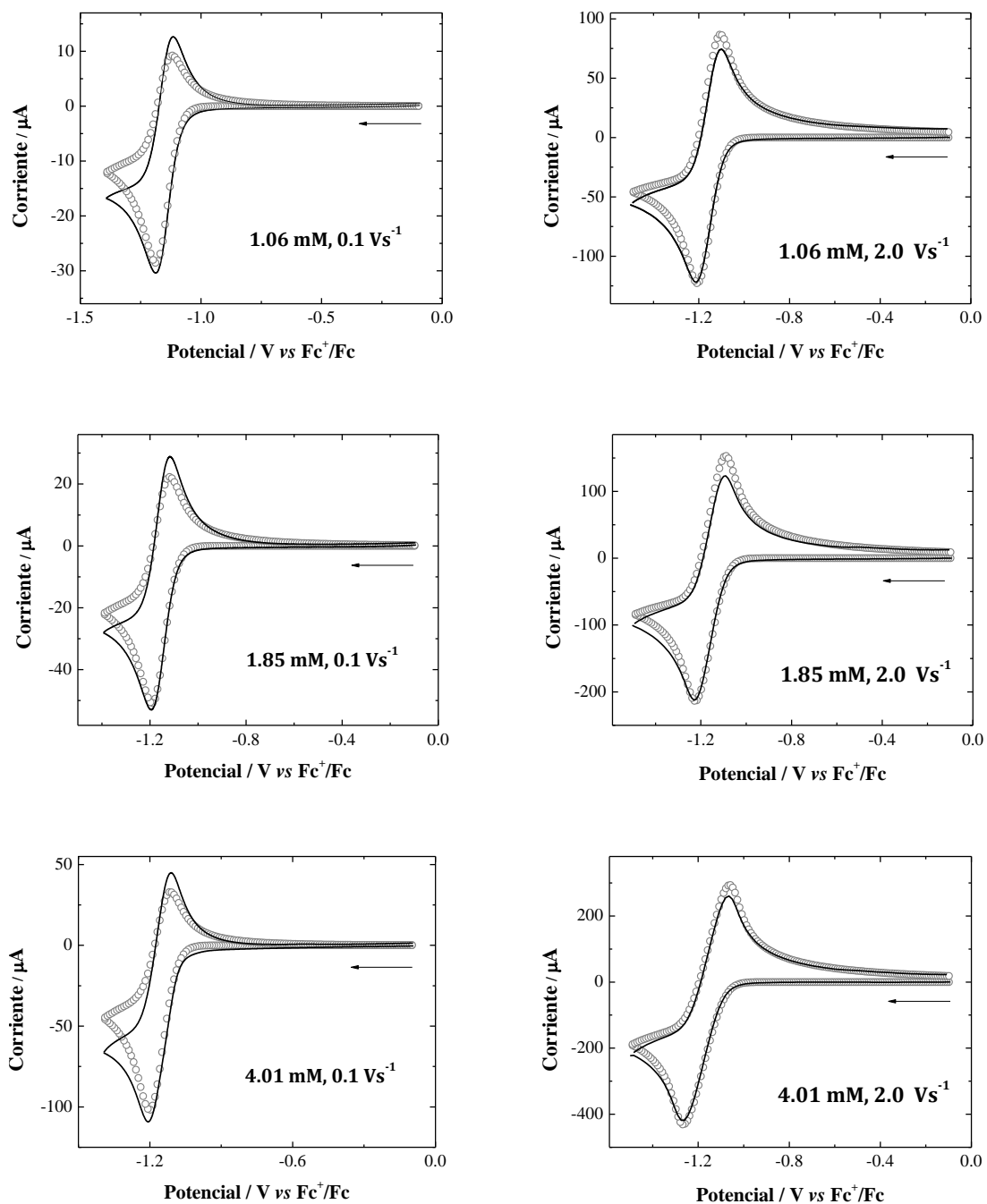


Figura 27. Voltamperogramas cíclicos experimentales (línea sólida) de **Ph-BD** en TBAPF₆ 0.1 M / MeCN a 25°C. Simulación (círculos) basada en el mecanismo unimolecular, usando las reacciones 10 y 20, con los parámetros indicados en la Tabla 4.

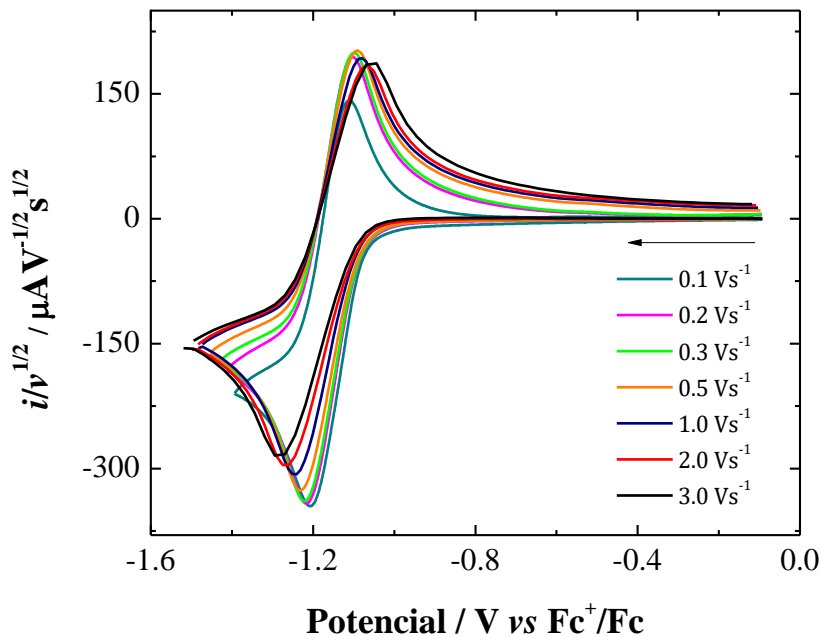


Figura 28. Voltamperogramas cíclicos de **Ph-BD** 4.01 mM en medio TBAPF₆ 0.1 M/ MeCN a diferentes velocidades de barrido. La corriente está normalizada con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

En la Figura 29 se presentan ejemplos representativos del ajuste logrado con el mecanismo compuesto por las reacciones 10, 20 – 22, donde se muestra que el ajuste no solamente es mejor en cuanto a la corriente del pico catódico, sino también en la región cercana al potencial de inversión. No obstante, se observa que a altas velocidades de barrido, 2 Vs⁻¹, la simulación predice una ligeramente mayor corriente anódica.

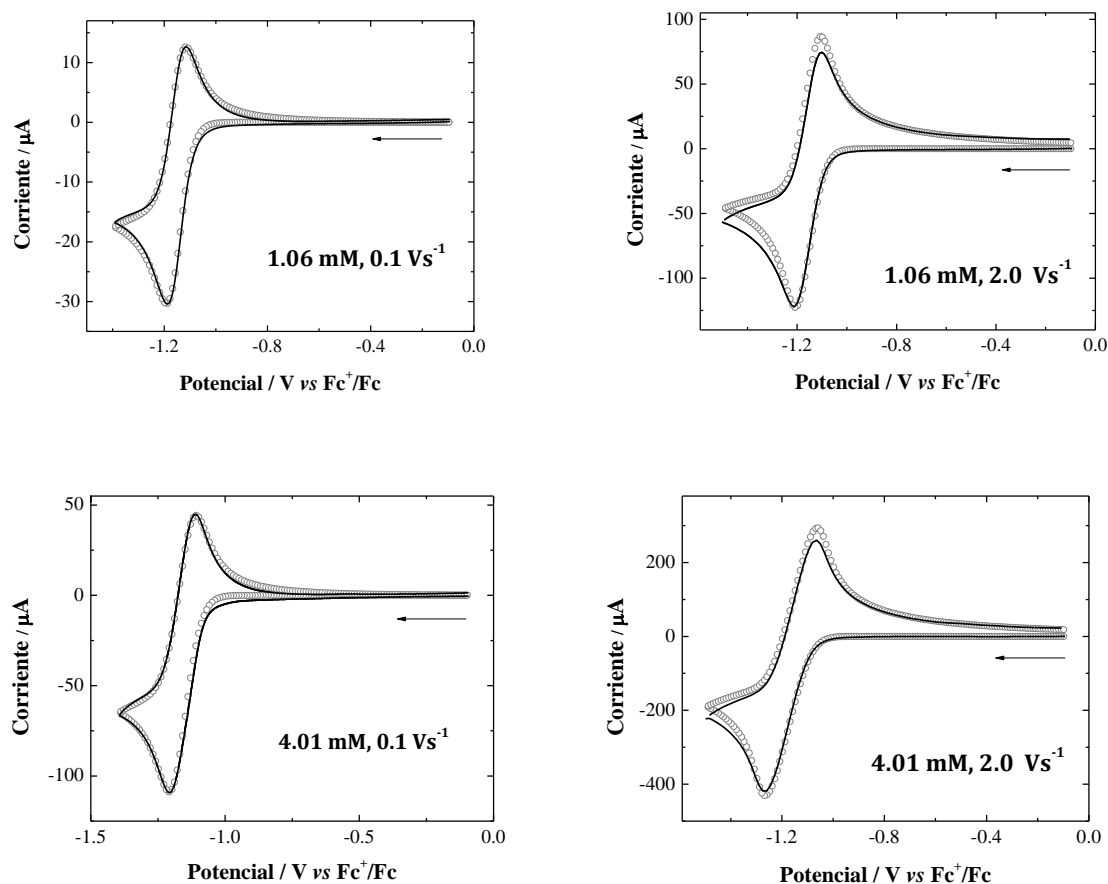


Figura 29. Voltamperogramas cíclicos experimentales (línea sólida) de **Ph-BD** en TBAPF₆ 0.1 M/ MeCN a 25°C. Simulación (círculos) basada en el mecanismo representado por las reacciones 10, 20-22 con los parámetros indicados en la Tabla 4. $E^{\circ}_{(21)} = -1.153$ V;

$$k_{s,21} = 0.025 \text{ cms}^{-1}; K_{22} = 1 \times 10^5; k_{p22} = 0.25 \text{ s}^{-1}$$

Los resultados obtenidos hasta el momento precisan que la reducción de BODIPYs *meso*-sustituidos ocurre a través de un mecanismo más complejo que la simple descomposición unimolecular del $\text{BD}^{\bullet-}$ que normalmente se ha reportado para los BODIPYs.¹⁵ Evidentemente, la completa elucidación del mecanismo de reacción requiere un estudio más profundo que incluya ensayos de simulación adicionales, y de ser posible el aislamiento del producto de electrólisis; estos estudios forman parte del proyecto doctoral.

Pese a que la formación del radical anión de los BODIPYs está acoplada a reacciones homogéneas y de transferencia electrónica, la magnitud de sus constantes de velocidad no es suficiente para explicar por qué la intensidad de corriente del segundo proceso de reducción es tan pequeña. En la Figura 30 se muestra una comparación entre voltamperogramas cíclicos experimentales de **Ph-BD** y voltamperogramas calculados asumiendo un mecanismo simple de reducción de un electrón para el segundo proceso, reacción 11. Los parámetros de simulación utilizados para ajustar el primer proceso corresponden a los utilizados para el ajuste que se muestra en la Figura 29; para la segunda onda, el potencial $E^0_{(11)}$ y la constante heterogénea, $k_{s,11}$ se fijaron en valores que predijeran aproximadamente la posición y forma del segundo pico de reducción. Aunque evidentemente no se obtiene un buen ajuste, esta comparación es una efectiva forma de demostrar que la segunda onda catódica involucra un proceso mucho más complejo que la simple reducción de $BD^{\bullet-}$ a BD^{2-} . El hecho de que la simulación prediga mucho mayor corriente y reversibilidad que lo observado experimentalmente, es una clara evidencia que procesos adicionales deben estar ocurriendo entre las especies que se generan a potenciales más negativos. Es importante mencionar que el mismo comportamiento que se representa en la Figura 30 se observó para todos los BODIPYs estudiados; aunque para **9oxy-BD** el efecto es menos pronunciado.



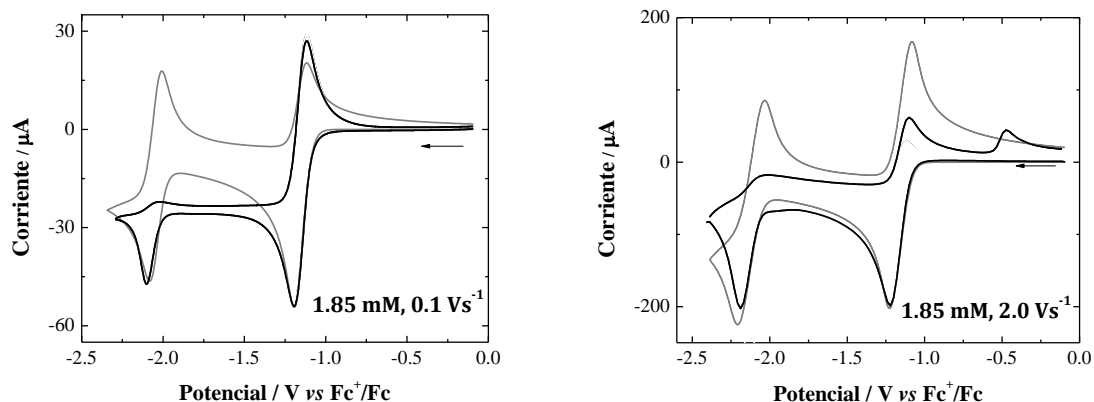


Figura 30. Voltamperogramas cíclico experimentales (negro) de **Ph-BD** en medio TBAPF₆ 0.1 M/ MeCN a 25°C. Simulación (gris) basada en el mecanismo representado por las reacciones 10, 11, 20-22. $E^{\circ}_{(11)} = -1.950 \text{ V}$; $k_{s,11} = 0.08 \text{ cms}^{-1}$.

6.3. Análisis cualitativo del segundo pico de reducción

Como ya se describió en la sección de antecedentes, en medio apróticos, la reducción de los BODIPYs presumiblemente ocurre a través de dos pasos consecutivos de un electrón, reacciones 10 y 11, formando las especies radical anión y dianión.^{20, 51} Aunque no se ha estudiado en detalle el mecanismo del segundo proceso de reducción, usualmente la intensidad de corriente de éste es similar a la de la primera onda de reducción.¹⁵ Sin embargo, como se muestra en las Figuras 20 y 21, en todos los BODIPYs la corriente del segundo proceso de reducción es considerablemente más pequeña que lo esperado para la simple reducción del radical anión al dianión.

Un comportamiento similar se ha observado durante la reducción electroquímica de 3,5-di-*tert*-butil-1,2-benzoquinona^{52,53} y 3,6-di-*tert*-butil-1,2-benzoquinona,⁵⁴ en las cuales, el segundo proceso de reducción es aproximadamente cuatro veces menor que lo esperado para la transferencia de un electrón. Aunque en menor grado, un efecto similar se ha observado también para el segundo proceso de reducción de gran variedad de quinonas,^{55,56} así como para otros compuestos que involucran procesos de oxidación o

reducción en dos pasos consecutivos de un electrón, incluyendo algunas dicetonas,⁵⁷ tetrametilhidrazina⁵⁸ y 2,3,5,6-tetrametil-*p*-fenilendiamina.⁵⁹

Para explicar la disminución en la corriente del segundo proceso se han planteado diferentes mecanismos, los que en su mayoría se han demostrado mediante simulación digital de voltamperogramas experimentales.

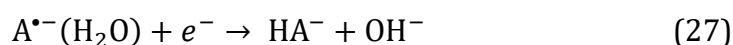
Gupta y Linschitz⁶⁰ fueron los primeros en dar una explicación a este comportamiento. Ellos atribuyen la disminución de la corriente del segundo proceso de reducción de compuestos quinona a la formación de dímeros electroinactivos entre la especie dianión A^{2-} y el compuesto neutro, reacción (23).



Más recientemente, Evans y *col.* sugieren para la reducción de dicetonas⁵⁷ y 5-hidroxi-1,4-naftoquinona⁵⁶ un mecanismo que involucra la dimerización del radical anión, dando lugar a la formación de un dímero π electroactivo, que se reduce a potenciales cercanos a la reducción del par $A^{\bullet-} / A^{2-}$ reacciones 24 y 25. Debido a que la reducción del dímero corresponde a $1e^-$ por dos moléculas de A, esto disminuye el número de electrones transferidos en la segunda onda de reducción, provocando disminución en la corriente de esta onda.



Para la reducción de las di-*tert*-butil-1,2-benzoquinonas, Evans y René proponen dos mecanismos que por simulación digital explican bien el comportamiento voltamperométrico experimental de estas quinonas. En el primer mecanismo se propone que debido al agua residual que se encuentra en disolventes anhidros, se forma un complejo 1:1 con el radical anión, $A^{\bullet-}(H_2O)$, el cual, en la segunda onda lleva a cabo un segundo proceso de transferencia electrónica seguido de transferencia de protón, reacciones 26 y 27.⁵²



El segundo mecanismo considera una reacción de adición tipo Michael del dianión A^{2-} al radical anión $A^{\bullet-}$, para formar un dímero trianión A_2^{3-} , reacción 28, que a su vez puede reaccionar con otro radical anión para generar el trímero A_3^{4-} , y así sucesivamente, reacciones 29 y 30⁵⁴ en un proceso de oligomerización que disminuye la cantidad de radical anión que puede ser reducido al potencial de la segunda onda de reducción.



Con el propósito de investigar si alguno de los mecanismos arriba descritos podría explicar el comportamiento observado para el segundo proceso de reducción se llevaron a cabo los experimentos y análisis que se describen a continuación.

En este sentido, es importante mencionar que los resultados de simulación correspondientes al primer proceso de reducción (Sección 6.2.), demuestran que, con excepción de **Th**-BD, el $\text{BD}^{\bullet-}$ no participa en reacciones bimoleculares, lo que permite en principio descartar el mecanismo bimolecular involucrando la dimerización de $\text{BD}^{\bullet-}$, reacciones 24 y 25.

Posteriormente, se propuso averiguar si el mecanismo de reducción concertada a la transferencia de protón de complejos 1:1 entre el radical anión y agua, reacciones 26 y 27, era el responsable de la disminución en la corriente del segundo proceso de reducción en los BODIPYs. Para tal propósito se llevó a cabo la adición de cantidades crecientes de agua, en el intervalo de 0.1 a 1.0 M para disoluciones 1 mM de BODIPY en el medio de TBAPF_6 0.1 M/MeCN. En la Figura 31 se muestra que la adición de cantidades crecientes de agua no modifica el primer proceso de reducción, correspondiente al par redox $\text{BD}/\text{BD}^{\bullet-}$, este comportamiento indica que el radical anión no forma puentes de hidrógeno con el H_2O , ya que, de acuerdo a lo reportado en la literatura, la formación de puentes de hidrógeno con las especies electrogeneradas, anión radical o dianión, se manifiesta a través de un desplazamiento positivo de los potenciales de reducción. De esta manera, a través de este experimento se pudo descartar el mecanismo representado por las reacciones 26 y 27.

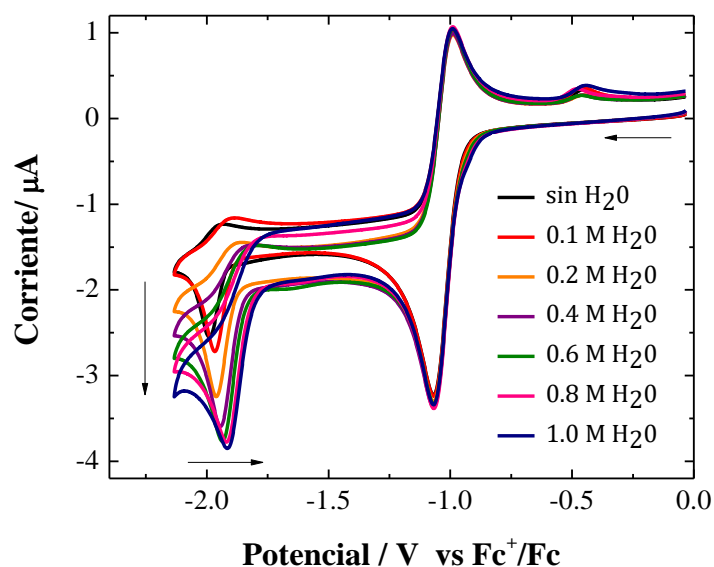


Figura 31. Voltamperogramas cíclicos experimentales de **Th-BD** 1.17 mM en medio TBAPF₆ 0.1 M / MeCN a 25°C en presencia de cantidades crecientes de H₂O.

Cabe resaltar que la segunda onda, que es extremadamente pequeña en ausencia de agua, crece en altura y se desplaza a potenciales más positivos a medida que la concentración de agua incrementa; y cuando se alcanza una concentración 1.0 M de agua, la intensidad de corriente es aproximadamente la esperada para un proceso de un electrón (Figura 31). Este comportamiento es consistente con la formación de puentes de hidrógeno entre el agua y la especie dianión BD²⁻; particularmente, el incremento en la corriente sugiere que la especie BD²⁻ lleva a cabo alguna reacción química y que de alguna manera la formación de puentes de hidrógeno disminuye su reactividad.

Con base en esto se propuso investigar la posibilidad de que BD²⁻ estuviera involucrada en alguno de los otros mecanismos. De acuerdo a los mecanismos previamente descritos, habría diferentes reacciones bimoleculares que podrían involucrar a la especie BD²⁻, incluyendo: la reacción de dianión BD²⁻ con una especie de BD neutra, reacción 23, o bien, con la especie radical anión, ya sea vía una reacción irreversible tipo Michael, reacciones 28-30, o a través de una reacción reversible, dando lugar a la formación de

dímeros tipo π , reacción 31; que generan siempre procesos reversibles con constantes de equilibrio relativamente pequeñas.⁵⁷



Una simple manera de probar la existencia de reacciones bimoleculares es estudiando la dependencia de la concentración en el comportamiento voltamperométrico de los BODIPYs. Puesto que la velocidad de este tipo de reacciones depende de la concentración, deberíamos esperar que, si un mecanismo bimolecular está operando, entonces la intensidad relativa del segundo pico de reducción respecto al primero deberá incrementar a más bajas concentraciones de BODIPY. Para probar esto, se decidió estudiar el comportamiento voltamperométrico en un mayor intervalo de concentraciones de BODIPY, incluyendo concentraciones por debajo de 1.0 mM. En la Figura 32 se presentan los voltamperogramas de **Th-BD** y **9oxy-BD** normalizados con respecto a la concentración, en los que se puede observar que efectivamente la intensidad del segundo pico incrementa a medida que la concentración de BODIPY disminuye. Otra manera de analizar este comportamiento es observando la dependencia de la intensidad relativa de las corrientes de los picos **Ic** y **Iic** en función de la concentración de BD (Figura 33), en donde se muestra que a medida que la concentración de BD disminuye, la relación de corrientes (**Iic/Ic**) incrementa, sin embargo, para el intervalo de concentraciones estudiado no llega a ser de 1. Cabe resaltar que para **Th-BD** la relación i_{Iic}/i_{Ic} es mucho menor que para **9oxy-BD**, especialmente a las más altas concentraciones de BODIPY, este comportamiento indica que aunque en ambos compuestos existe la presencia de reacciones bimoleculares acopladas, la cinética de las reacciones deberá ser diferente.

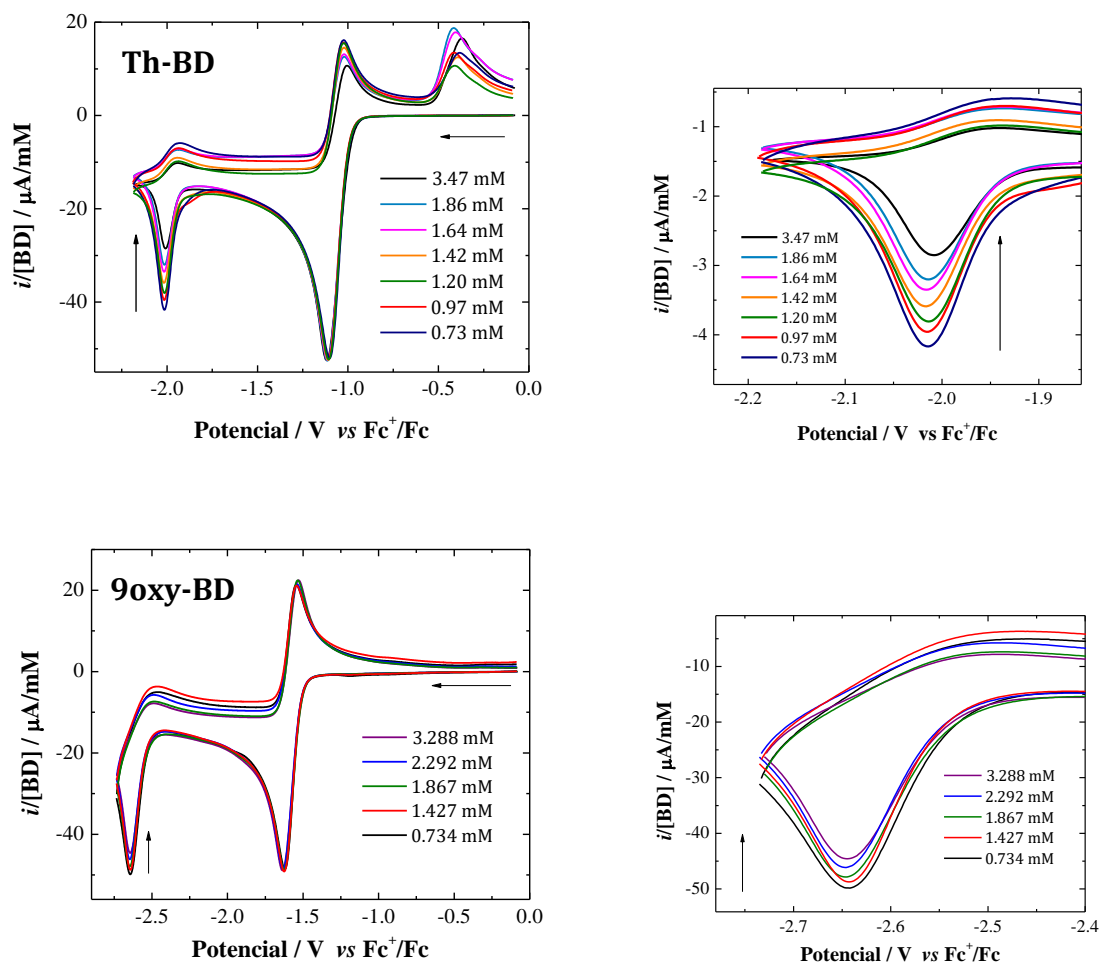


Figura 32. a) Voltamperogramas cíclicos experimentales de **Th-BD** y **9oxy-BD** en medio TBAPF₆ 0.1 M/MeCN a 25°C con concentraciones crecientes de BODIPY. La corriente está normalizada con la concentración de BODIPY.

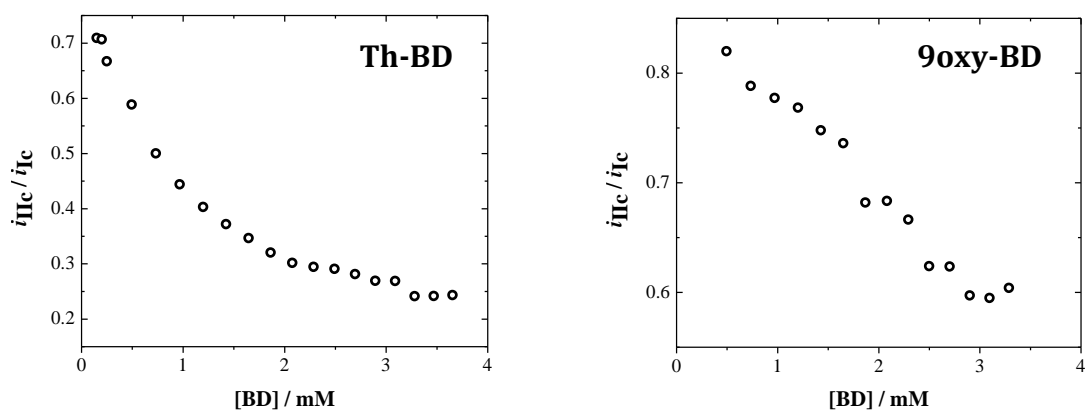


Figura 33. Relación de las intensidades de corriente del segundo y primer proceso de reducción (i_{IIc}/i_{Ic}) obtenidas a partir de voltamperogramas cíclicos experimentales registrados a 0.2 Vs^{-1} en función de la concentración de **Th-BD** y **9oxy-BD**.

Para observar la dependencia de la velocidad, en la Figura 34 se presentan los voltamperogramas cíclicos normalizados con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. De esta figura es evidente que la intensidad de corriente del segundo proceso de reducción disminuye a medida que la velocidad de barrido disminuye, esto se debe a que a bajas velocidades hay más tiempo para que las especies electrogeneradas puedan reaccionar.

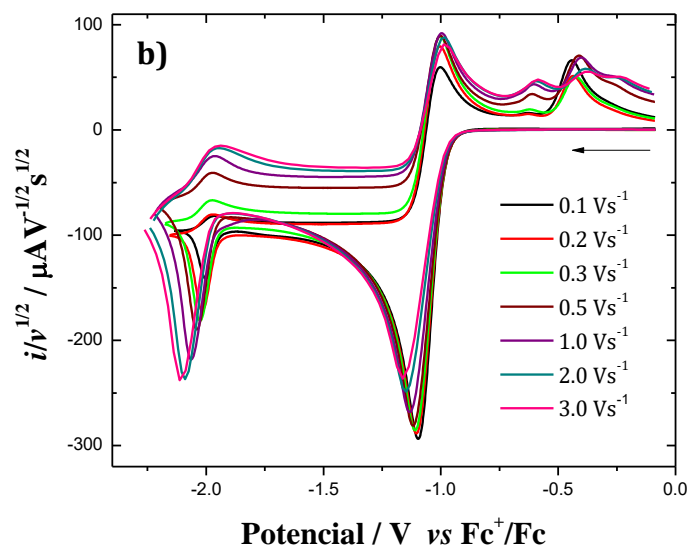
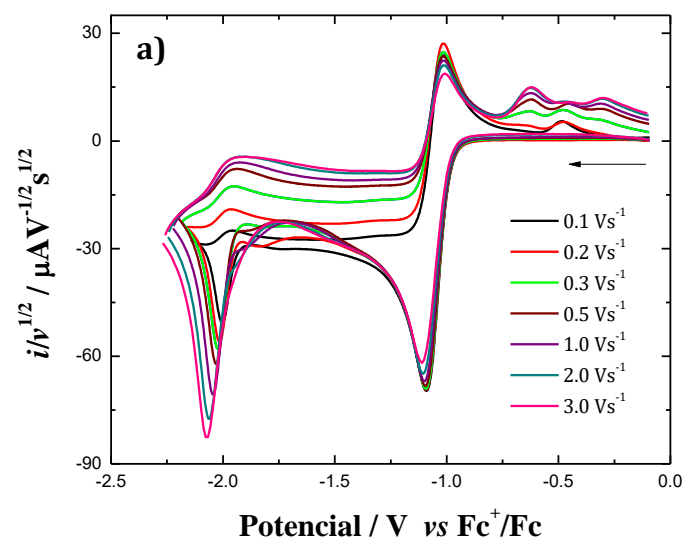


Figura 34. Voltamperogramas cíclicos de **ThBD** a) 0.93 mM y b) 4.11 mM en $TBAPF_6$ 0.1 M/ MeCN a diferentes velocidades de barrido. La corriente está normalizada con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

Para analizar el efecto conjunto de la concentración de BODIPY y la velocidad de barrido sobre la corriente del segundo pico, en la Figura 35 se muestran gráficos de la relación de corrientes de los picos **Ic** y **IIC** en función de $v^{1/2}$, en los que se observa que la corriente del segundo pico (**IIC**) incrementa al aumentar la velocidad de barrido y al disminuir la concentración, aproximándose a un proceso de transferencia de un electrón, como se observa para **Th-BD** 0.93 mM a altas velocidades de barrido, lo que indica que bajo estas condiciones, prácticamente se desacopla la reacción de dimerización. Todos estos hallazgos ponen en evidencia que efectivamente hay una reacción bimolecular acoplada a la generación la especie BD^{2-} . Sin embargo, para discernir entre los diferentes mecanismos bimoleculares posibles, se requiere un estudio más profundo, que se retomará en futuras investigaciones.

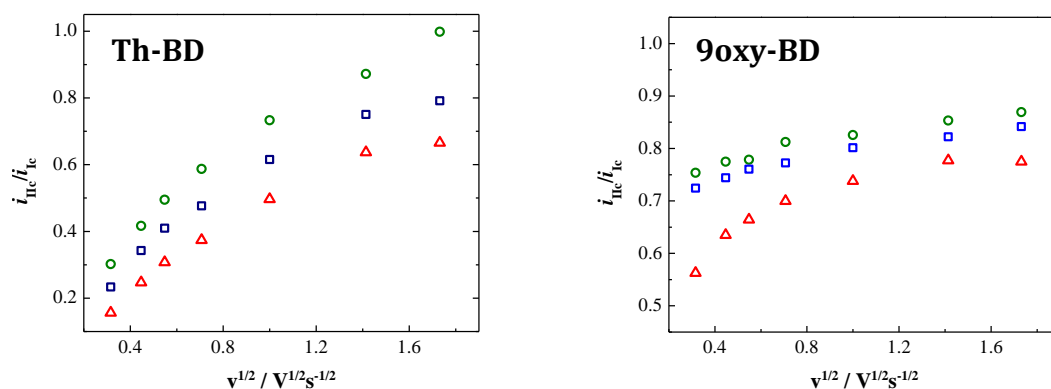


Figura 35. Relación de las intensidades de corriente del segundo y primer proceso de reducción (i_{IIc}/i_{Ic}) obtenidas a partir de voltamperogramas cíclicos experimentales en función de $v^{1/2}$ para **Th-BD** 0.93 mM (círculos), 1.99 mM (cuadrados), 4.11 mM (triángulos) y **9oxy-BD** 1.09 mM (círculos), 2.13 mM (cuadrados), 4.02 mM (triángulos).

6.4. Caracterización espectrofotométrica

6.4.1. Espectroscopia UV-Vis

Las disoluciones de los BODIPYs *meso*-sustituidos en acetonitrilo se caracterizaron mediante espectroscopia UV-visible en el intervalo de 220 a 1100 nm. Los espectros de absorción obtenidos exhiben características similares entre sí, con un pico de máxima absorción, localizado entre 455 y 509 nm y dos bandas de menor intensidad, ubicadas de 300 a 420 nm y de 230 a 240 nm (Figura 36). Ninguno de los compuestos mostró señales de absorción en la región de 600-1100nm. La banda de mayor absorción corresponde a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ producida por la excitación del núcleo de BODIPY ($\pi \rightarrow \pi^*$) y presenta un hombro de mayor energía, que se atribuye a las vibraciones fuera del plano del anillo de BODIPY.^{8,61} La banda ancha en el intervalo de 455 a 509 se ha atribuido a la transición $S_0 \rightarrow S_2$. Las bandas de absorción adicionales de menor intensidad se han observado en otros análogos de BODIPYs *meso*-sustituidos y de acuerdo con estudios teóricos, se deben a la excitación $\pi \rightarrow \pi^*$ de los subsistemas π -conjugados en la posición *meso*, o bien, a cambios en la energía de excitación debido a la polarización de la densidad electrónica del anillo del BODIPY.^{40,25}

Se determinaron los coeficientes de absorptividad molar de los BODIPY *meso*-sustituidos mediante curvas patrón a diferentes concentraciones (Tabla 5). Los valores obtenidos son similares entre sí, y a pesar de ser altos coeficientes de extinción, se encuentran entre los más bajos reportados para toda la familia de colorantes tipo BODIPY.²⁶

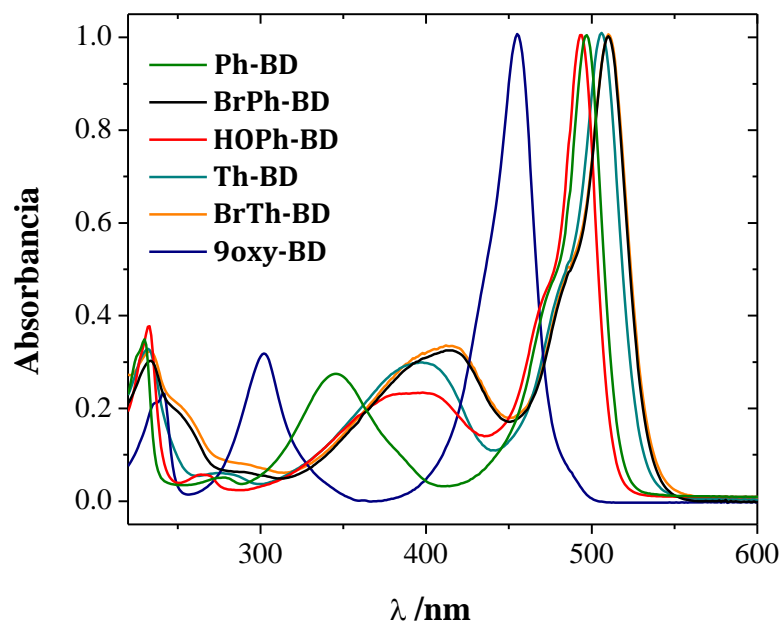


Figura 36. Espectros de absorción normalizados de los BODIPY *meso*-sustituídos en MeCN. No se observan bandas en la región comprendida entre 600 y 1100 nm.

Tabla 5. Propiedades fotofísicas de los BODIPY *meso*-sustituídos determinados en MeCN.

	$\epsilon^a / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{abs}}^b / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}^c / \text{nm}$	$\Delta\lambda^d / \text{nm}$
Ph-BD	46601.1±1362.0	496	515	19
BrPh-BD	40226.6±425.5	509	634	125
HOPh-BD	46378.2±412.0	495	510	15
Th-BD	44149.1±488.9	505	619	114
BrTh-BD	41003.1±512.8	509	635	124
9oxy-BD	41602.4±510.9	455	494	39

^aCoefficiente de absortividad molar, ^blongitud de onda de la banda de máxima absorción, ^clongitud de onda de emisión en la máxima intensidad de absorción, ^ddesplazamiento de Stokes.

6.4.2. Espectroscopia de fluorescencia

Los Generalmente, los espectros de emisión de moléculas fluorescentes suelen ser la imagen espejo del espectro de absorción, ya que la emisión es producida por la relajación del estado excitado al estado basal, es decir por el decaimiento $S_1 \rightarrow S_0$.⁶² Esto se cumple para **Ph-BD**, **HOPh-BD** y **9oxy-BD**, en donde ocurre que la banda de emisión es el reflejo de la banda de absorción (Figura 37). Sin embargo, dependiendo de la estructura del fluoróforo, los procesos de relajación de los estados excitados son susceptibles a procesos de desactivación no radiativos, efectos ambientales y de disolvente, que se manifiestan en cambios en los espectros de emisión. En disolventes polares, como acetonitrilo, se han observado bandas adicionales a mayores longitudes de onda de emisión debidas a una transferencia de carga que procede rápidamente después de la excitación.⁶³ Este fenómeno se observa en los espectros de fluorescencia de **BrPh-BD**, **Th-BD** y **BrTh-BD**, en donde se aprecia que las bandas se ven ensanchadas y deformadas (Figura 37).

Todos los BODIPYs emiten en la región de 494 a 634 nm. En general, la longitud de onda de emisión de los fluoróforos está relacionada con el grado de conjugación, o con fenómenos de transferencia de carga interna, por lo que es particularmente obvio que **9oxy-BD** emita a menor longitud de onda que los demás BODIPYs, cuyos sustituyentes *meso* tienen dobles enlaces conjugados.⁶⁴ Además, **BrPh-BD**, **Th-BD** y **BrTh-BD**, que se han propuesto que presentan transferencia de carga en el estado excitado tienen el mayor desplazamiento batocrómico en su emisión.

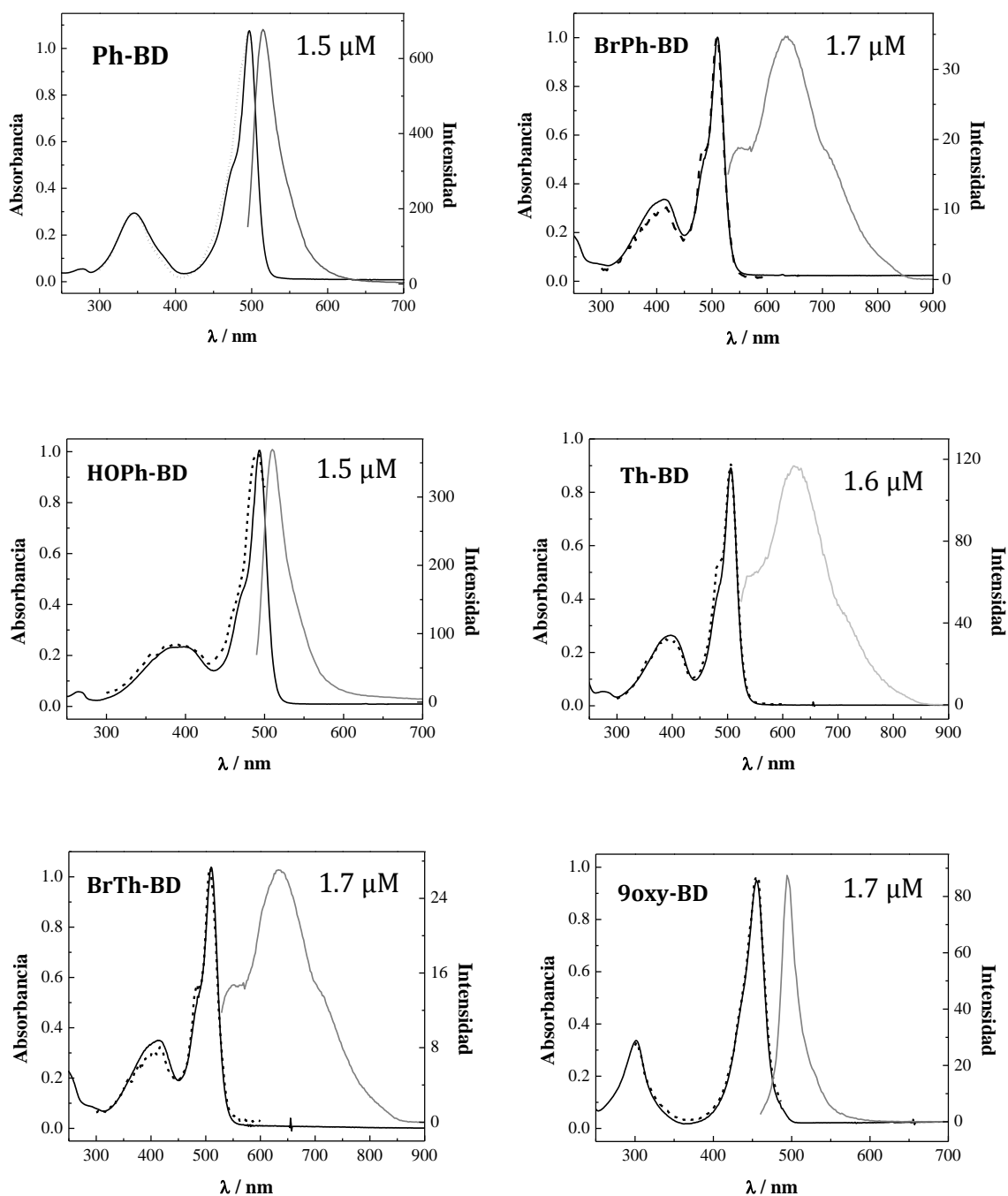


Figura 37. Espectros de absorción (negro), emisión (gris) y excitación (línea discontinua) de BODIPYs *meso*-sustituidos registrados en MeCN.

Por otra parte, el desplazamiento de Stokes $\Delta\lambda$, que corresponde a la diferencia entre la longitud máxima de absorción y de emisión, depende de la relajación de la geometría que ocurre antes del decaimiento radiativo $S_1 \rightarrow S_0$, por lo que un valor grande implica un cambio estructural significativo. **Ph-BD** y **HOPh-BD** tienen los menores valores (15 y 19 nm respectivamente) debido a que los fenilos en la posición *meso* están restringidos estéricamente y no inducen un mayor cambio estructural durante la relajación. **9oxy-BD** aumenta su desplazamiento de Stokes a 39 nm, lo que se atribuye a que la cadena alifática en la posición 8 tiene libre rotación. **BrPh-BD**, **Th-BD** y **BrTh-BD** presentan mayor desplazamiento de Stokes, entre 114 y 125 nm, lo que podría deberse en parte a procesos de transferencia de carga. Adicionalmente, se ha reportado que al sustituir grupos fenilo por tiofeno en el esqueleto de BODIPY, los espectros de emisión y absorción se desplazan hacia el rojo, además de que se produce un aumento en el desplazamiento de Stokes debido a que el ángulo diedro del tiofeno con respecto al BODIPY le permite una mayor rotación durante la relajación de la geometría del estado excitado.^{65,66}

Todos los espectros de excitación de todos los BODIPYs muestran gran concordancia con las primeras bandas de sus respectivos espectros de emisión, originadas por las transiciones electrónicas de menor energía; indicando que la emisión corresponde al BODIPY y no a algún contaminante.

6.4.3. Espectroelectroquímica

La espectroelectroquímica UV-visible de los BODIPYs *meso*-sustituídos se estudió en los potenciales respectivos a sus primeros picos de reducción y oxidación, que se determinaron mediante voltamperometría cíclica utilizando una malla de platino ópticamente transparente como electrodo de trabajo (Anexo A, Figuras 45 y 46). Los cambios en los espectros de absorción durante el proceso de reducción se presentan en la Figura 38 para **Ph-BD** y **ThBD**, siendo importante señalar que los demás BODIPYs, con excepción de **HOPh-BD** tienen un comportamiento similar. En el patrón espectral de la Figura 38 se puede notar la disminución progresiva en la intensidad de las bandas de

absorción del sistema BODIPY, principalmente la banda de máxima absorción, ubicada entre 455 y 510 nm. La disminución de estas bandas indica que el proceso de reducción está centrado en el anillo de BODIPY y no en los sustituyentes de la posición *meso*. Simultáneamente, todos los BODIPYs muestran la aparición de una nueva señal de significativamente menor absorción en el intervalo de 530 a 555 nm (Tabla 6). La presencia de esta banda puede asociarse a la formación de la especie radical anión, $BD^{\bullet-}$, y su intensidad es congruente con los resultados previos de simulación y electrólisis a potencial controlado, en los que se demostró que el radical anión sufre reacciones químicas acopladas que disminuyen su concentración. Una señal de características similares se describe en un trabajo relacionado, en el que se confirmó, mediante espectroscopia de EPR, la presencia de los radicales anión de dos BODIPYs *meso*-sustituidos generados por vía electroquímica.⁶⁷

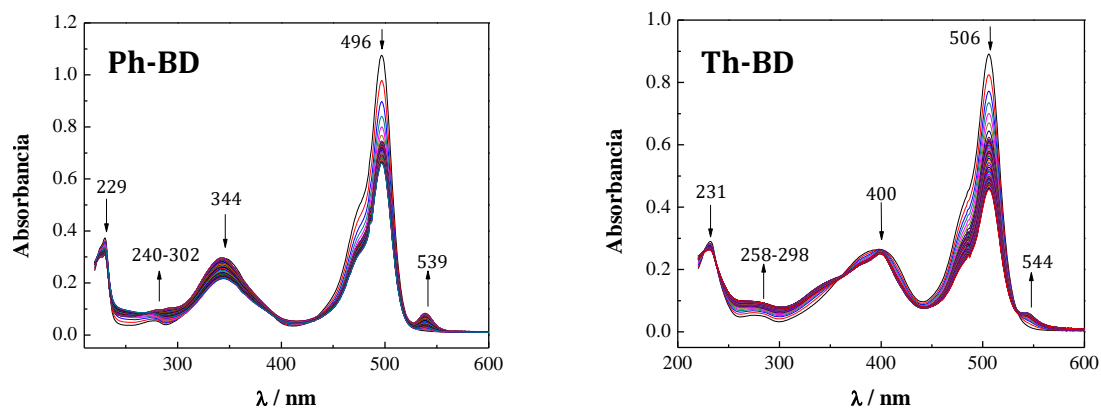


Figura 38. Espectros de absorción UV-vis registrados durante la electrólisis reductiva de **Ph-BD** 0.22 mM a -1.12 V y **Th-BD** 0.20 Mm a -1.02 V en medio $TBAPF_6$ 0.1 M/MeCN. No se observan bandas en la región comprendida entre 600 y 1100 nm.

Tabla 6. Longitud de onda de la banda de absorción asociada al radical anión de los BODIPYs *meso*-sustituidos determinada en medio $TBAPF_6$ 0.1 M/ MeCN.

	Ph-BD	BrBr-BD	HOPh-BD	Th-BD	BrTh-BD	9oxy-BD
$\lambda_{BD^{\bullet-}} / \text{nm}$	539	548	534	544	548	533

Para el caso de **HOPh-BD**, el patrón espectral muestra que además de la disminución de la banda de máxima absorción en 495 nm y la aparición de la señal correspondiente al radical anión en 534 nm, surge una banda ancha con un máximo en 608 nm (Figura 39). Es interesante destacar que esta nueva banda comienza a crecer hasta alcanzar una absorbancia de 0.28 a los 18 s y después disminuye súbitamente a 0.06, para aumentar su absorción nuevamente junto con la aparición de la banda atribuida al radical anión. El hecho de que esta señal se presente a mayores longitudes de onda sugiere que mientras el experimento avanza, se debe generar *in situ* una especie con un mayor grado de conjugación que **HOPh-BD**, pero cuya identidad no se ha podido establecer con la evidencia experimental que se cuenta hasta el momento.

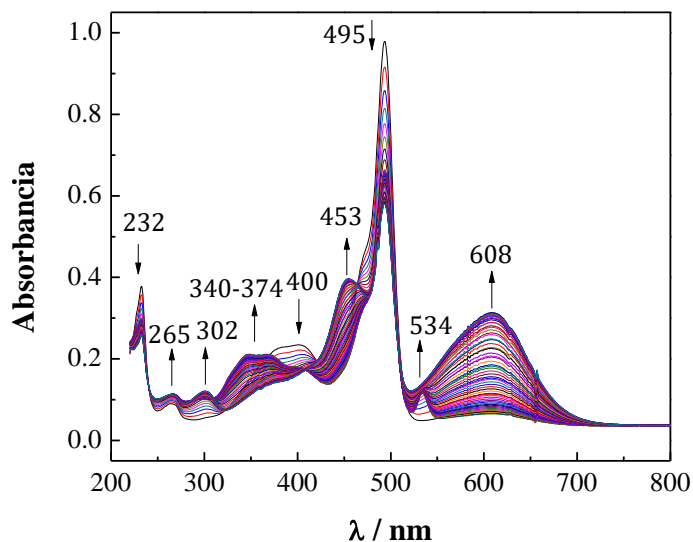


Figura 39. Espectros de absorción UV-vis registrados durante la electrólisis reductiva de **HOPh-BD** 0.22 mM a -1.07 V en medio TBAPF₆ 0.1 M/MeCN. No se observan bandas en la región comprendida entre 800 y 1100 nm.

En la Figura 40 se presentan ejemplos representativos del patrón espectral registrado durante la oxidación de **Ph-BD** y **Th-BD**. Los demás BODIPYs presentaron un comportamiento muy similar. La electroquímica oxidativa muestra el abatimiento de las bandas de absorción características del BODIPY *meso*-sustituido,

donde la banda de máxima absorción disminuye en su intensidad a medida que la electrolisis progresa, nuevamente esto es indicativo de procesos de oxidación centrados en el anillo de BODIPY. Es importante notar, que en la región comprendida entre 550 y 800 nm, hay un incremento en la absorbancia, y aunque no se definen claramente picos de absorción, este comportamiento es congruente con el proceso de oxidación propuesto para los BODIPYs carentes de sustituyentes en las posiciones pirrólicas, para los cuales se propone un posible mecanismo de dimerización, oligomerización y polimerización del radical catión, en donde la adición de unidades monoméricas de BODIPY favorecería en principio la extensión de la conjugación π y consecuentemente la aparición de nuevas bandas de absorción a longitudes de onda mayores.⁶⁸

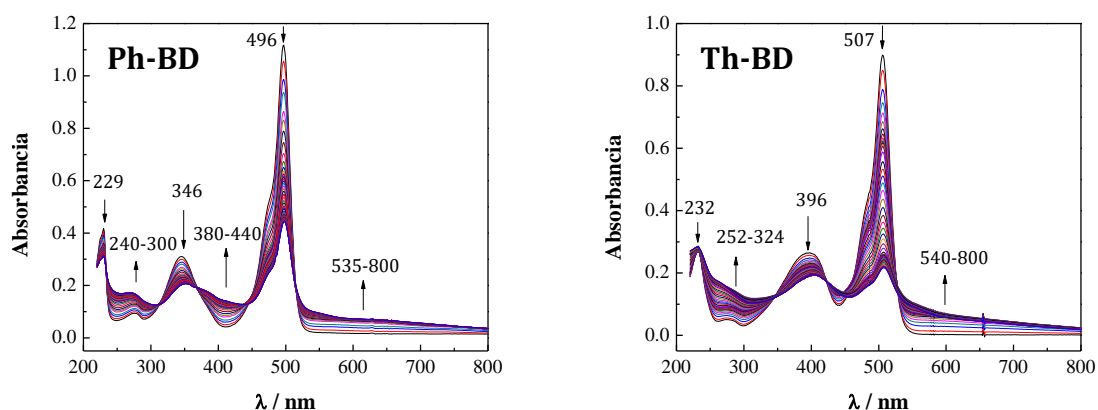


Figura 40. Espectros de absorción UV-vis registrados durante la electrólisis oxidativa de **Ph-BD** 0.22 mM a 1.36 V y **Th-BD** 0.20 Mm a 1.38 V en medio TBAPF₆ 0.1 M/MeCN. No se observan bandas en la región comprendida entre 800 y 1100 nm.

6.5. Cálculos teóricos

Para llevar a cabo un análisis de la distribución electrónica de los BODIPYs *meso*-sustituidos y definir una relación con sus propiedades espectroscópicas y electroquímicas, se efectuaron cálculos computacionales en Spartan 08. Las optimizaciones de geometría, el análisis atómico poblacional y la localización y energías

de los orbitales HOMO-LUMO se calcularon utilizando el método B3LYP considerando un sistema de capa cerrada y con la base 6-31G(d).⁶⁹

Las estructuras optimizadas de los BODIPYs *meso*-sustituídos muestran que los grupos arilo y tiofeno en posición *meso* no se encuentran orientados en el mismo plano con respecto al anillo de borodipirrometano, presentando ángulos diedros (ϕ) entre 45.68° a 52.80°, presentados en la Tabla 7. Esto indica que los sustituyentes en posición *meso* no están completamente conjugados con el núcleo del BODIPY, tal y como se ha descrito para otros ejemplos de BODIPYs *meso*-sustituídos con grupos heteroaromáticos de cinco miembros.⁷⁰

Los mapas de densidad de carga de los orbitales de frontera, revelan que el HOMO de todos los BODIPYs estudiados se concentra sobre los átomos de carbono de las unidades pirrónicas, sin ninguna contribución sobre el carbono *meso*, ni sobre los sustituyentes en dicha posición (Figura 41). El orbital LUMO de **Ph-BD**, **BrPh-BD**, **HOPh-BD**, **Th-BD** y **BrTh-BD** se localiza también sobre el anillo del BODIPY, incluyendo el carbono de la posición *meso*, con una pequeña contribución sobre el sustituyente aromático en la misma; mientras que para **9oxy-BD**, el LUMO se concentra en el borodipirrometano y el oxígeno del sustituyente alifático (Figura 42).

Tabla 7. Parámetros teóricos de los BODIPY *meso*-sustituídos calculados por el método B3LYP con la base 6-31G(d)

	$E_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	$E_{\text{LUMO}} / \text{eV}$	Band gap / eV	ϕ
Ph-BD	-5.87	-2.79	3.08	53.48°
BrPh-BD	-6.00	-2.95	3.05	53.64°
HOPh-BD	-5.82	-2.71	3.11	52.25°
Th-BD	-5.91	-2.91	3.00	45.68°
BrTh-BD	-6.02	-3.05	2.97	45.73°
9oxy-BD	-5.84	-2.36	3.48	-

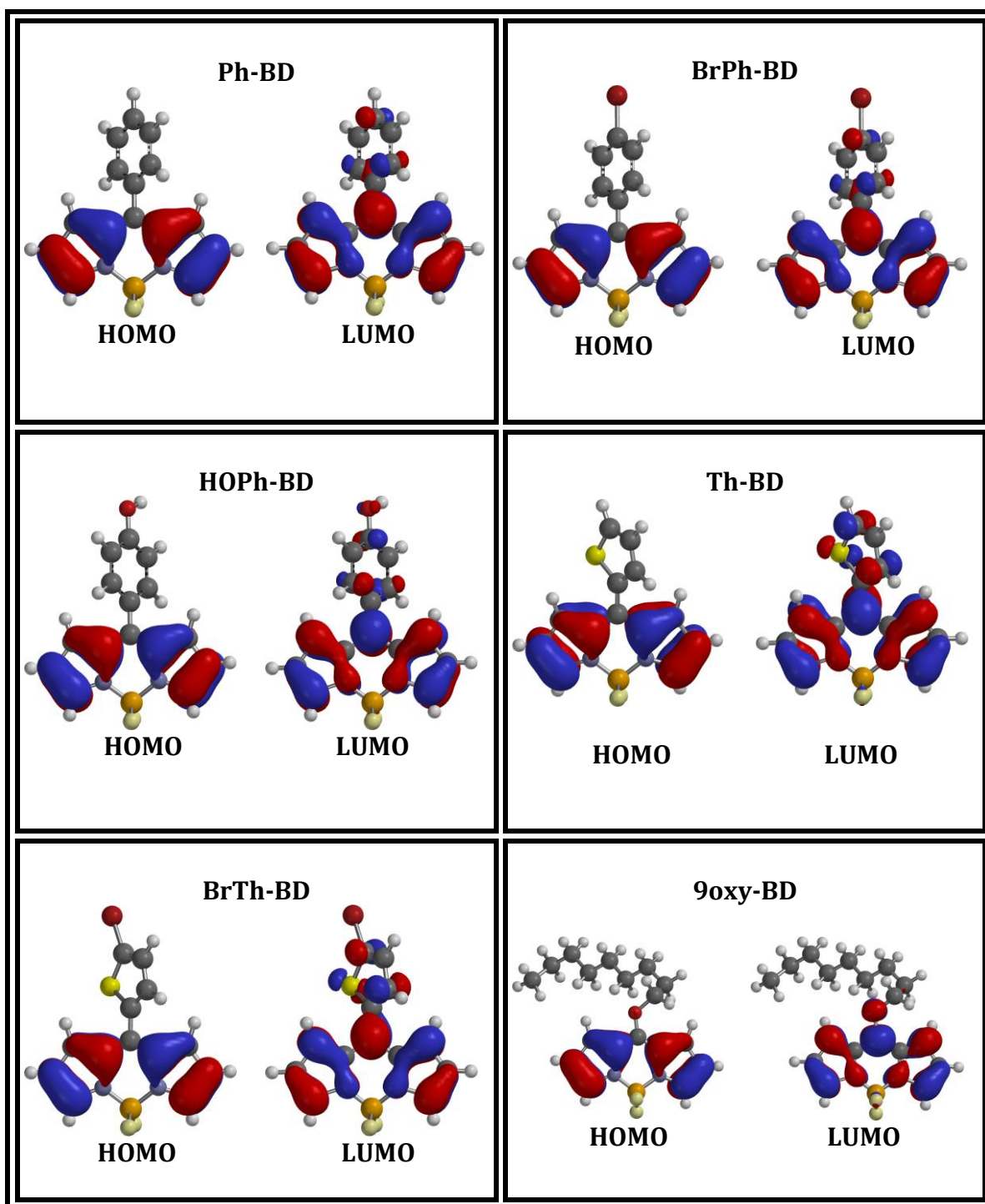


Figura 41. Orbitales HOMO-LUMO obtenidos mediante el método B3LYP con la base 6-31G(d) de los BODIPYs *meso*-sustituídos.

Es sabido que el bandgap de los orbitales HOMO-LUMO (Tabla 7) de las moléculas se encuentra íntimamente relacionado con sus propiedades electroquímicas y espectroscópicas, ya que define las condiciones energéticas que definen sus procesos de oxidación y reducción, así como también sus transiciones electrónicas.^{71,62} Esto resulta congruente al analizar las variaciones de las longitudes de máxima absorción y la diferencia entre los potenciales de las reacciones de oxidación y reducción determinados experimentalmente (Tabla 8), en función de la energía de los orbitales HOMO y LUMO (Figura 42a y b, respectivamente).

El potencial del primer pico de reducción ($E_{1/2(l)}$) muestra una correlación lineal con respecto a la energía del orbital LUMO, con $R^2=0.9585$, desplazándose a potenciales más negativos conforme el proceso de ganancia de un electrón se vuelve más energético (Figura 42c). En cambio, el potencial anódico del primer oxidación ($E_{(1a')}$) no guarda una relación tan marcada con la energía del orbital HOMO (Figura 42d), ya que como se mencionó en la sección (6.1.1), el mecanismo observado es complejo y el proceso es irreversible, por lo que no fue posible obtener el potencial $E_{1/2}$, y evidentemente el potencial del pico anódico $E_{(1a')}$ depende también de la magnitud de las constantes de velocidad de las reacciones químicas acopladas.

Para analizar si los sustituyentes en posición *meso* ejercen un efecto electrónico sobre las propiedades electroquímicas de los BODIPYs *meso*-sustituídos, se relacionaron las constantes σ_p de Hammett reportadas en la literatura^{72,73} (Tabla 8) con los potenciales de reducción y oxidación de los BODIPYs determinados experimentalmente, obteniendo rectas con pendientes de 0.7636 y 1.3907 y coeficientes de correlación de 0.9969 y 0.93013, respectivamente (Figuras 42e y f). Este comportamiento indica que a pesar de que los sustituyentes *meso* no contribuyen activamente en la densidad del HOMO, así como sucede en el LUMO, también pueden modificar las propiedades electroquímicas de los BODIPYs. Asimismo, la longitud de onda de la banda de máxima absorción también presenta una relación lineal tanto con el bandgap teórico, correspondiente a la diferencia de energía de los orbitales HOMO-LUMO, como con el electroquímico,

$\Delta E = E_{(Ia')} - E_{1/2(I)}$, con coeficientes de correlación de 0.9687 y 0.9441 respectivamente, debido a que la separación de los niveles basal y excitado establece la energía necesaria para que se efectúen las transiciones electrónicas. Nuevamente, el menor coeficiente de correlación obtenido a partir de los datos electroquímicos, se puede atribuir a que para la determinación del band gap electroquímico se utilizaron los potenciales de oxidación, en lugar de potenciales $E_{1/2}$.

Tabla 8. Parámetros de los BODIPY *meso*-sustituidos determinados experimentalmente.

	$E_{(Ia')} / V^a$	$E_{1/2(I)} / V^a$	$\Delta E (E_{(Ia')} - E_{1/2(I)}) / V$	λ_{abs} / nm	σ_p
Ph-BD	1.157	-1.151	2.308	496	-0.01
BrPh-BD	1.174	-0.995	2.169	509	0.12
HOPh-BD	1.064	-1.201	2.265	495	-
Th-BD	1.172	-1.057	2.229	505	0.05
BrTh-BD	1.172	-1.002	2.174	509	-
9oxy-BD	0.882	-1.585	2.467	455	-0.34

^aObtenidos a partir de los voltamperogramas cíclicos registrados a 0.1 V/s en TBAPF₆ 0.1 M/MeCN a 25°C. Los potenciales se encuentran reportados vs Fc⁺/Fc.

El análisis atómico poblacional (NPA, por sus siglas en inglés) permite obtener información acerca de la distribución de carga en las moléculas, lo que es de gran utilidad para la interpretación de fenómenos electrónicos. Se utilizó análisis poblacional natural ya que genera resultados independientes de la base empleada para su cálculo y que además ofrece una excelente correlación con las propiedades estructurales.^{74,75} En la Tabla 9 se resumen las cargas atómicas naturales de los BODIPYs *meso*-sustituidos obtenidos mediante simulación molecular. Se encontró que para todos los compuestos analizados, la mayor deficiencia de carga se localiza en los átomos C₃ y C₅ y la posición *meso*, por lo que se propone que estos compuestos se reduzcan a sus respectivos radicales anión al aceptar un electrón en esas posiciones. Por otro lado, la mayor densidad de carga se encuentra localizada sobre los átomos de nitrógeno, por lo que, durante el proceso de oxidación, los electrones podrían ser arrancados del par libre de

electrones sobre el nitrógeno. Evidentemente, tanto el radical anión como el radical catión se deslocalizarán a través del sistema π -conjugado del BODIPY.

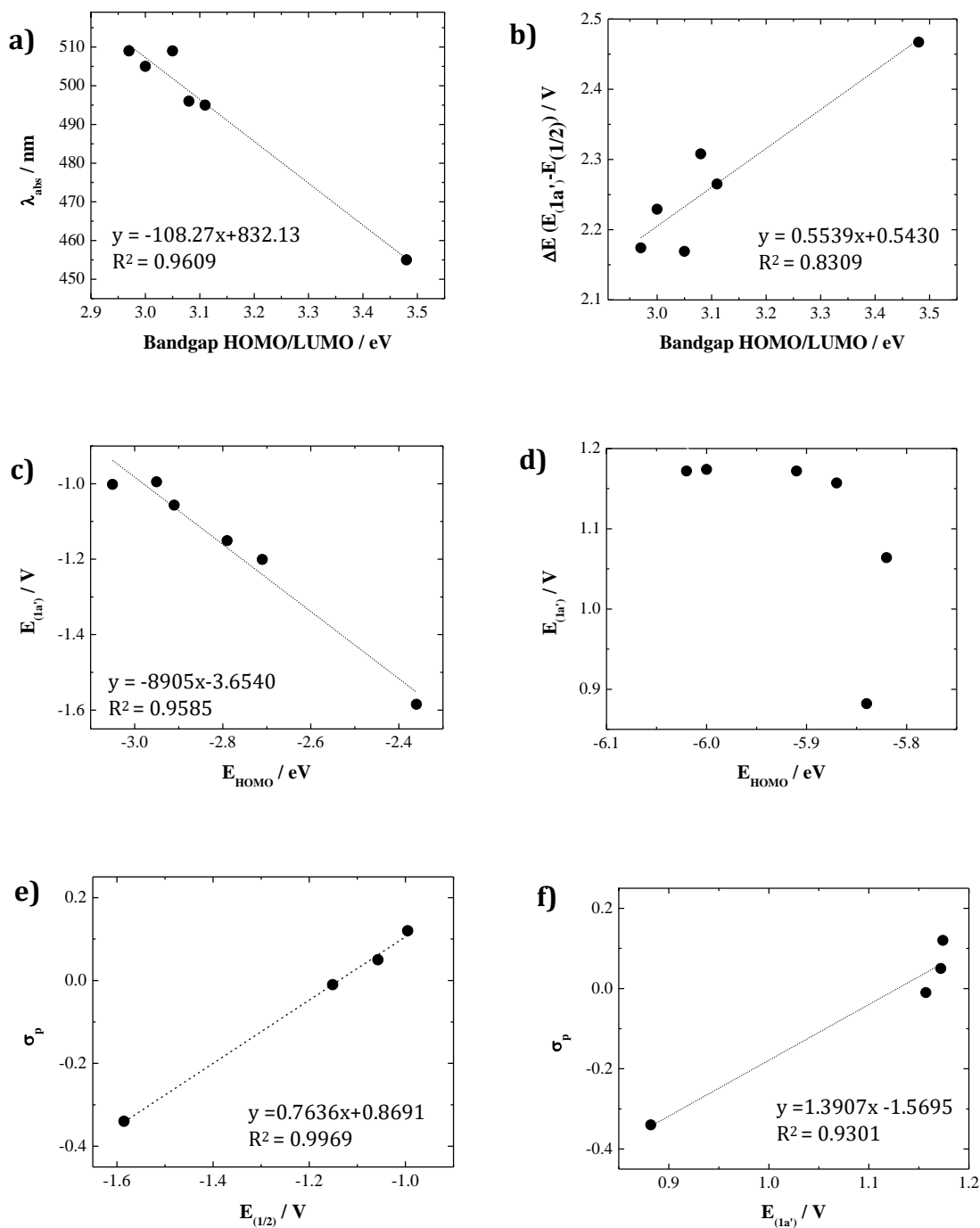
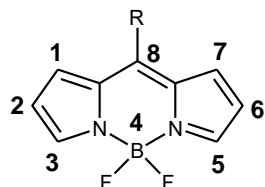


Figura 42. Correlación de las propiedades energéticas, ópticas y electroquímicas de los BODIPYs *meso*-sustituídos.

Tabla 9. Análisis atómico poblacional (NPA) de los BODIPYs *meso*-sustituídos obtenidas mediante el método B3LYP con la base 6-31G(d).



	Ph-BD	BrPh-BD	HOPh-BD	Th-BD	BrTh-BD	9oxy-BD
C₁	-0.224	-0.224	-0.226	-0.226	-0.227	-0.247
C₂	-0.316	-0.314	-0.317	-0.315	-0.313	-0.313
C₃	0.070	0.072	0.067	0.069	0.073	0.053
C₅	0.070	0.073	0.068	0.070	0.073	0.049
C₆	-0.315	-0.313	-0.316	-0.313	-0.312	-0.317
C₇	-0.224	-0.225	-0.226	-0.227	-0.228	-0.224
C₈	0.068	0.063	0.070	0.036	0.030	0.446
N₁	-0.562	-0.561	-0.562	-0.562	-0.562	-0.564
N₂	-0.562	-0.561	-0.562	-0.563	-0.562	-0.553
B	1.284	1.285	1.284	1.284	1.284	1.285
F₁	-0.527	-0.527	-0.527	-0.527	-0.527	-0.527
F₂	-0.527	-0.527	-0.527	-0.527	-0.527	-0.528

7. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos durante el estudio del comportamiento electroquímico y las propiedades fotofísicas de seis BODIPYs *meso*-sustituídos permiten concluir lo siguiente:

El primer proceso de reducción de los BODIPYs procede a través de un proceso más complicado que la simple transferencia electrónica para pasar de BD a $BD^{\bullet-}$, que se ha sugerido. Experimentos de electrólisis a potencial controlado, demostraron la alta inestabilidad de la especie radical anión. El análisis por simulación digital de voltamperogramas cíclicos experimentales registrados a diferentes concentraciones y velocidades barrido puso en evidencia que la especie $BD^{\bullet-}$ se descompone vía una reacción unimolecular, generando un producto que puede también reducirse a un potencial igual o menor al del par BD/ $BD^{\bullet-}$. Solamente para **Th-BD** se observó que el radical anión sigue un mecanismo bimolecular. Espectros de absorción de las especies electrogeneradas *in-situ* permitieron identificar la presencia del $BD^{\bullet-}$.

Se demostró que durante el segundo proceso de reducción ocurren reacciones químicas acopladas que provocan una drástica disminución en la corriente del segundo proceso de reducción. Estudios en presencia de cantidades crecientes de agua permitieron descartar la existencia de procesos de transferencia de protones concertados a la transferencia de carga como responsables. En tanto que a través del efecto de la concentración y la velocidad de barrido se demostró la existencia de reacciones bimoleculares que involucran a la especie dianión, BD^{2-} . Pero desafortunadamente, con la información disponible, no se logró identificar si la reacción bimolecular ocurre con BD, ó con $BD^{\bullet-}$.

Se corroboró, que la ausencia de sustituyentes en los anillos pirrólicos conduce a inestabilidad de la especie $BD^{\bullet+}$, conduciendo a reacciones de dimerización y oligomerización.

Los experimentos de espectroelectroquímica evidencian que los procesos de reducción y oxidación están centrados sobre el anillo de BODIPY y no sobre el sustituyente en

posición *meso*. El análisis atómico poblacional permitió proponer que el primer electrón tiene mayor probabilidad de ser aceptado en las posiciones C₅ ó C₆ que corresponden a los átomos más deficientes electrónicamente; en tanto que durante la oxidación, el electrón no apareado puede localizarse sobre de los átomos de nitrógeno que son los sitios con mayor densidad electrónica.

El análisis de los potenciales rédox de los procesos de oxidación y reducción con las constantes sigma de Hammett y los orbitales HOMO y LUMO, permitió demostrar que los sustituyentes modifican la energética del primer proceso de reducción; afectando poco el proceso de oxidación.

8. PERSPECTIVAS

La elucidación completa del mecanismo de electrodo del primer proceso de reducción de los BODIPYs *meso*-sustituidos requiere la realización de experimentos adicionales que sustenten las reacciones químicas acopladas propuestas; incluyendo el aislamiento y caracterización de los productos resultantes de la electrólisis exhaustiva de los BODIPYs.

En cuanto al segundo proceso de reducción, para poder identificar las reacciones bimoleculares responsables de la disminución en la corriente, sería importante complementar los estudios con experimentos de electrólisis a potencial controlado y espectroelectroquímica UV-Vis, aunados a la investigación a detalle por medio de simulación digital.

9. REFERENCIAS

- (1) Loudet, A.; Burgess, K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (11), 4891–4932.
- (2) Treibs, A.; Kreuzer, F.-H. Difluorboryl-Komplexe von Di- Und Tripyrrylmethenen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718* (1), 208–223.
- (3) Monsma, F. J.; Barton, a C.; Kang, H. C.; Brassard, D. L.; Haugland, R. P.; Sibley, D. R. Characterization of Novel Fluorescent Ligands with High Affinity for D1 and D2 Dopaminergic Receptors. *J. Neurochem.* **1989**, *52* (5), 1641–1644.
- (4) Baruah, M.; Qin, W.; Basarić, N.; De Borggraeve, W. M.; Boens, N. BODIPY-Based Hydroxyaryl Derivatives as Fluorescent pH Probes. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (10), 4152–4157.
- (5) Dvivedi, A.; Rajakannu, P.; Ravikanth, M. Meso-Salicylaldehyde Substituted BODIPY as a Chemodosimetric Sensor for Cyanide Anions. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (9), 4054–4062.
- (6) Khan, T. K.; Sheokand, P.; Agarwal, N. Synthesis and Studies of Aza-BODIPY-Based π -Conjugates for Organic Electronic Applications. *European J. Org. Chem.* **2014**, *2014* (7), 1416–1422.
- (7) Gou, G.; Shi, L.; Zhou, B.; Chen, X.; Liu, W.; Mang, C. Electronic Structures and Theoretical Electronic Spectra of Meso -Phenyl and 3 , 5-Diaryl Substituted BODIPY Dyes. **2015**, *717*, 167–170.
- (8) Bañuelos, J.; Arbeloa, F. L.; Arbeloa, T.; Martinez, V.; Arbeloa, I. L. BODIPY Laser Dyes Applied in Sensing and Monitoring Environmental Properties. *Chromic Mater. Phenom. their Technol. Appl.* **2012**, 641–677.
- (9) Yu, C.; Xu, Y.; Jiao, L.; Zhou, J.; Wang, Z.; Hao, E. Isoindole-BODIPY Dyes as Red to near-Infrared Fluorophores. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18* (21), 6437–6442.
- (10) Lincoln, R.; Greene, L. E.; Bain, C.; Flores-Rizo, J. O.; Bohle, D. S.; Cosa, G. When Push Comes to Shove: Unravelling the Mechanism and Scope of Nonemissive Meso-Unsaturated BODIPY Dyes. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (13), 4758–4765.
- (11) Yin, X.; Li, Y.; Li, Y.; Zhu, Y.; Tang, X.; Zheng, H.; Zhu, D. Electrochromism Based on the Charge Transfer Process in a Ferrocene-BODIPY Molecule. *Tetrahedron* **2009**, *65* (40), 8373–8377.
- (12) Jagtap, K. K.; Shivran, N.; Mula, S.; Naik, D. B.; Sarkar, S. K.; Mukherjee, T.; Maity, D. K.; Ray, A. K. Change of Boron Substitution Improves the Lasing Performance of Bodipy Dyes: A Mechanistic Rationalisation. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (2), 702–708.

- (13) Zhao, W.; Carreira, E. M. Conformationally Restricted Aza-Bodipy: A Highly Fluorescent, Stable, near-Infrared-Absorbing Dye. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (11), 1677–1679.
- (14) Nepomnyashchii, A. B.; Bröring, M.; Ahrens, J.; Bard, A. J. Synthesis, Photophysical, Electrochemical, and Electrogenenerated Chemiluminescence Studies. Multiple Sequential Electron Transfers in BODIPY Monomers, Dimers, Trimers, and Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (22), 8633–8645.
- (15) Nepomnyashchii, A. B.; Cho, S.; Rossky, P. J.; Bard, A. J. Dependence of Electrochemical and Electrogenenerated Chemiluminescence Properties on the Structure of BODIPY Dyes. Unusually Large Separation between Sequential Electron Transfers. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (49), 17550–17559.
- (16) Nepomnyashchii, A. B.; Bard, A. J. Electrochemistry and Electrogenenerated Chemiluminescence of BODIPY Dyes. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (11), 1844–1853.
- (17) Burghart, A.; Kim, H.; Welch, M. B.; Thoresen, L. H.; Reibenspies, J.; Burgess, K.; Bergström, F.; Johansson, L. B. Å. 3,5-Diaryl-4,4-Difluoro-4-Bora-3a,4a-Diaza-S-Indacene (BODIPY) Dyes: Synthesis, Spectroscopic, Electrochemical, and Structural Properties. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (21), 7813–7819.
- (18) Lakshmi, V.; Ravikanth, M. Synthesis, Spectral and Electrochemical Properties of Phenylated Boron-Dipyrromethenes. *Dye. Pigment.* **2013**, *96* (3), 665–671.
- (19) Lakshmi, V.; Shaikh, M. S.; Ravikanth, M. Synthesis and Properties of Meso-Unsubstituted 3-Pyrrolyl Boron Dipyrromethene. *J. Fluoresc.* **2013**, *23* (3), 519–525.
- (20) Bura, T.; Hablot, D.; Ziessel, R. Fluorescent Boron Dipyrromethene (Bodipy) Dyes Having Two and Four Vinyl Residues. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52* (18), 2370–2374.
- (21) Dick, J. E.; Poirel, A.; Ziessel, R.; Bard, A. J. Electrochemistry, Electrogenenerated Chemiluminescence, and Electropolymerization of Oligothiényl-BODIPY Derivatives. *Electrochim. Acta* **2015**, *178*, 234–239.
- (22) Nepomnyashchii, A. B.; Bröring, M.; Ahrens, J.; Bard, A. J. Chemical and Electrochemical Dimerization of BODIPY Compounds: Electrogenenerated Chemiluminescent Detection of Dimer Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (48), 19498–19504.
- (23) Nepomnyashchii, A. B.; Pistner, A. J.; Bard, A. J.; Rosenthal, J. Synthesis, Photophysics, Electrochemistry and Electrogenenerated Chemiluminescence of PEG-Modified BODIPY Dyes in Organic and Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (11), 5599–5609.

- (24) Lakshmi, V.; Ravikanth, M. Brominated Boron Dipyrrins: Synthesis, Structure, Spectral and Electrochemical Properties. *Dalton Trans.* **2012**, 41 (19), 5903–5911.
- (25) Kusaka, S.; Sakamoto, R.; Kitagawa, Y.; Okumura, M.; Nishihara, H. Meso-Alkynyl BODIPYs: Structure, Photoproperties, π -Extension, and Manipulation of Frontier Orbitals. *Chem. - An Asian J.* **2013**, 8 (4), 723–727.
- (26) Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A. The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, 47 (7), 1184–1201.
- (27) Kamkaew, A.; Lim, S. H.; Lee, H. B.; Kiew, L. V.; Chung, L. Y.; Burgess, K. BODIPY Dyes in Photodynamic Therapy. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (1), 77–88.
- (28) Gayathri, T.; Barui, A. K.; Prashanthi, S.; Patra, C. R.; Singh, S. P. Meso-Substituted BODIPY Fluorescent Probes for Cellular Bio-Imaging and Anticancer Activity. *RSC Adv.* **2014**, 4 (88), 47409–47413.
- (29) Palao, E.; Duran-Sampedro, G.; De La Moya, S.; Madrid, M.; García-López, C.; Agarrabeitia, A. R.; Verbelen, B.; Dehaen, W.; Boens, N.; Ortiz, M. J. Exploring the Application of the Negishi Reaction of HaloBODIPYs: Generality, Regioselectivity, and Synthetic Utility in the Development of BODIPY Laser Dyes. *J. Org. Chem.* **2016**, 81 (9), 3700–3710.
- (30) Kaneza, N.; Zhang, J.; Liu, H.; Archana, P. S.; Shan, Z.; Vasiliu, M.; Polansky, S. H.; Dixon, D. A.; Adams, R. E.; Schmehl, R. H.; et al. Electrochemical and Spectroscopic Properties of Boron Dipyrrromethene–Thiophene–Triphenylamine-Based Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (17), 9068–9080.
- (31) Alotto, P.; Guarnieri, M.; Moro, F. Redox Flow Batteries for the Storage of Renewable Energy: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, 29, 325–335.
- (32) Winsberg, J.; Hagemann, T.; Muench, S.; Friebe, C.; Häupler, B.; Janoschka, T.; Morgenstern, S.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. Poly(boron-Dipyrrromethene)-A Redox-Active Polymer Class for Polymer Redox-Flow Batteries. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (10), 3401–3405.
- (33) Lv, Y.; Wei, W. E. I.; Xie, Y. A Bodipy-Phenol-Based Sensor for Selectively Recognizing Three Basic Anions. *J. Chil. Chem. Soc.* **2015**, 1 (60), 2843–2846.
- (34) Jia, M. Y.; Niu, L. Y.; Zhang, Y.; Yang, Q. Z.; Tung, C. H.; Guan, Y. F.; Feng, L. BODIPY-Based Fluorometric Sensor for the Simultaneous Determination of Cys, Hcy, and GSH in Human Serum. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (10), 5907–5914.
- (35) Urano, Y.; Asanuma, D.; Hama, Y.; Koyama, Y.; Barrett, T.; Kamiya, M.; Nagano, T.; Watanabe, T.; Hasegawa, A.; Choyke, P. L.; et al. Selective Molecular Imaging of Viable Cancer Cells with pH-Activatable Fluorescence Probes. *Nat. Med.* **2009**, 15 (1), 104–109.

- (36) Xochitiotzi-Flores, E.; Jiménez-Sánchez, A.; García-Ortega, H.; Sánchez-Puig, N.; Romero-Ávila, M.; Santillan, R.; Farfán, N. Optical Properties of Two Fluorene Derived BODIPY Molecular Rotors as Fluorescent Ratiometric Viscosity Probes. *New J. Chem.* **2016**, *40* (5), 4500–4512.
- (37) Bard, J. A. *Electrogenerated Chemiluminescence*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004.
- (38) Hesari, M.; Ding, Z. Review—Electrogenerated Chemiluminescence: Light Years Ahead. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (4), H3116–H3131.
- (39) Miao, W. Electrogenerated Chemiluminescence and Its Biorelated Applications. **2008**, 2506–2553.
- (40) Xochitiotzi-Flores, E.; Islas-Mejía, A. A.; García-Ortega, H.; Romero-Ávila, M.; Mendez-Stivalet, J. M.; Carreón-Castro, M. D. P.; Santillan, R.; Maldonado-Domínguez, M.; Arcos-Ramos, R.; Farfán, N. On the Structure of Meso-Substituted F-BODIPYs and Their Assembly in Molecular Crystals: An Experimental-Theoretical Approach. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *805*, 148–157.
- (41) Kadish, K. M.; Ding, J. Q.; Malinski, T. Resistance of Nonaqueous Solvent Systems Containing Tetraalkylammonium Salts. Evaluation of Heterogeneous Electron Transfer Rate Constants for the Ferrocene/ferrocenium Couple. *Anal. Chem.* **1984**, *56* (12), 1741–1744.
- (42) Bond, A. M.; Oldham, K. B.; Snook, G. A. Use of the Ferrocene Oxidation Process to Provide Both Reference Electrode Potential Calibration and a Simple Measurement (via Semiintegration) of the Uncompensated Resistance in Cyclic Voltammetric Studies in High-Resistance Organic Solvents. *Anal. Chem.* **2000**, *72* (15), 3492–3496.
- (43) Wang, Y.; Rogers, E. I.; Compton, R. G. The Measurement of the Diffusion Coefficients of Ferrocene and Ferrocenium and Their Temperature Dependence in Acetonitrile Using Double Potential Step Microdisk Electrode Chronoamperometry. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *648* (1), 15–19.
- (44) Macías-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. Study of the Effects of Ion Pairing and Activity Coefficients on the Separation in Standard Potentials for Two-Step Reduction of Dinitroaromatics. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (30), 14642–14647.
- (45) Zoski, C. *Handbook of Electrochemistry*; Elsevier B.V.: The Netherlands, 2007.
- (46) Baranski, A.; Fawcett, W.; Gilbert, C. Use of Microelectrodes for the Rapid Determination of the Number of Electrons Involved in an Electrode Reaction. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 166–170.
- (47) Harris, D. *Quantitative Chemical Analysis*, 7th editio.; W. H. Freeman and Company: New York, 2007.

- (48) Tessensohn, M. E.; Hirao, H.; Webster, R. D. Electrochemical Properties of Phenols and Quinones in Organic Solvents Are Strongly Influenced by Hydrogen-Bonding with Water. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (2), 1081–1090.
- (49) Wipf, D. O.; Wightman, R. M. Rapid Cleavage Reactions of Haloaromatic Radical Anions Measured with Fast-Scan Cyclic Voltammetry. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4286–4291.
- (50) Staley, P. A.; Lopez, E. M.; Clare, L. A.; Smith, D. K. Kinetic Stabilization of Quinone Dianions via Hydrogen Bonding by Water in Aprotic Solvents. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (35), 20319–20327.
- (51) Ulrich, G.; Goeb, S.; De Nicola, A.; Retailleau, P.; Ziessel, R. Chemistry at Boron: Synthesis and Properties of Red to near-IR Fluorescent Dyes Based on Boron-Substituted Diisoindolomethene Frameworks. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (11), 4489–4505.
- (52) Evans, D. H.; René, A. Reinvestigation of a Former Concerted Proton-Electron Transfer (CPET), the Reduction of a Hydrogen-Bonded Complex between a Proton Donor and the Anion Radical of 3,5-Di-Tert-Butyl-1,2-Benzoquinone. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (14), 4844–4848.
- (53) Lehmann, M. W.; Evans, D. H. Mechanism of the Electrochemical Reduction of 3,5-Di-Tert-Butyl-1,2-Benzoquinone. Evidence for a Concerted Electron and Proton Transfer Reaction Involving a Hydrogen-Bonded Complex as Reactant. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8877–8884.
- (54) René, A.; Evans, D. H. Electrochemical Reduction of Some O-Quinone Anion Radicals: Why Is the Current Intensity so Small? *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14554–14460.
- (55) Lehmann, M. W.; Evans, D. H. Anomalous Behavior in the Two-Step Reduction of Quinones in Acetonitrile. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500* (1–2), 12–20.
- (56) Macías, N. A.; Evans, D. H. Association Reactions of the Anion Radicals of Some Hydroxyquinones: Evidence for Formation of π - and σ -Dimers As Well As a Neutral-Anion Radical Complex. *J Phys Chem C* **2010**, No. 4, 1285–1292.
- (57) Macías, N. A.; Felton, G. A. N.; Evans, D. H. Contrasting Behavior in the Reduction of Two Types of Reversible Dimerization of Anion Radicals 1,2-Aceanthrylenedione. Two Types of Reversible Dimerization of Anion Radicals. *J Phys Chem C* **2009**, *113* (1), 338–345.
- (58) Kinlen, P. J.; Evans, D. H.; Nelsen, S. F. Electrochemical Oxidation of Tetramethylhydrazine, 1,1-Dimethyl-2,2-Dibenzylhydrazine and Tetrabenzyl-Hydrazine. **1979**, *97*, 265–281.

- (59) Clare, L. A.; Rojas-Sligh, L. E.; Maciejewski, S. M.; Kangas, K.; Woods, J. E.; Deiner, L. J.; Cooksy, A.; Smith, D. K. The Effect of H-Bonding and Proton Transfer on the Voltammetry of 2,3,5,6-Tetramethyl-P-Phenylenediamine in Acetonitrile. An Unexpectedly Complex Mechanism for a Simple Redox Couple. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (19), 8938–8949.
- (60) Gupta, N.; Linschitz, H. Hydrogen-Bonding and Protonation Effects in Electrochemistry of Quinones in Aprotic Solvents. **1997**, *7863* (12), 6384–6391.
- (61) Liu, X.; Xu, Z.; Cole, J. M. Molecular Design of UV-Vis Absorption and Emission Properties in Organic Fluorophores: Toward Larger Bathochromic Shifts, Enhanced Molar Extinction Coefficients, and Greater Stokes Shifts. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (32), 16584–16595.
- (62) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- (63) Lakowics, J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd edition; Springer: Singapore, 2006.
- (64) Chen, Y.; Zhao, J.; Guo, H.; Xie, L. Geometry Relaxation-Induced Large Stokes Shift in Red-Emitting Borondipyrromethenes (BODIPY) and Applications in Fluorescent Thiol Probes. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (5), 2192–2206.
- (65) Zhang, X.; Yu, H.; Xiao, Y. Replacing Phenyl Ring with Thiophene an Approach to Longer Wavelength Aza-Dipyrromethene Boron Difluoride (Aza-BODIPY) Dyes. **2012**, *77*, 669–673.
- (66) Gresser, R.; Hartmann, H.; Wrackmeyer, M.; Leo, K.; Riede, M. Synthesis of Thiophene-Substituted Aza-BODIPYs and Their Optical and Electrochemical Properties. *Tetrahedron* **2011**, *67* (37), 7148–7155.
- (67) Richards, V. J.; Gower, A. L.; Smith, J. E. H. B.; Davies, E. S.; Lahaye, D.; Slater, A. G.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Kays, D. L. Synthesis and Characterisation of BODIPY Radical Anions. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (12), 1751.
- (68) Hayashi, Y.; Yamaguchi, S.; Cha, W. Y.; Kim, D.; Shinokubo, H. Synthesis of Directly Connected BODIPY Oligomers through Suzuki-Miyaura Coupling. *Org. Lett.* **2011**, *13* (12), 2992–2995.
- (69) Frisch, M. J.; Pople, J. a.; Binkley, J. S. Self-Consistent Molecular Orbital Methods 25. Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80* (7), 3265.
- (70) Sharma, R.; vellanki, L.; Chatterjee, T.; Ravikanth, M. Effect of Five Membered Aromatic Heterocycle at Meso-Position on the Electronic Properties of 3-Pyrrolyl BODIPY. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 5855–5860.
- (71) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd edition; John Wiley & Sons, Inc, 2001.

- (72) Perrin, D. D.; Dempsey, B.; P., S. E. *Pka Predictions for Organic Acids and Bases*, 1st edition; Chapman & Hall, 1981.
- (73) Lincoln, R.; Greene, L. E.; Krumova, K.; Ding, Z.; Cosa, G. Electronic Excited State Redox Properties for BODIPY Dyes Predicted from Hammett Constants: Estimating the Driving Force of Photoinduced Electron Transfer. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (45), 10622–10630.
- (74) Reed, Alan E.; Weinstock, Robert B.; Weinhold, F. Natural Population Analysis. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83* (2), 735–746.
- (75) Gross, K. C.; Seybold, P. G. Substituent Effects on the Physical Properties and pKa of Aniline. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *80*, 1107–1115.
- (76) Evans, D. H. Voltammetry: Doing Chemistry with Electrodes. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10* (9), 313–319.
- (77) Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60* (9), 9242–9245.
- (78) Ching, S.; Dudek, R.; Tabet, E. Cyclic Voltammetry with Ultramicroelectrodes. *J. Chem. Educ.* **1994**, *71* (7), 602–605.
- (79) Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, 3rd edition; John Wiley & Sons, Inc: New Jersey, 2006.
- (80) Heineman, W. R. Spectroelectrochemistry: The Combination of Optical and Electrochemical Techniques. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60* (4), 305.

ANEXOS

Anexo A. Caracterización electroquímica

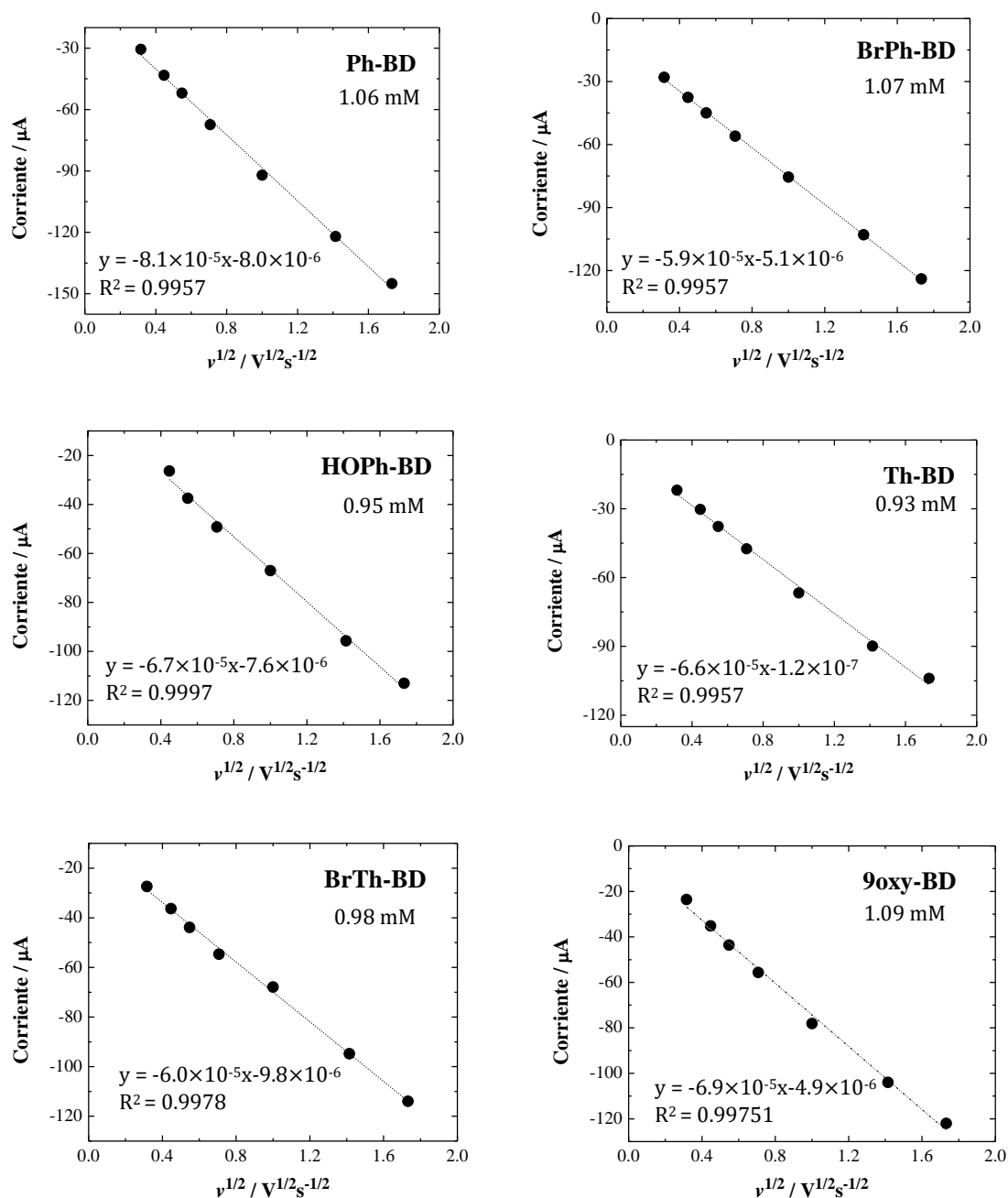


Figura 43. Corrientes del primer pico de reducción (I_c) en función de $v^{1/2}$, obtenidas a partir de voltamperogramas cíclicos experimentales en TBAPF₆ 0.1 M / MeCN a 25°C.

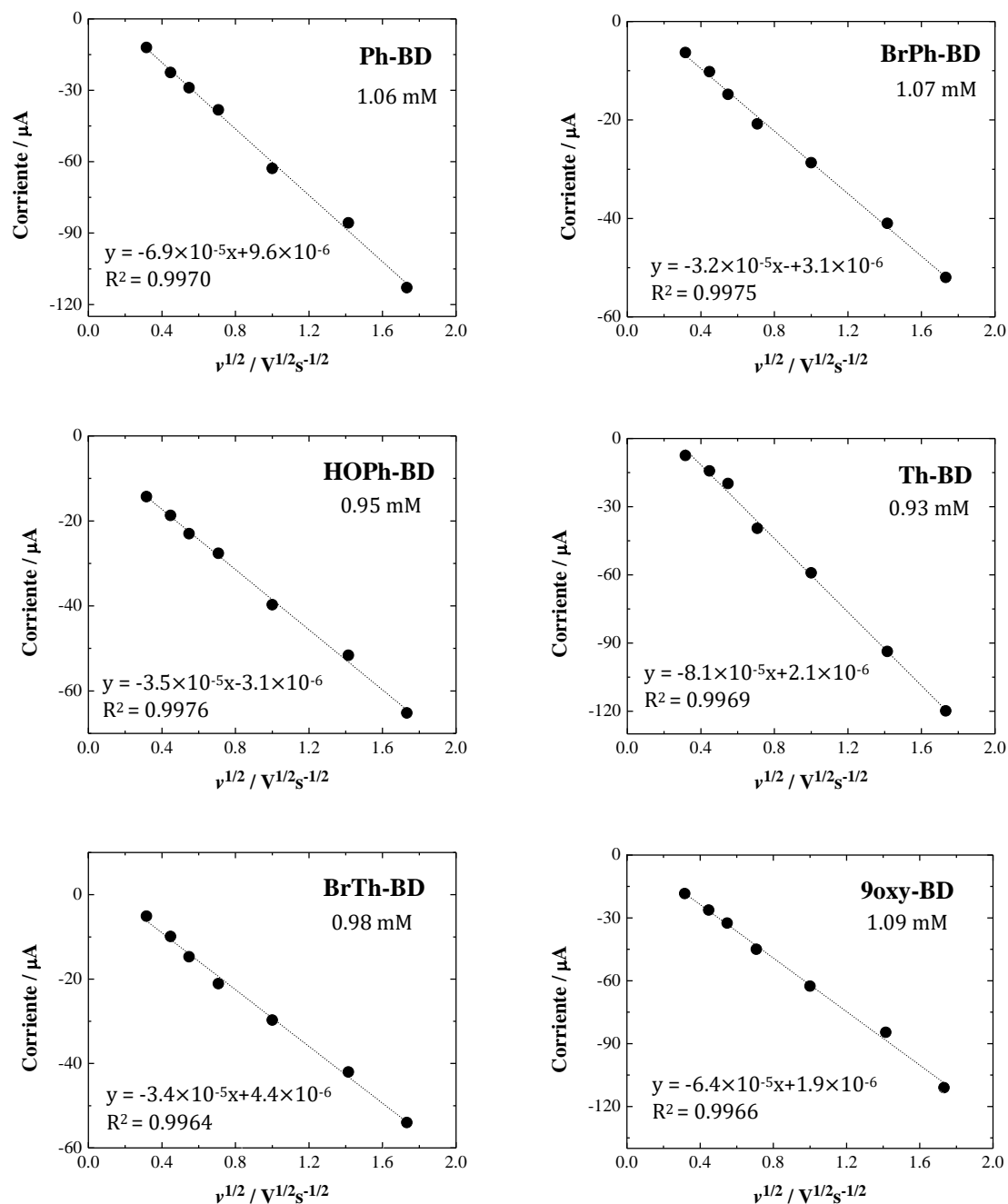


Figura 44. Corrientes del segundo pico de reducción (**IIc**) en función de $v^{1/2}$, obtenidas a partir de voltamperogramas cíclicos experimentales en TBAPF₆ 0.1 M / MeCN a 25°C.

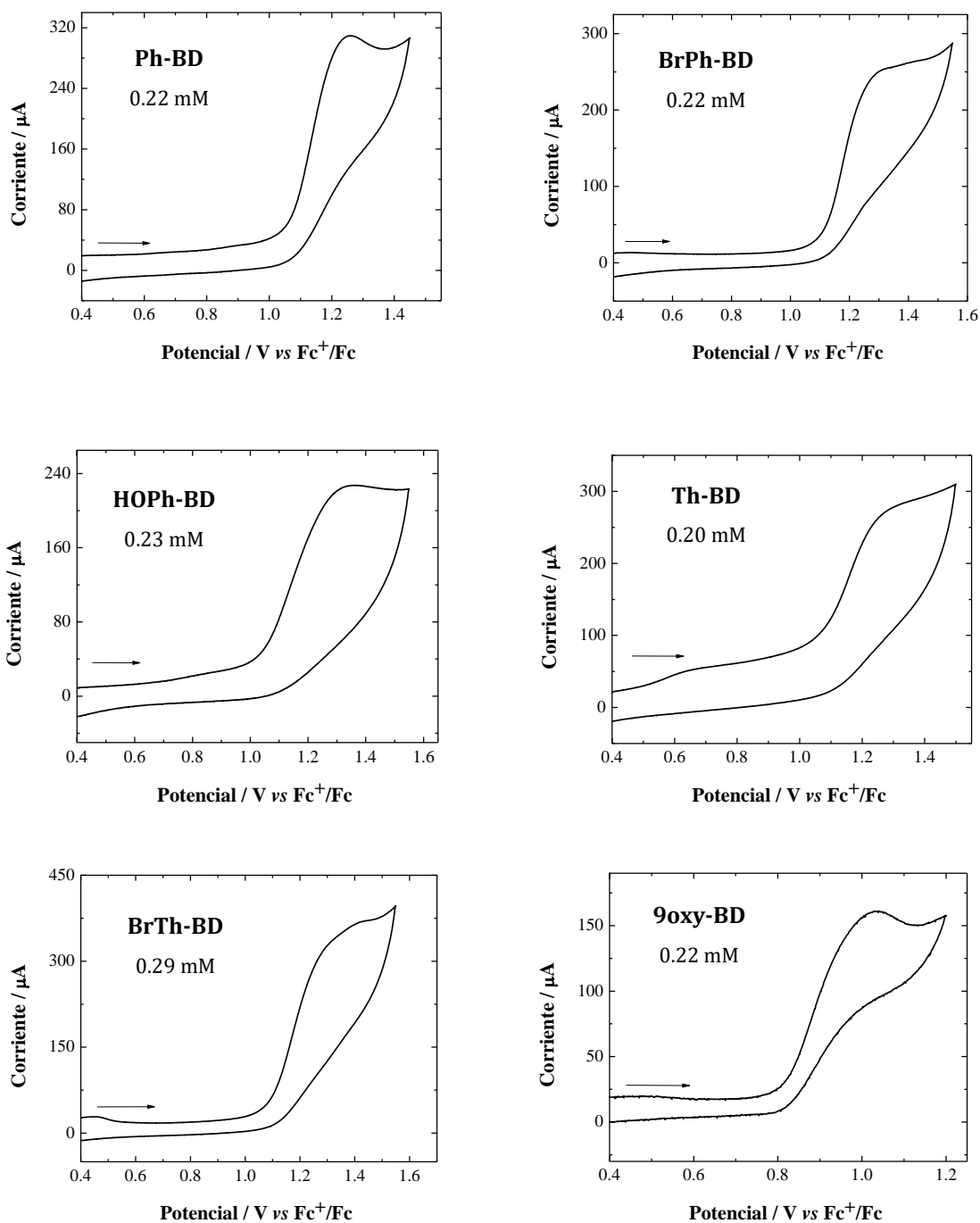


Figura 45. Voltamperogramas cíclicos en sentido anódico de los BODIPYs *meso*-sustituídos en medio TBAPF₆ 0.1 M/MeCN a 25 °C. Velocidad de barrido: 0.1 Vs⁻¹. Electrodo de trabajo de malla de Pt y con el arreglo de celda que se describe en la Figura 15.

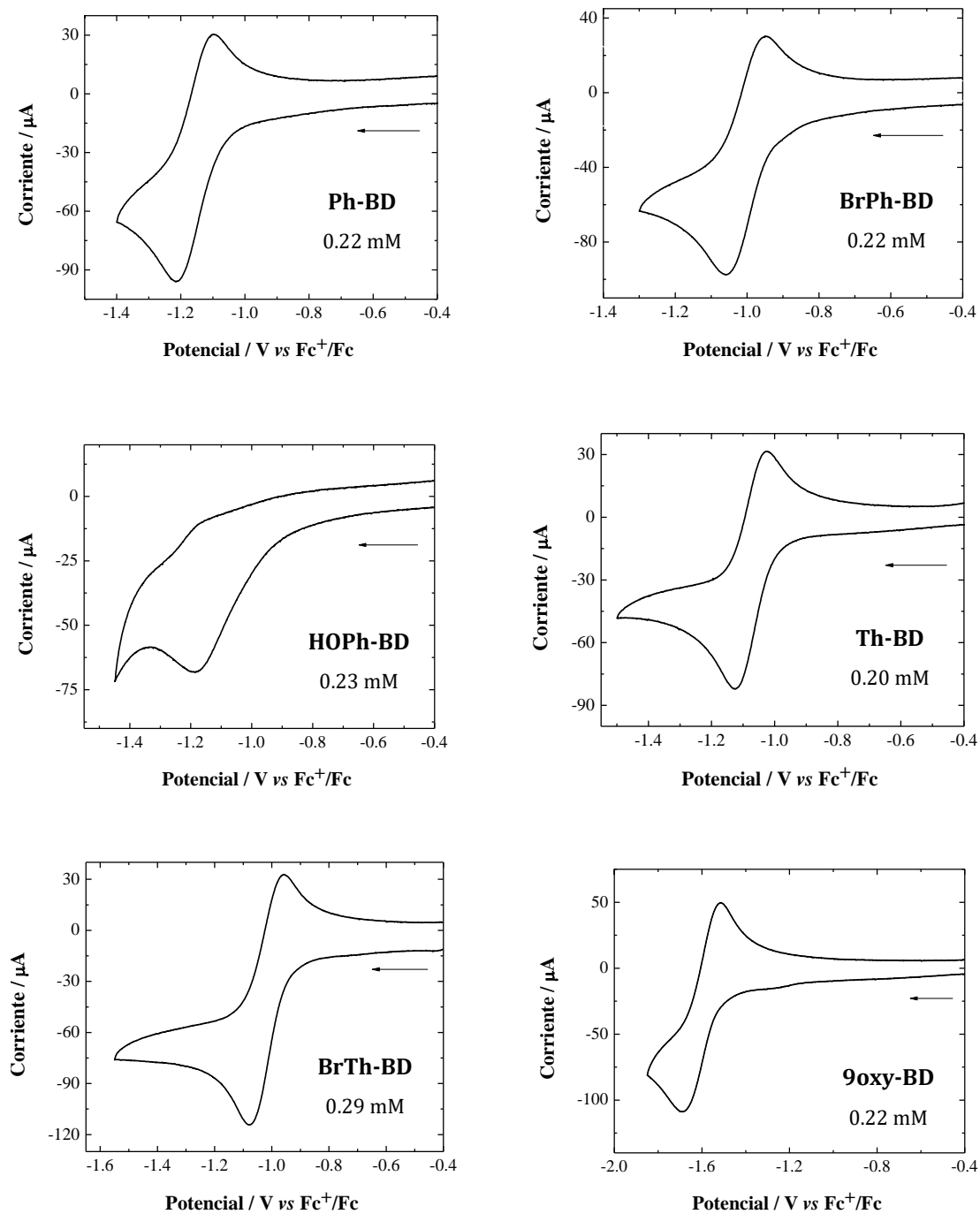


Figura 46. Voltamperogramas cíclicos en sentido catódico de los BODIPYs *meso*-sustituídos en medio TBAPF₆ 0.1 M/MeCN a 25 °C. Velocidad de barrido: 0.1 Vs⁻¹. Electrodo de trabajo de malla de Pt y con el arreglo de celda que se describe en la Figura 15.

Anexo B. Fundamentos de las técnicas empleadas

B.1. Electrólisis a potencial controlado

La electrólisis a potencial controlado es una técnica coulombimétrica que está diseñada para la transformación electroquímica de todo el analito en disolución, por lo que tiene gran utilidad en la cuantificación de especies electroactivas, la determinación del número de electrones transferidos y la electrosíntesis de nuevos materiales.

La celda de electrólisis consiste de en un arreglo de tres electrodos: el electrodo de trabajo tiene una gran área superficial para asegurar que la totalidad del analito sea reducido u oxidado, dependiendo de las condiciones; adicionalmente, el experimento se realiza con agitación constante y burbujeo de nitrógeno, lo que favorece que todas las moléculas de analito se aproximen a la superficie del electrodo. El electrodo auxiliar debe estar en un compartimiento separado de la disolución, para asegurar que los productos de la reacción inversa no afecten a la reacción de interés. El arreglo de celda utilizado para la electrólisis se esquematiza en la Figura 14. El experimento se lleva a cabo aplicando pasos de potencial desde un valor donde no exista corriente faradaica hasta un potencial en donde ocurre un proceso rédox de la especie electroactiva, entonces el potencial constante hasta que todas las moléculas de analito se han transformado.⁴⁵

Una vez completada la electrólisis, se obtiene una curva de la carga (Q) en función del tiempo (Figura 47), cuyo elemento más útil es cuando la carga permanece en un valor constante, ya que aplicando la ley de Faraday: $Q = nFN_0$ y conociendo los moles de analito (N_0) se puede obtener el número de electrones correspondiente a la transferencia de carga de la reacción estudiada

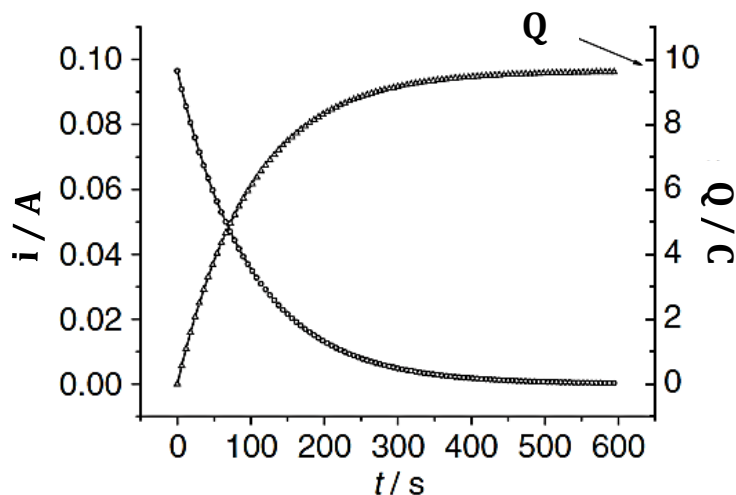


Figura 47. Curvas de corriente vs tiempo (círculos) y carga vs tiempo (triángulos) obtenidas por electrólisis a potencial controlado.⁴⁵

B.2. Absorción UV-visible

Cuando una molécula absorbe radiación UV-visible ocurre una transición electrónica por la promoción de un electrón desde el orbital HOMO hasta LUMO, generando una molécula en estado excitado. Para que un compuesto pueda absorber en la región UV-visible debe contar con una estructura con un sistema de electrones π conjugado, que entre más grande sea su extensión, menor es la energía de la transición y consecuentemente, absorbe a una longitud de onda mayor.⁶²

La eficiencia de la absorción de la luz a una longitud de onda determinada se mide mediante la absorbancia (A), definida por la Ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon l C$$

Donde C es la concentración del analito [molL^{-1}], l es la longitud de paso óptico de la celda [cm] y ϵ es el coeficiente de absortividad molar [$\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$] característico de cada compuesto.

B.3. Fluorescencia

Opuesto a la espectroscopia de absorción, la espectroscopia fluorescencia estudia el fenómeno en que una molécula excitada electrónicamente decae a un estado basal, emitiendo fotones.

Cuando una molécula en estado excitado regresa al estado basal, pueden ocurrir varios procesos radiativos o no radiativos de relajación que se encuentran en competencia, dependiendo de los estados electrónicos involucrados (Figura 48). La fluorescencia se genera por una relajación $S_1 \rightarrow S_0$, generando una emisión a mayores longitudes de onda que la correspondiente absorción, debido a la pérdida de energía que ocurre en el estado excitado por la relajación vibracional y que tiene un tiempo de vida de 10^{-10} - 10^{-7} s.

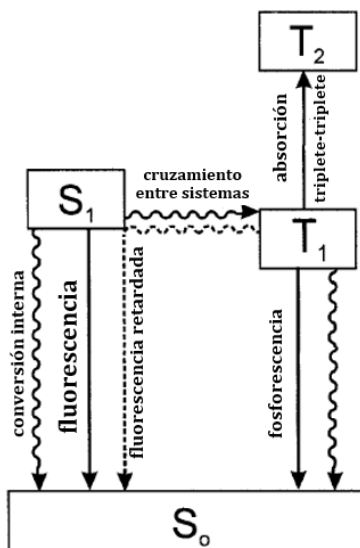


Figura 48. Procesos de relajación de un estado excitado.⁶²

El espectro de fluorescencia es frecuentemente la imagen especular del espectro de absorción, por la similitud que existe entre los niveles vibracionales en los estados basal y excitado (Figura 49). La separación expresada en número de onda entre la longitud de onda de máxima absorción y de máxima emisión se conoce como desplazamiento de Stokes y mide el espaciamiento energético entre niveles vibracionales.⁶²

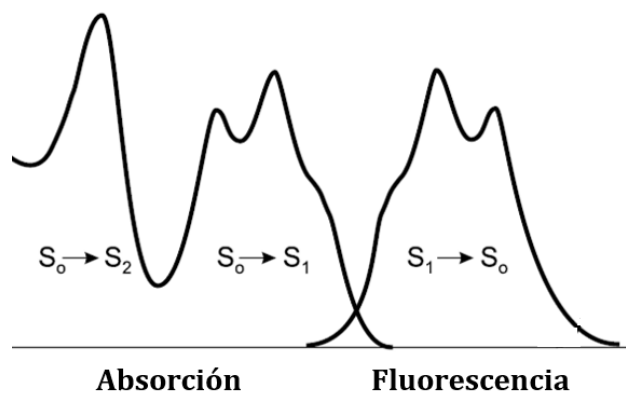


Figura 49. Ilustración de la posición de espectros de absorción y emisión. ⁶²

Uno de los parámetros característicos de la espectroscopia de fluorescencia es el rendimiento cuántico (ϕ), que se define como la relación que existe entre el número de los fotones emitidos por la cantidad de fotones absorbidos:

$$\phi = \frac{\text{fotones emitidos}}{\text{fotones absorbidos}}$$

Consecuentemente, la intensidad de fluorescencia (I) es proporcional a la cantidad de luz absorbida y al rendimiento cuántico:

$$I = kI_0\phi(1 - 10^{-\epsilon l C})$$

Donde k es una constante de proporcionalidad característica del instrumento, I_0 es la intensidad del haz de luz incidente, C es la concentración del analito [molL^{-1}], l es la longitud de paso óptico [cm] y ϵ es el coeficiente de absorptividad molar [$\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$].

B.4. Espectroelectroquímica

Se conoce como espectroelectroquímica a la combinación de técnicas espectroscópicas y electroquímicas, la técnica de electrólisis acoplada a espectroscopia UV-vis se utiliza mucho en la elucidación de mecanismos de electrodo, ya que permite obtener información acerca de los cambios estructurales y electrónicos producidos a partir de un proceso rédox.

Los análisis convencionales de espectroelectroquímica UV-vis consisten en la aplicación de un pulso de potencial a una disolución conteniendo el analito bajo estudio, mientras que simultáneamente se registran espectros de absorción durante el curso de la electrólisis. Este arreglo experimental hace factible la detección de las especies electrogeneradas *in situ*. Para esta técnica se utiliza una celda con un arreglo de tres electrodos: auxiliar, referencia y de trabajo, siendo que este último debe ser ópticamente transparente para permitir el paso de la luz a través de su superficie y de la disolución.⁷⁹ La celda utilizada para los experimentos de espectroelectroquímica se encuentra esquematizada en la Figura 15. Generalmente se utilizan concentraciones pequeñas de analito para asegurar la electrólisis exhaustiva y obtener medidas de absorbancia dentro del intervalo de validez de la ley de Lambert-Beer.

Existe una gran variedad de electrodos ópticamente transparentes, entre los que destacan dos tipos: pequeñas rejillas metálicas de oro, plata, níquel o platino con aberturas de 10-30 μm y películas delgadas de materiales conductores o semiconductores depositadas sobre una placa transparente como vidrio o plástico, dependiendo del intervalo del espectro electromagnético que se busque detectar. La transparencia de estos electrodos oscila entre el 20 y el 85%.⁸⁰