



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE BISBODIPY PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN CELDAS
SOLARES ORGÁNICAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE QUÍMICO

P R E S E N T A

JULIO ISRAEL GALLARDO NIETO

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2022





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: M. en C Flores Pérez Blas

VOCAL: Dr. Farfán García José Norberto (Asesor)

SECRETARIO: Dra. Gonzales Sebastián Lucero

1er SUPLENTE: Dr. Barrios Vargas José Eduardo

2° SUPLENTE: Dr. Gaviño Ramirez Rubén Luis

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO, FACULTAD DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA ORGÁNICA. LABORATORIO 204- Edificio F**

ASESOR DEL TEMA: Dr. José Norberto Farfán García

SUPERVISOR TÉCNICO: Dra. Mónica Farfán Paredes

SUSTENTANTE: Julio Israel Gallardo Nieto

Agradecimientos

A mi madre, por siempre ser un pilar en mi vida, por todo el apoyo, todo el esfuerzo y los sacrificios que has hecho para darnos a mí y a mi hermano una educación integral y de calidad. Gracias por todos los consejos que me has dado, por siempre guiarme, por dejarme ser libre, siempre impulsarme a ir por más y, sobre todo, por todo el amor incondicional que me has dado. Porque sin ti no sería quien soy... Te amo infinito.

A Mi hermano por siempre apoyar a mamá, por las cosas que me has enseñado a lo largo de la vida que quizá no te has dado cuenta, por toda la diversión, los chistes, las risas y los consejos. Gracias por hacer mi vida más Feliz.

Al resto de mi familia, a mi abuela por ser mi segunda madre, a mis tías, mis primos por siempre apoyar a mi mamá y también por darme consejos para sobrellevar los malos momentos de la vida. Por la convivencia que siempre hemos tenido la cual ha forjado mi carácter y me ha hecho ser una mejor persona y más centrada.

A mis amigos, Claudio, Daniela, Emiliano, Ethan, Leonardo, Óscar, Valentina y Wilfrido los cuales considero como mi segunda familia, les agradezco por estar en los momentos más difíciles de la carrera, por ser mi mejor equipo, por todo su apoyo, sus consejos, por enseñarme cosas que no comprendía y, asimismo, gracias por siempre estar en los momentos más memorables, por tantas fiestas, tantas risas, tantas noches de llevar la vida a su máxima expresión, porque sin ustedes la universidad no hubiera sido la misma.

Al Doctor Norberto y a Mónica, siempre les agradeceré por darme mi primera oportunidad dentro del mundo de la ciencia, por guiarme, aconsejarme, por enseñarme y ayudarme a ser mejor químico. Gracias por toda su paciencia.

A mis colegas y amigos del laboratorio 204, Diego, Gery, Luis, Chino, Cristian, Aylin, Rossi, Pablo, Merino, Arturo y a los del laboratorio 201 Magda, Óscar, Cristina y Margarita, por siempre ayudarme, escuchar mis exposiciones y ayudarme a prepararme, por darme consejos cuando la ciencia no quería poner de su parte y hacer de mi experiencia en el laboratorio un lugar tranquilo y ameno a pesar de las largas horas de hacer ciencia.

A Valerie por haber sido mi compañera, gracias por tanta paz y tanta tormenta, porque nunca un mar en calma hizo experto a un marinero. *Una In Perpetuum.*

Al Subprograma 127 “Formación básica en investigación”, por el apoyo económico para la conclusión este trabajo.

A el CONACYT por el proyecto PAPIIT IN200422, al PAIP, LIA-CONACYT y al *Le Centre national de la recherche scientifique* (CNRS) que permitieron el desarrollo de este proyecto.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a la Facultad de química por darme la oportunidad de entrar en el mundo de la ciencia y del conocimiento.

Vi Veri Universum Vivus Vici.

ÍNDICE

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	1
INTRODUCCIÓN.....	3
ANTECEDENTES	4
Energía	4
Las revoluciones industriales.....	5
Teoría de bandas de los sólidos	7
Semiconductores tipo i, n y p.....	9
Celdas solares	10
El efecto fotovoltaico	10
Historia de las celdas solares.....	10
DSSC.....	11
Dipirrometanos	15
Síntesis de dipirrometanos	16
Reactividad.....	18
BODIPYS	19
Historia y estructura de los BODIPY	19
Síntesis	21
Reactividad.....	23
BODIPYs como fotosensibilizadores en DSSC.....	28
BisBODIPYS	31
OBJETIVOS GENERALES	34
HIPÓTESIS	34
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
RESULTADOS Y ANÁLISIS	36
CONCLUSIONES.....	48
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	49
ANEXOS	52
BIBLIOGRAFÍA	54

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

BODIPY	Boro dipirrometeno
ICT	Transferencia de carga intramolecular
SBCT	Transferencia de carga de ruptura de simetría
IR	Infrarrojo
NIR	Infrarrojo cercano
D	Grupo donador de electrones
A	Grupo aceptor de electrones
DSSC	Celda solar sensibilizada por colorante
S_NAr	Sustitución nucleofílica aromática
S_EAr	Sustitución electrofílica aromática
TFA	Ácido trifluoroacético
mmol	Milimol
mL	Mililitro
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
UV	Ultravioleta
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía
FEM	Fuerza electromotriz
TBAB	Bromuro de tetra-n-butilamonio
DMF	N,N-dimetilformamida
DMA	N,N-dimetilacetamida
AcOEt	Acetato de etilo
DDQ	2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
COSY	Espectroscopía de correlación ¹ H- ¹ H

HSQC	Espectroscopía de correlación a un enlace
HMBC	Espectroscopía de correlación a múltiples enlaces
ppm	Partes por millón
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
TFD	Terapia fotodinámica

INTRODUCCIÓN

Actualmente la comunidad científica se enfrenta a grandes retos para lograr el desarrollo de nuevas tecnologías capaces de aprovechar de manera más eficiente las fuentes de energía. A fin de solucionar estas problemáticas, se ha optado por una colaboración interdisciplinaria en donde la química desempeña un papel importante a través de la generación de metodologías para el diseño y síntesis de nuevas moléculas capaces de absorber la energía luminosa y convertirla en energía eléctrica.

Hoy en día existen numerosos materiales capaces de convertir la energía luminosa en energía eléctrica, sin embargo, estos tienen un gran impacto a nivel ecológico por lo que se busca desarrollar nuevos materiales orgánicos capaces de realizar la conversión fotovoltaica de manera eficiente. Dentro de estos nuevos materiales se encuentran los derivados de BODIPYs, ya que sus propiedades modulables permiten obtener materiales con propiedades útiles para su aplicación en el campo de las celdas solares orgánicas.

Debido a esto, en este proyecto se busca realizar la síntesis de un bis-BODIPY con una arquitectura donador/ aceptor con el fin de aumentar la conjugación del sistema y obtener un coeficiente de extinción molar alto y un buen transporte de carga para que así este logre ser un candidato potencial para su aplicación en celdas solares orgánicas con el fin de desarrollar nuevos sensibilizadores orgánicos eficientes para poder satisfacer la demanda energética mundial.

ANTECEDENTES

Energía

La energía siempre ha sido algo que ha cautivado al ser humano desde el inicio de los tiempos. Un claro ejemplo de esto es el descubrimiento del fuego en Koobi fora, Kenia hace aproximadamente 1.5 millones de años,¹ en este hallazgo el ser humano sentó los primeros cimientos en su carrera por el control de su entorno. A partir de este momento, comenzó el camino del hombre por la conquista de la energía.



Figura 1. La conquista de la energía, mural de José Chavez Morado en el auditorio de la antigua Facultad de Ciencias, C.U.

Con el pasar de los años y el desarrollo de la tecnología se han encontrado diferentes formas de aprovechar la energía como producto de reacciones químicas mediante el descubrimiento e implementación de nuevas técnicas y tecnologías, con el fin de aprovechar los dones dados por la naturaleza. El primero de ellos, el fuego, la primera forma de energía que dominamos, lo cual permitió tener acceso a alimentos cocinados y con esto un mejor aprovechamiento de los nutrientes, ya que eran más fáciles de digerir teniendo repercusiones importantes en la psique.

Las revoluciones industriales

Con el paso de los años, el ser humano siguió en busca de tan ansiada conquista teniendo periodos no tan fructíferos sino más bien de estabilidad, hasta que llegó la primera revolución industrial, consumada por primera vez en Inglaterra entre la segunda mitad del siglo XVIII y las primeras décadas del siglo XIX, tuvo como principal fuente de energía al carbón de tal forma que ocasionó el desarrollo y crecimiento de la mecanización mediante la máquina de vapor que en consecuencia provocó el aumento de la población debido al incremento de la esperanza de vida, la institución del sector fabril y el capitalismo industrial. Durante la primera revolución industrial la mayoría de las invenciones que vieron la luz tuvieron una poca o nula base científica, y se generó una industria química sin fundamentos, una industria del hierro sin metalurgia y maquinaria de potencia sin termodinámica. La ingeniería, la medicina y la agricultura, fueron campos de conocimiento empíricos que rara vez se entendía por qué funcionaban².

Hacia 1830 los nuevos medios de transporte, tales como el ferrocarril y los barcos de vapor se habían extendido a lo largo del globo. Esto favoreció el intercambio comercial y la extensión de la extracción de minerales en diversos países aunado a su necesidad de carbón y hierro debido a la gran industrialización que existía en ese momento. Esto marcó una nueva era de desarrollo que fue denominada segunda revolución industrial. Entre 1850 y 1914, se orientó el pensamiento científico a la tecnología con el fin de crear mejores instrumentos y aparatos con los cuales se logró mejorar y registrar los hechos científicos, así como probar hipótesis. De esta manera grandes inventos, pioneros en energía y avances en el campo de la química desencadenarían nuevos materiales y promovieron un nuevo auge de progreso científico. La segunda revolución industrial aceleró la retroalimentación entre la ciencia y la tecnología así, el gran sistema tecnológico pasó de ser una excepción a algo común, ya que experimentó un proceso de estandarización.

En el campo de la química, los alemanes tomaron la delantera. En 1840, Justus Von Liebig, un químico, profesor de Giessen, publicó su libro *Organic Chemistry in its Applications to Agriculture and Physiology* que marcaba la importancia del uso de fertilizantes y defendía el uso de productos químicos en plantas. Asimismo, Friedrich Wöhler, Robert Bunsen, Leopold Gmelin, August von Hoffmann y Friedrich Kekulé von Stradonitz crearon conjuntamente la química orgánica moderna.

Aunque a partir del siglo XVIII se comenzaron a perfeccionar los métodos de refinado del petróleo. En 1859 Edwin Drake perforó el primer pozo petrolero en Pensilvania. Sin embargo, fue hasta 1860 cuando mediante el proceso de craqueo se lograron obtener lubricantes, parafinas y gasolina, la cual pasaría a ser un producto de gran valor agregado cuando Otto, Gottlieb y Karl Benz lograron construir el motor de combustión interna.

En el campo de la electricidad también sucedieron importantes inventos como el motor eléctrico de Michael Faraday (1821). Sin embargo, la primera aplicación efectiva de la electricidad no estaba en la transmisión de energía, sino en la comunicación. Para el uso de la electricidad como medio principal de transmisión y como fuente de energía, de manera eficaz y económicamente redituable, primero se tuvo que idear una forma eficiente de generar energía eléctrica usando otras fuentes de energía, dispositivos capaces de transformar la energía eléctrica en energía cinética, luz o calor y además desarrollar una forma de transmitir corriente a grandes distancias, lo cual se fue perfeccionando a lo largo del siglo XIX.³

La tercera revolución industrial, que comprende desde el siglo XX hasta nuestros días, trajo el auge de la electrónica, las tecnologías de la información y las comunicaciones. La energía motriz de esta etapa es impulsada por el petróleo, el gas y, de manera más rezagada, por las energías renovables. Aunque esta tercera revolución parecía estar destinada a ser impulsada por la energía nuclear no fue así, debido a los altos costos de instalación y la producción de residuos tóxicos y perennes, así como a los accidentes ocurridos en Three Mile Island (1979), Chernobyl (1986) y Fukushima (2011), lo que relegó a esta energía a un papel secundario⁴.

Debido a la problemática actual del cambio climático y a la pérdida de los recursos no renovables con los que cuenta el mundo, hoy en día se busca reducir la dependencia de los hidrocarburos como fuente de energía principal, asimismo debido al desarrollo de las telecomunicaciones, el coche eléctrico y al internet de las cosas, se busca el desarrollo e implementación de nuevos dispositivos capaces de cubrir la demanda energética que hoy enfrentamos y una de las principales alternativas que surgen son las energías renovables.

Dentro de las energías renovables, se encuentra la energía eólica, hidroeléctrica, la mareomotriz, la geotérmica y la solar, de las cuales la solar destaca como candidata para ser la que dirija esta tercera revolución debido a que esta es “infinita”, puede ser de

manufacturación relativamente fácil y se puede llevar a cabo a nivel industrial. Es por ello por lo que diversos grupos de investigación han puesto su atención en el desarrollo y mejoramiento de celdas solares con el fin de poder abaratar sus costos y poder implementarlas en la vida cotidiana para así poder cubrir la demanda mundial energética.

La tierra anualmente recibe un subministro de energía solar muy grande, ya que, en tan solo un minuto, el planeta recibe energía suficiente para cubrir las necesidades energéticas del mundo durante un año y por otra parte la energía solar es un recurso gratuito e inagotable, no obstante, aprovecharlo presenta un reto relativamente nuevo.^{5,6}

Con el fin de poder aprovechar la energía solar es que se ha buscado la creación de materiales capaces de absorber la energía proveniente del sol y transformarla en energía eléctrica, del mismo modo, se han propuesto teorías con el fin de explicar los fenómenos que estos materiales exhiben. En 1930, Bloch y Wilson propusieron la teoría de bandas para poder explicar el comportamiento de los metales, semiconductores y aislantes.

Teoría de bandas de los sólidos

La teoría de bandas de los sólidos establece que los niveles de energía de un sólido son un continuo por lo cual se agrupan en bandas electrónicas. Estas bandas se encuentran separadas por una región con energías que los electrones no pueden poseer, esta región recibe el nombre de espacio prohibido. Por otra parte, los niveles energéticos permitidos se encuentran agrupados en dos grandes grupos, la banda de valencia, en la cual los electrones se encuentran en su estado de menor energía, está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica. Por otra parte, está la banda de conducción, en la cual se encuentran los electrones posteriormente al recibir una excitación por efecto de un campo eléctrico la cual se encuentra ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

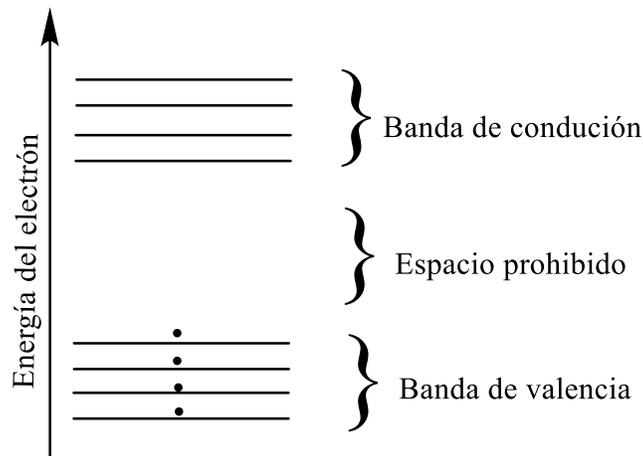


Figura 2. Representación esquemática de bandas de energía para electrones en un sólido.

Existen 3 tipos de sólidos; metales, aislantes y semiconductores. En los metales, los electrones pueden moverse libremente con la aplicación de un pequeño campo eléctrico, constituyendo, así un “Mar de electrones”. En este tipo de sólidos, la banda de valencia y la banda de conducción se encuentran traslapadas de manera que no existen niveles prohibidos.

Por otra parte, en los aislantes, los electrones de valencia se encuentran formando fuertes enlaces entre átomos vecinos. Estos enlaces son difíciles de romper, ya que para esto se requiere mucha energía y debido a esto, no hay electrones libres que participen en la conducción. En términos de energía, esto quiere decir que existe una gran separación entre la banda de valencia y la banda de conducción o lo que es igual, todos los niveles en la banda de valencia se encuentran ocupados por electrones mientras que todos los niveles en la banda de conducción están desocupados, ya que los campos eléctricos no son capaces de llevar al electrón a niveles energéticos superiores permitidos.

El caso intermedio es un semiconductor, en donde los electrones que participan en el enlace no están tan fuertemente unidos y por esta razón, debido a la vibración térmica, algunos enlaces se romperán dando lugar a electrones libres capaces de conducir la electricidad. Este electrón capaz de conducir recibe el nombre de electrón de conducción, sin embargo, con la producción de un electrón de conducción, se genera *in situ* un hueco. A esto se le conoce como par hueco/electrón, además, la producción de un hueco puede dar lugar a que un

electrón de un enlace vecino salte a la posición del agujero dando lugar a una corriente adicional.⁷

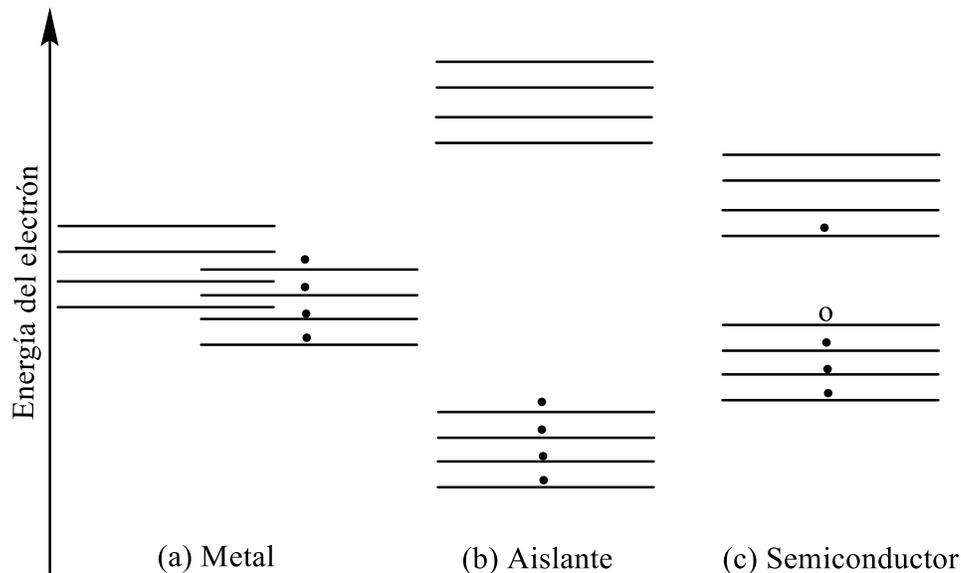


Figura 3. Representación esquemática de bandas de energía de diferentes sólidos. (a) Las bandas están traslapadas y cargas de energía infinitesimales dan lugar a la conducción. (b) La separación tan grande entre bandas hace que la conducción sea imposible. (c) La separación entre bandas es moderada lo cual permite que algunos electrones alcancen la banda de conducción.

Semiconductores tipo i, n y p

Los semiconductores son materiales cuya resistividad varía entre 10^{-4} y 10^{10} Wcm mientras que la resistividad de los metales varía entre 10^{-4} y 10^{-6} Wcm. A muy bajas temperaturas, los semiconductores se comportan como aislantes, mientras que a altas temperaturas se comportan como metales. El semiconductor más empleado a nivel mundial es el silicio el cual es un semiconductor intrínseco o tipo “i” ya que, a temperatura ambiente, un cristal de silicio presenta rompimientos de enlace debido a la vibración térmica generando un número igual de huecos y electrones libres.

Por otra parte, un semiconductor tipo n o donador, es aquel que se obtiene llevando a cabo un proceso de dopaje, al introducir un elemento que genere electrones libres y que por ende aumente el número de portadores de carga que en este caso son de naturaleza negativa. Asimismo, si se introduce una impureza que genere huecos, como son el fósforo y el boro,

tendrá una carga positiva que es relativamente libre de moverse por el cristal. A este tipo de semiconductores se les denomina semiconductores aceptores o tipo “p”.⁸

Celdas solares

El efecto fotovoltaico

Han pasado más de 100 años desde que Becquerel en 1839 descubrió por primera vez el efecto fotovoltaico al hacer incidir la luz en un electrodo dentro de una solución de electrolitos, sin embargo, este descubrimiento quedó como una mera curiosidad durante muchos años y no fue sino hasta que Adams y Day descubrieron que al hacer incidir luz en el selenio sólido se producía electricidad abriendo la puerta al desarrollo de varios dispositivos tecnológicos. Este fue el primer material sólido reconocido por tener propiedades fotovoltaicas.^{5,9}

El efecto fotovoltaico se puede definir como la generación de un potencial cuando la luz se ioniza en la región de la barrera de potencial en un semiconductor y se caracteriza por autogenerar una fuerza electromotriz (fem) la cual se encarga de mantener una corriente para suministrarla a una carga.¹⁰

Historia de las celdas solares

Con el descubrimiento del efecto fotovoltaico y el desarrollo de nuevos dispositivos basados en este fenómeno, no tuvo que pasar mucho tiempo para que en 1883 Charles Edgar Fritts creara la primera celda solar, la cual constaba de una capa de selenio cubierto con una película fina de oro, no obstante, este dispositivo presentaba una eficiencia de solo 1%, por lo cual no se consideró viable para su aplicación en energías renovables. Tuvo que pasar un poco más de medio siglo para que en 1954 Chapin, Fuller y Pearson descubrieran cómo controlar la introducción de impurezas en el silicio para así mejorar sus características y convertirlo en un mejor conductor. Esto lo hicieron al dopar al silicio con galio, confiriéndole características de un semiconductor tipo p, posteriormente, se sometió al silicio rico en galio en un baño de

litio caliente obteniendo así, un semiconductor tipo n, de esta manera Chapin, Fuller y Pearson crearon la primera celda solar de unión p-n silicio con una eficiencia del 6%.^{9, 11}

Una celda solar o celda fotovoltaica es un dispositivo eléctrico que convierte la energía de la luz solar directamente en energía eléctrica por medio del efecto fotovoltaico y cuyas características eléctricas, como la corriente, el voltaje y la resistencia, varían cuando se exponen a la luz. Las celdas solares son los componentes básicos de los paneles solares y se describen como fotovoltaicas independientemente si la fuente de luz es natural o artificial. El funcionamiento de una celda fotovoltaica requiere de los siguientes procesos:

- 1) Absorción óptica y formación del excitón.
- 2) Migración del excitón a la interfase donador-aceptor.
- 3) Disociación del excitón en portadores de carga.
- 4) Movilidad del portador de carga.
- 5) Colección de carga en los electrodos.¹²

DSSC

Las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC), también denominadas a veces células sensibilizadas con colorante (DSC), son celdas fotovoltaicas de tercera generación que convierten la luz visible y NIR en energía eléctrica. Esta clase de celda solar avanzada puede compararse con la fotosíntesis artificial debido a la forma en que imita la absorción natural de la energía luminosa. Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) fueron inventadas en 1991 por el profesor Michael Graetzel y el Dr. Brian O'Regan en la École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Suiza, y a menudo también se las conoce como celdas tipo Grätzel.⁵

Este tipo de celdas se encuentran entre las fuentes de energía renovables y con bajo impacto al medio ambiente, desafortunadamente, la comercialización a gran escala obstaculizada por los costes de producción presenta un gran obstáculo en el desarrollo de estas tecnologías. Sin embargo, las celdas solares DSSC surgen como alternativas prometedoras.

Existen diversos factores que afectan la eficiencia de las celdas solares. La estructura y propiedades fisicoquímicas del sensibilizador son muy importantes, por lo cual diversos laboratorios buscan mejorar y optimizar el tinte del DSSC. Actualmente los tintes de rutenio se presentan como la mejor alternativa, manteniendo el récord de eficiencias de conversión general (η) sin embargo, tienen coeficientes de extinción bajos, costos altos y son difíciles de purificar.

Con el objetivo de encontrar un sustituto de tintes metálicos, una gran gama de cromóforos, tales como indolinas, cumarinas, oligoenos, merocianinas, hemicianinas, oligotiofenos, tiofenos funcionalizados, escuaraínas, benzotiadiazoles han sido estudiados con diversos grados de éxito. No obstante, el más eficiente de estos sensibilizadores presenta una η límite del 7.5%. Por otra parte, en la actualidad se han estudiado un nuevo tipo de compuestos que presentan características importantes para su aplicación en DSSC que han alcanzado η del 22%¹³, estos compuestos reciben el nombre de BODIPYS que son sintetizados a partir de los precursores dipirrometanos, los cuales también han sido utilizados como semiconductores¹⁴ y de los cuales se hablará más adelante. Las celdas solares tipo Graetzel, son dispositivos capaces de producir electricidad mediante la captación de energía lumínica mediante un colorante o semiconductor el cual puede ser orgánico o inorgánico.

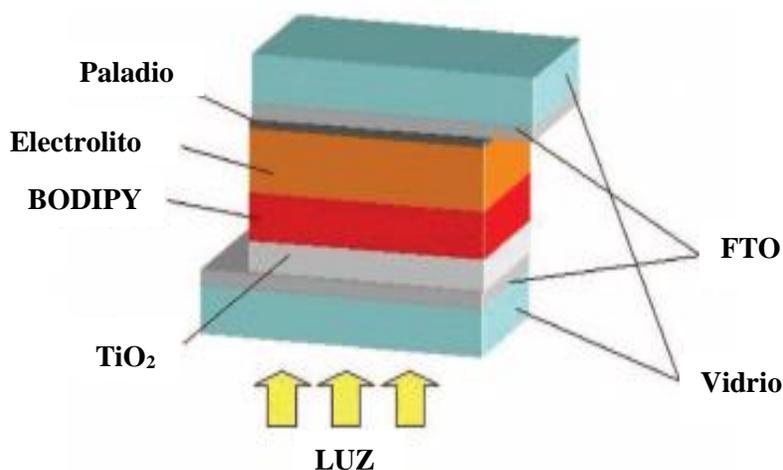


Figura 4. Dibujo esquemático de una celda solar sensibilizada con colorante.

La arquitectura de una celda solar sensibilizada por un colorante se compone principalmente de 4 partes.

- 1) Fotoánodo (Óxido semiconductor).
- 2) Colorante Sensibilizador de Luz (Compuesto de origen orgánico).
- 3) Electrolito (Par redox).
- 4) Contraelectrodo (Generalmente una película delgada de Pt o carbono grafito).

Fotoánodo

El fotoánodo cumple la función de facilitar la colección de luz y el transporte efectivo de electrones. Las características que debe tener un fotoánodo son las siguientes:

- 1) Tener un área superficial grande para facilitar la adsorción de una buena cantidad de moléculas del colorante.
- 2) Ser transparente en la región visible del espectro electromagnético para minimizar la pérdida de fotones incidentes.
- 3) Tener una banda de conducción suficientemente abajo del nivel LUMO del colorante para permitir una inyección adecuada de los electrones fotogenerados.
- 4) Tener una alta movilidad electrónica para el transporte eficiente de electrones.
- 5) No ser activo al electrolito para minimizar los procesos de recombinación de carga.

Algunos de los materiales que han sido evaluados para este propósito son el TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , SrTiO_3 , siendo el TiO_2 y el ZnO los más prometedores. Para estos materiales, la microestructura, tamaño de partícula, la porosidad y la distribución del tamaño de poro son cruciales en la modulación de sus propiedades fotovoltaicas.¹⁵ El fotoánodo además de ser el soporte para el colorante, cumple con la función de transferir los electrones al sustrato conductor.¹⁶

Electrolito

Es uno de los componentes clave en las DSSC ya que, junto con el fotoánodo, definen el valor del voltaje de celda. El potencial redox del electrolito debe de ser mayor en energía al nivel HOMO del colorante sensibilizador para que la reducción del colorante sea termodinámicamente favorecida.

Hay muchos pares redox utilizados como electrolitos en DSSC, siendo el más utilizado el par yoduro/ triioduro en disolución. La desventaja de este par redox es que es muy corrosivo y puede degradar al colorante sensibilizador. No obstante, existen otros pares tales como $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, Fc/Fc^+ , $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ con la desventaja de que presentan recombinación de cargas.

Contraelectrodo

El contraelectrodo es el que se encarga de reducir al electrolito para que posteriormente reestablezca el electrón del colorante. El contraelectrodo por excelencia es el platino, ya que es un electrodo inerte, es un muy buen conductor y además hace una mancuerna excelente con el par yoduro/triioduro. No obstante, existe una alternativa económica para poder prescindir del electrodo de platino ya que se puede utilizar como contraelectrodo carbono grafito.

Colorantes orgánicos

El colorante en la celda tiene la función de absorber los fotones de la radiación solar, hacer la separación de cargas y de transferir el electrón excitado a la banda de conducción del fotoelectrodo, debido a esto, es importante que la región LUMO del colorante se encuentre cerca de grupos de anclaje (generalmente ácidos carboxílicos por medio de los cuales el colorante se coordina al material del fotoelectrodo). Además, es importante que el valor del LUMO del colorante este por encima del valor de la banda de conducción del electrodo semiconductor¹⁷. Algunas de las características que deben de tener los sensibilizadores de luz en DSSC son:

- 1) Absorción de luz en la región visible e IR cercano del espectro electromagnético.
- 2) Coeficiente de extinción molar alto.
- 3) Estabilidad fotoquímica.
- 4) Afinidad por el fotoánodo.

La construcción de las celdas solares tipo Gratzel consta primero de sustratos de vidrio recubiertos con óxidos de estaño dopados con flúor (conocido como vidrio FTO) en acetona e isopropanol utilizando un baño ultrasónico. Posteriormente los electrodos de TiO_2 constan de una capa mesoporosa adsorbente con un tamaño de partícula de 20 nm y 7 mm de espesor

y una segunda capa de dispersión de luz con un tamaño de partícula de TiO₂ anatasa de 400 nm de 5mm de espesor. Después, se preparan disoluciones del colorante BODIPY, los cuales se preparan a partir de sus dipirrometanos correspondientes, en diclorometano/metanol (1:1) con una concentración de BODIPY de 0.5 mM y se introducen los electrodos en dicha disolución durante toda la noche para que la adsorban.

Los vidrios revestidos con TiO₂ adsorbido por BODIPY se lavan con clorobenceno puro y se secan al vacío durante toda la noche. Como contraelectrodos se utilizan vidrios FTO con una disolución al 1% de hexacloroplatinato de hidrógeno en 2-propanol y se recosen a 400°C durante 30 min. Las celdas se preparan con geometría tipo sándwich donde se utiliza un marco Surlyn-17072 como espaciador y sellador termoplástico entre los dos electrodos. Por último, las celdas se sellan calentando a 100°C¹³.

Dipirrometanos

Los dipirrometanos son derivados porfirínicos que están formados por dos núcleos de pirrol conectados a través de un carbono meso y son moléculas de gran interés, ya que constituyen un bloque de construcción en la síntesis orgánica para preparar porfirinas, corroles, clorinas y BODIPYs¹⁸ y que además pueden llevar a cabo reacciones de sustitución electrofílica aromática con las cuales se pueden modular sus propiedades. La estructura de esta molécula se muestra en la figura 5. Las posiciones 1 y 9 son referidas como posiciones α , las posiciones 2 y 8 reciben el nombre de posiciones β , mientras que las posiciones 3 y 9 se conocen como γ , y la posición 5 como posición *meso*. Aunque se han propuesto varios métodos para la síntesis y purificación de dipirrometanos en la última década, no hay informes sobre sus propiedades electrocrómicas en la literatura.

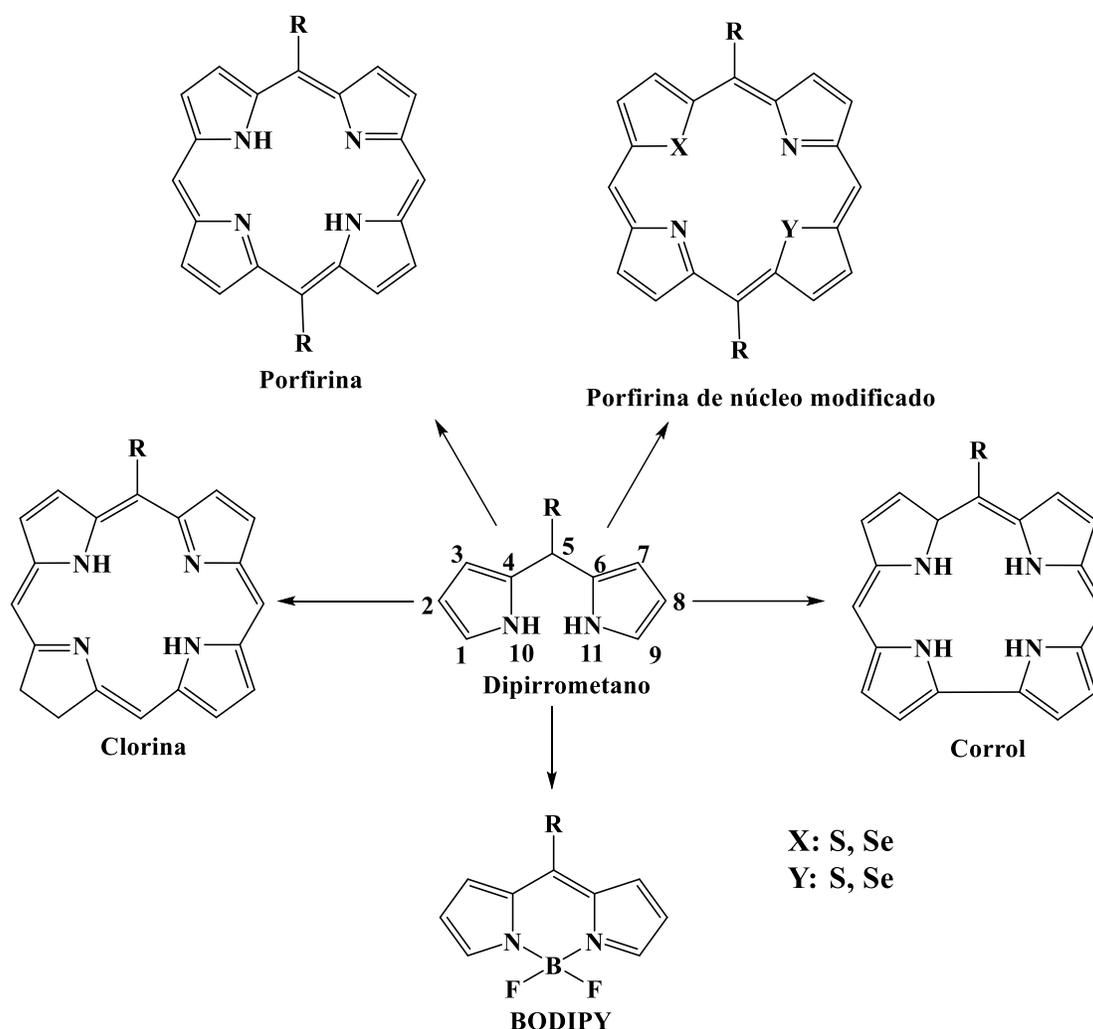
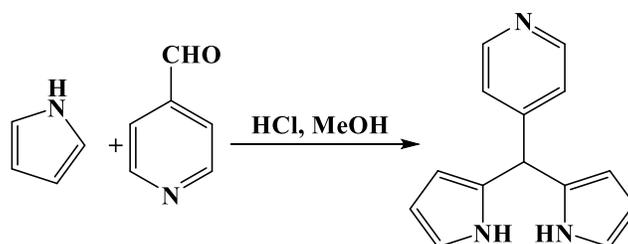


Figura 5. Dipirrometano como bloque de construcción.

Síntesis de dipirrometanos

Síntesis de dipirrometanos sustituidos en posición 5

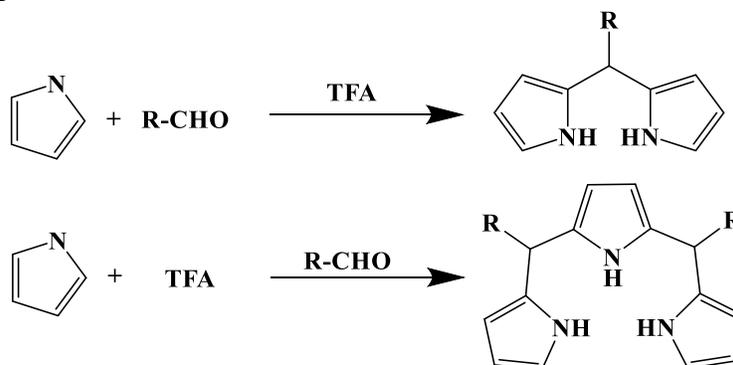
La síntesis de dipirrometanos sustituidos en posición 5 se puede obtener mediante la condensación de aldehídos y cetonas en medio ácido con rendimientos moderados porque esta reacción se encuentra en competencia con la formación de tripirranos y oligopirrometanos¹⁸. La primera síntesis de un dipirrometano con un sustituyente en posición 5 se muestra en el esquema 1 y fue descrita por primera vez en 1974.¹⁹



Esquema 1. Primera síntesis de dipirrometano mesosustituido.

En 1992, Casiraghi reportó que la sal de pirrol-magnesio generada *in situ* reaccionaba con derivados de aldehído en presencia de TiCl_4 para formar dipirrometanos *meso*-sustituidos.²⁰ Desde entonces se ha estudiado el uso de otros catalizadores tales como $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, *p*-TsOH, SnCl_4 , TFA, InCl_3 y MgBr_2 para la condensación de pirroles con aldehídos. Posteriormente en 1994, Lindsay *et al.* Describieron la síntesis directa de dipirrometanos sustituidos en posición 5 sin oligomerización significativa mediante la reacción de aldehídos alifáticos y aromáticos con un exceso de pirrol a temperatura ambiente y en ausencia de disolvente con rendimientos de hasta 86%^{21, 22}.

Por otra parte, Lee *et al.*²¹ Demostraron que la condensación catalizada por ácido del pirrol con ácido trifluoroacético puede conducir a la formación de tripirrometanos o de dipirrometanos lo cual está regido por el orden de adición de los productos de manera que, si primero se incorpora el pirrol con el aldehído y posteriormente, se agrega el TFA dará lugar a la formación de dipirrometanos. Sin embargo, si primero se mezcla el aldehído con el TFA y después se adiciona el pirrol, esto dará lugar a la formación de tripirrometanos como productos principales.

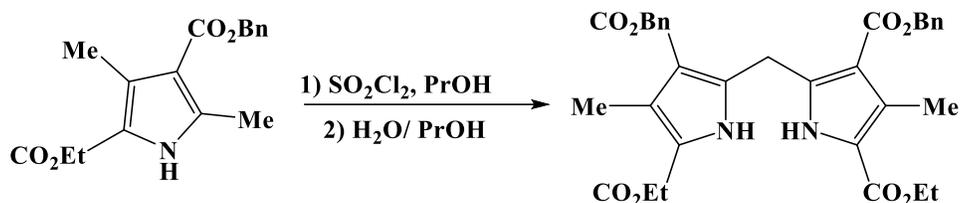


Esquema 2. Condensación del pirrol catalizada por ácido.

Análogamente, la ruta sintética con base en ácido trifluoroacético para la obtención de arildipirrometanos *meso*-sustituidos puede ser utilizada para la condensación de pirrol con aldehídos heteroaromáticos²³.

Síntesis de dipirrometanos polisustituidos

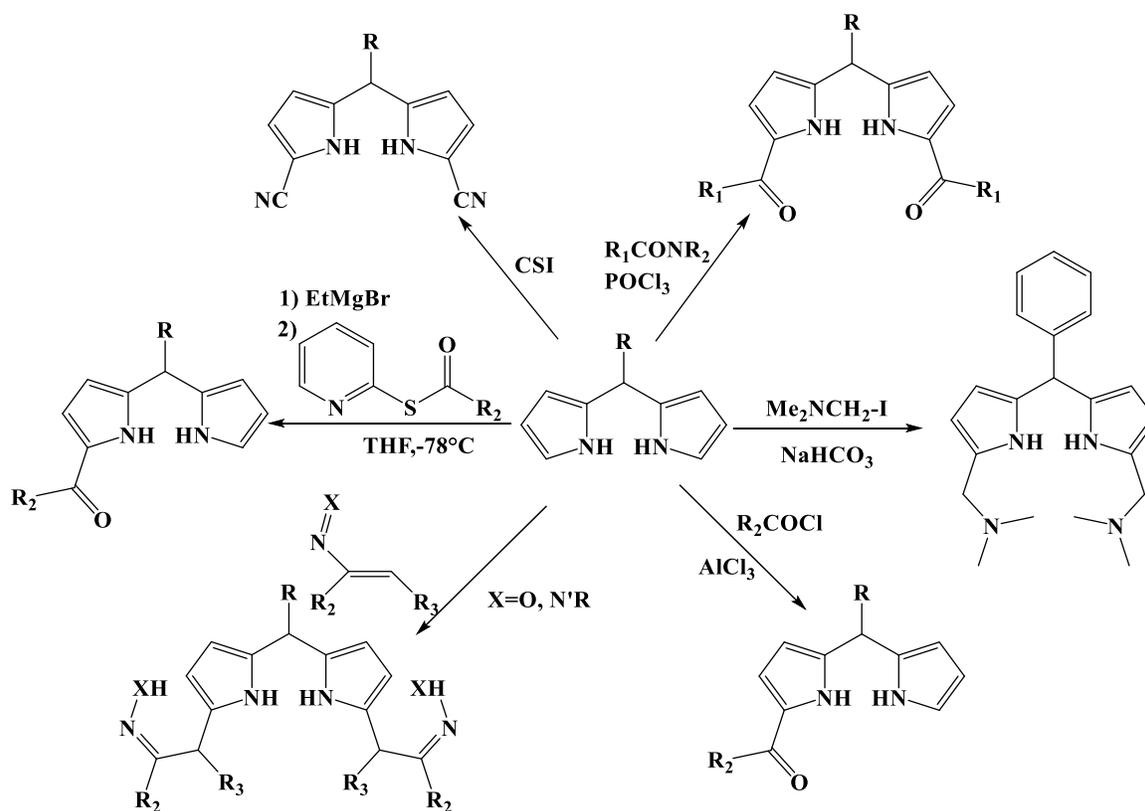
La síntesis de dipirrometanos polisustituidos puede llevarse de manera semejante a la síntesis de los dipirrometanos *meso*-sustituidos con aldehídos y cetonas²⁴. Asimismo, se pueden obtener dipirrometanos polisustituidos sin sustitución en posición 5 mediante el uso de pirroles polisustituidos de Knorr. Un ejemplo se ilustra en el esquema 3²⁵.



Esquema 3. Síntesis de dipirrometanos polisustituidos.

Reactividad

El dipirrometano es una estructura que cuenta con una gran densidad electrónica y al ser derivados del pirrol están altamente activados frente a la $S_{E}Ar$, sin embargo, hay que tener en cuenta que para llevar a cabo estas reacciones se necesitan reactivos ácidos y/u oxidantes lo cual puede provocar que estos compuestos se oxiden para formar dipirrininas. Además, los dipirrometanos pueden sufrir descomposición ácida por lo cual, algunas reacciones, tales como nitración, bromación o la sulfonación no se pueden llevar a cabo con éstos²⁶. No obstante, estos compuestos son susceptibles a realizar reacciones tales como la reacción de Mannich²⁷, cianación directa²⁸, la reacción de Vilsmeier²⁹, hetero Diels-Alder³⁰, o reacciones de Friedel Crafts³¹.



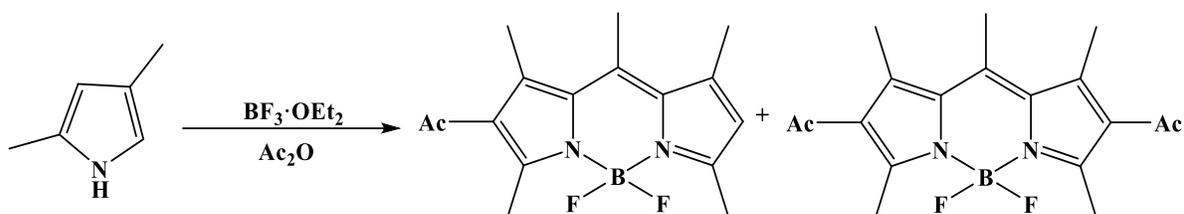
Esquema 4. Reactividad de dipirrometanos.

Como se mencionó anteriormente los dipirrometanos pueden sufrir reacciones de oxidación dando paso a la formación de dipirrininas las cuales constituyen una especie de ligante bidentado monoaniónico que equilibran las cargas negativas de los cationes metálicos por lo que generan complejos metálicos electrónicamente neutros. Uno de los compuestos de coordinación de carga neutra que forman las dipirrininas son los BODIPYS³².

BODIPYS

Historia y estructura de los BODIPY

Los 4,4-difluoro-4-bora-3a-4a-diaza-s-indaceno, borodipirrininas, borodipirrometenos o borodiazaindacenos, mejor conocidos como BODIPYS fueron sintetizados por primera vez por Treibs y Kreuzer en 1968 cuando estudiaban reacciones de acetilación de pirroles con anhídrido acético y observaron que obtenían 2 compuestos fluorescentes³³. La síntesis de los primeros BODIPYS se llevó a cabo de la siguiente manera:



Esquema 5. Primera vía de síntesis de BODIPYs realizada por Treibs y Kreuzer.

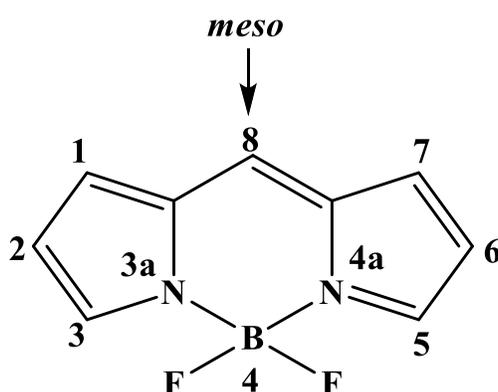


Figura 6. Estructura del núcleo de BODIPY.

Los BODIPYs son muy versátiles y se utilizan como tintes funcionales estables a la luz en una variedad de campos diferentes por lo que han sido objeto de estudio durante las últimas décadas. Constituyen una clase de compuestos de coordinación de boro con un ligando de dipirrina que actualmente están atrayendo el interés de diversas áreas de investigación debido a sus propiedades fotofísicas. Gracias al desarrollo de nuevas vías de derivatización se ha investigado su aplicación como tintes laser³⁴, recolectores de luz³⁵, interruptores fluorescentes³⁶, etiquetas biomoleculares³⁷, quimiosensores³⁸, sondas de pH³⁹ y en terapia fotodinámica⁴⁰. Asimismo, se ha estudiado para su aplicación en DSSC debido a que su foto estabilidad es significativamente mejor que muchos otros sensibilizadores propuestos⁴¹.

Los campos antes mencionados son los más probados con BODIPYs, sin embargo, existen otras áreas de interés que han sido abordadas con éxito, como la ciencia de materiales (autoensamblaje o injerto del BODIPY en nanopartículas, polímeros, grafeno, entre otros)⁴². Como fotocatalizadores y en reacciones fotoquímicas en general⁴³ o en quiralidad como

compuestos ópticamente activos capaces de absorber selectivamente luz polarizada circular de mano específica⁴⁴.

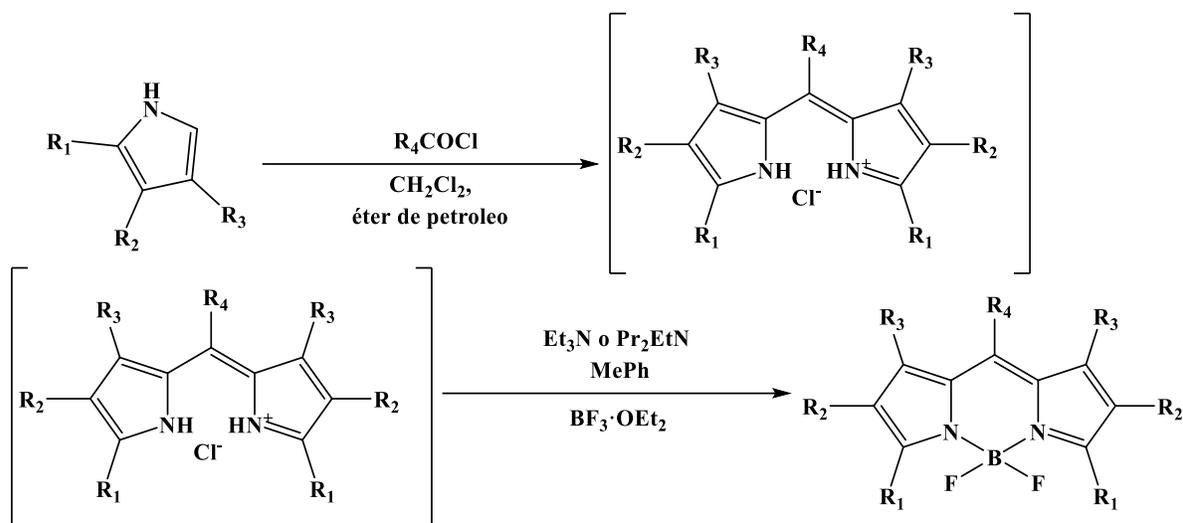
Las propiedades de los BODIPYs son modulables mediante la introducción de sustituyentes funcionales en la estructura del carbono, la ampliación del cromóforo, la sustitución de los átomos de flúor por oxígeno o carbono, grupos donadores⁴⁵, poseen altos coeficientes de extinción (70000 -80000) M⁻¹cm⁻¹, su pico de absorción se puede modificar en un amplio rango y además tienen una asimetría inherente en la distribución de carga cuando experimentan la transición S₀ → S₁ por la excitación, lo cual aumenta la densidad de carga en el carbono *meso*, mientras que la disminuye en las demás posiciones del núcleo. Esta direccionalidad del C8 hace que esta posición un sitio ideal para la inyección de carga. Por otra parte, cabe mencionar que son poco sensibles a la polaridad y al pH de su entorno e igualmente, son estables en condiciones fisiológicas.

Síntesis

La primera síntesis propuesta para la obtención de BODIPYs fue la descrita por Treibs y Kreuzer. Con el paso de los años se han estudiado nuevas vías de síntesis y funcionalización con el fin de mejorar los rendimientos y de modular las propiedades de estos compuestos.

Síntesis a partir de cloruros de ácido

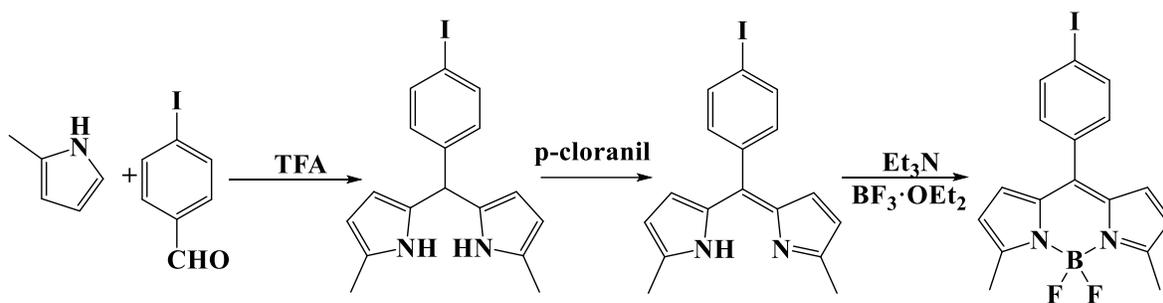
La síntesis a partir de la condensación de pirrol con cloruros de ácido es una de las metodologías más sencillas para preparar dipirrometanos sustituidos en posición 8, pero, esta vía tiene el inconveniente de que produce intermediarios inestables difíciles de aislar y aunque muchas veces, estos intermediarios se pueden hacer más estables y fáciles de manipular al aumentar la sustitución, estos no suelen aislarse en la síntesis de BODIPYs



Esquema 6. Síntesis de BODIPYs a partir de cloruros de ácido.

Síntesis a partir de aldehídos y pirroles

Este tipo de reacciones son muy similares a las que se presentan con anterioridad, solo que tienen la particularidad de que se necesita un paso de oxidación para la obtención del dipirrometano y teniendo en cuenta que solo se lleva a cabo con aldehídos aromáticos

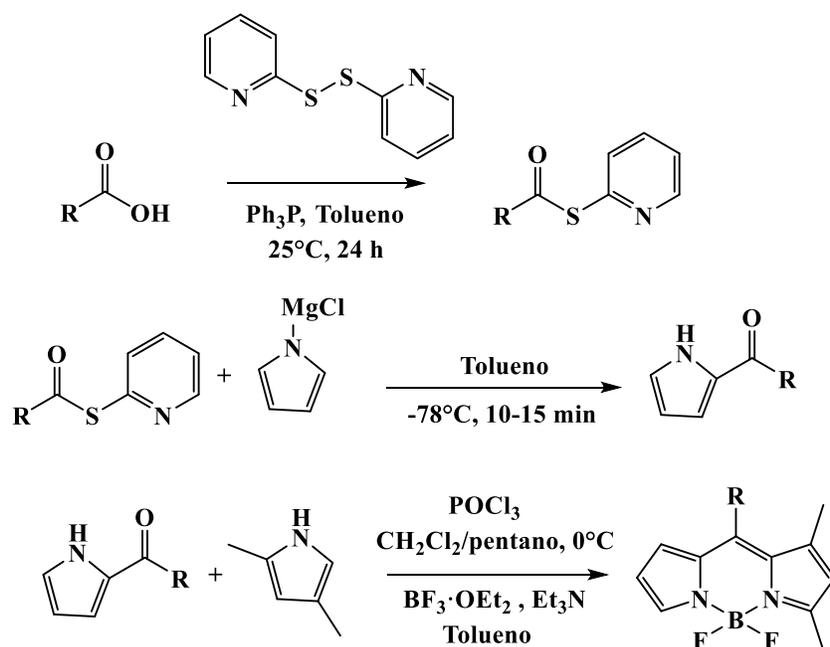


Esquema 7. Síntesis de BODIPYs a partir de derivados de benzaldehído y pirrol.

La preparación de compuestos a partir de derivados del benzaldehído, sobre todo los *orto* sustituidos, permiten obtener compuestos que presentan buenos rendimientos cuánticos de fluorescencia, ya que, debido al impedimento estérico, no presentan rotación y por tanto no tienen pérdida de energía en forma no radiativa⁴⁶.

Síntesis de Bodipys asimétricos

La síntesis de BODIPYs a partir de la condensación con pirroles y cloruros de ácido o con derivados de benzaldehído permiten obtener BODIPYs simétricos, no obstante, para la obtención de BODIPYs asimétricos se utiliza la síntesis a partir de intermediarios de cetopirroles.



Esquema 8. Síntesis de BODIPYs asimétricos.

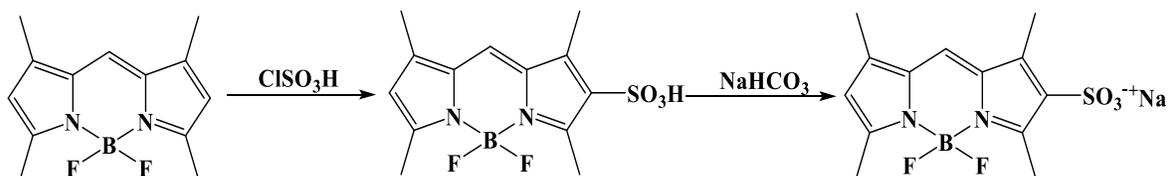
Los BODIPYs constituyen un importante bloque de construcción debido a que pueden ser sujetos a reacciones de sustitución electrofílica aromática (S_{EAr}) o a reacciones de sustitución nucleofílica aromática (S_{NAr}).

Reactividad

El núcleo de Bodipy es un sistema cuasi-aromático, ya que se encuentra constituido por un anillo pirrólico y un azafulveno, debido a esto puede llevar a cabo reacciones de sustitución nucleofílica aromática (S_{NAr}) y sustitución electrofílica aromática (S_{EAr}), así como reacciones de sustitución nucleofílica en el grupo BF_2 .

*Sustitución electrofílica aromática sobre BODIPYs***Sulfonación**

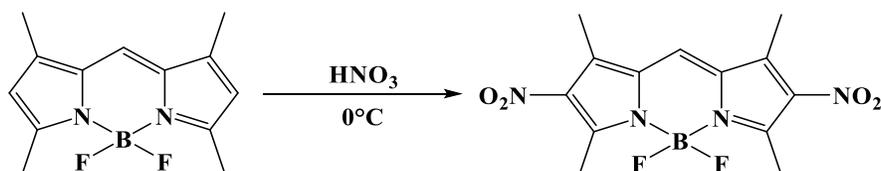
Existe sólo un grupo de BODIPYs sulfonados los cuales se han obtenido a partir de BODIPYs penta o tetrasustituidos y su posterior tratamiento con ácido clorosulfónico y neutralización con una base. Asimismo, es posible monosulfonar el núcleo de BODIPY al introducir sólo un equivalente de ácido clorosulfónico o bien, llevarlo a su forma disustituida variando los equivalentes de ácido. El introducir grupos sulfonato tiene ventajas en las propiedades físicas del compuesto, ya que estos no cambian las propiedades de absorción y emisión máximas de fluorescencia de manera significativa, le confieren características de solubilidad en agua y asimismo hace que este tipo de compuestos sean más estables a la luz que sus homólogos no sulfonados⁴⁷.



Esquema 9. Síntesis de BODIPYs sulfonados.

Nitración

La nitración de los BODIPYs puede llevarse a cabo usando ácido nítrico a 0°C . La introducción de grupos nitro tiene como efecto una reducción drástica de los rendimientos cuánticos de fluorescencia y además se ha reportado que los BODIPYS nitrados se utilizan como colorantes sensibilizadores⁴⁸.



Esquema 10. Síntesis de BODIPYs nitrados.

Halogenación

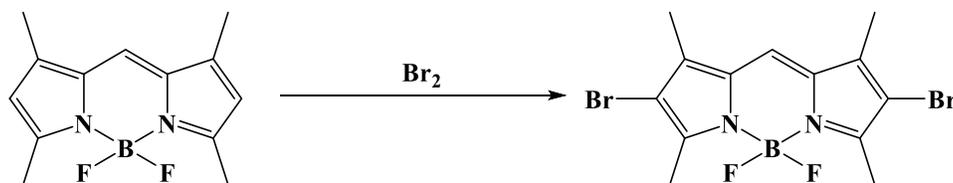
Las propiedades fotofísicas de los BODIPYs son altamente dependientes del patrón de sustitución del núcleo de indaceno, lo que permite el diseño de nuevos tintes con propiedades ópticas mejoradas que van desde el azul a la región roja del espectro mediante la selección adecuada de las propiedades electrónicas del sustituyente y la posición.

Los BODIPYs halogenados son materiales de partida muy versátiles para la modulación y optimización de estas propiedades, ya que facilitan la introducción de una diversidad química importante mediante la sustitución nucleofílica del halógeno o vía reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales. Los cloro-BODIPYs son los derivados más ampliamente utilizados para este propósito, ya que permiten la introducción de sustituyentes como C-, N-, O-, S-, o Se-⁴⁹.

Los bromo- y iodo-BODIPYs son de interés, ya que tienen aplicación como fotosensibilizadores para la producción de hidrógeno solar⁵⁰ y como sondas para TFD⁵¹.

Bromación

La bromación de BODIPYs puede llevarse a cabo mediante el uso de bromo molecular. Cabe mencionar que la introducción de bromo en el núcleo del BODIPY tiene como efecto el desplazamiento hacia el rojo de los máximos de absorción y de emisión. Además, abate la fluorescencia debido al efecto de átomo pesado⁴⁸.

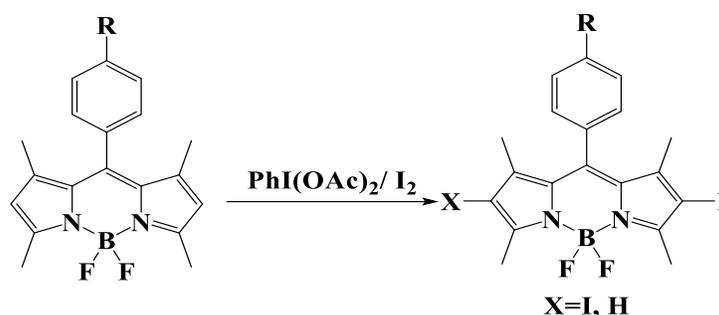


Esquema 11. Síntesis de BODIPYs bromados.

Yodación

Por otra parte, la yodación se puede llevar a cabo mediante el uso de ICl, N-yodosuccinimida o I₂/ HIO₃, pero estos métodos presentan inconvenientes como el uso de reactivos costosos o

inestables con rendimientos bajos, por lo que se ha recurrido a usar IOAc generado a partir de $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ y I_2 *in situ*. Con lo cual se puede obtener el BODIPY mono o diyodado⁵².



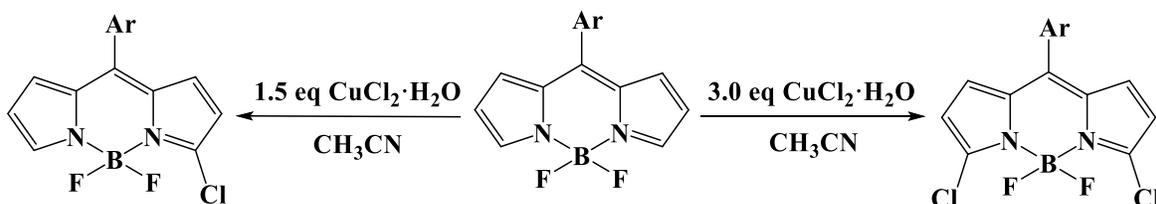
Esquema 12. Síntesis de BODIPYs yodados.

Al igual que en los BODIPYs bromados, la yodación de estos núcleos ocasiona un desplazamiento significativo de los máximos de absorción y emisión, así como un abatimiento de los rendimientos cuánticos de fluorescencia. Por otra parte, la introducción de yodos hace que el compuesto sea más resistente al fotoblanqueo⁵³.

Cloración

A pesar del amplio uso sintético de los cloro-BODIPYs sus propiedades fotofísicas apenas han sido estudiadas debido a que los sustituyentes de cloro impactan negativamente tanto en la estabilidad como en la fluorescencia, debido a su alta reactividad química y al efecto del átomo pesado⁴⁹.

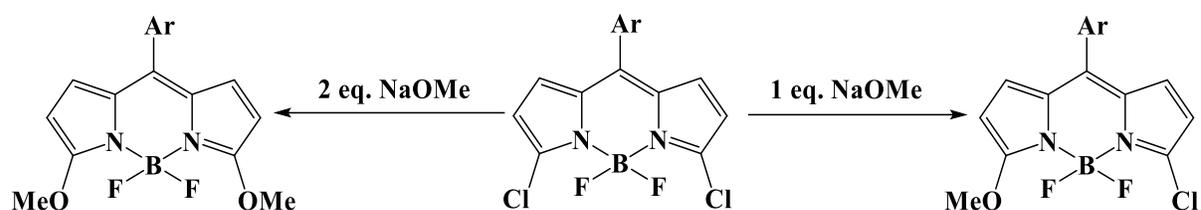
Tradicionalmente, la cloración del núcleo de BODIPY se lleva a cabo principalmente a través de los efectos de bloqueo con sustituyentes preinstalados en el núcleo, con el uso de agentes clorantes como NCS, no obstante, estos métodos generan 2,6-cloroBODIPYs⁵⁴. Por otra parte, se ha logrado encontrar vías para α -halogenar regioselectivamente BODIPYs mediante el uso de CuCl_2 en CH_3CN .



Esquema 13. Síntesis de BODIPYs clorados.

Sustitución nucleofílica sobre BODIPYs halogenados

La aproximación más usada para la síntesis de BODIPYs con sustituyentes en posiciones 3 y 5 es a través de la síntesis *de novo* con pirroles sustituidos, mas, se puede lograr la síntesis de BODIPYs α -sustituidos vía sustitución nucleofílica. Algunos de los nucleófilos utilizados incluyen alcóxidos, aminas, tioalcóxidos y halógenos. Estas reacciones pueden utilizarse y detenerse en la etapa de la monosustitución por lo cual constituyen otra forma de obtener BODIPYs asimétricos o bien, pueden llevarse hasta la disustitución⁵⁵.



Esquema 14. Sustitución nucleofílica de BODIPYs halogenados.

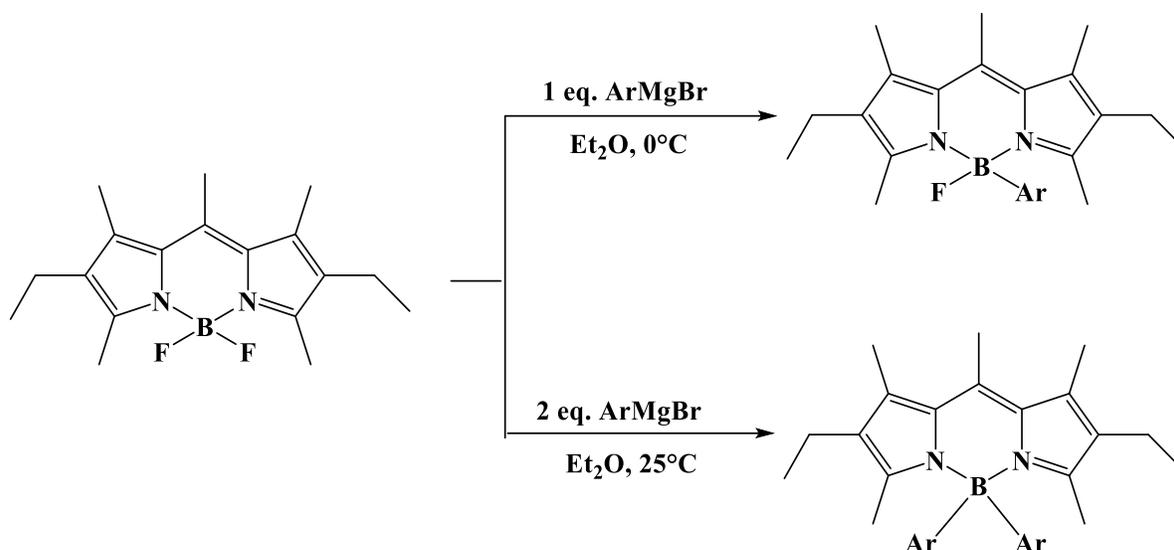
Sustitución de átomos de Flúor en el grupo BF_2

Grupos Alquilo

La preparación de dialquil-BODIPYs se lleva a cabo mediante los dipirrometanos correspondientes con bromodimetilborano (DBBT) o triflato 9-BBN, asimismo, se ha observado que el cambio de átomos de flúor por grupos alquilo está relacionado con una disminución de los rendimientos cuánticos de fluorescencia.

Grupos arilo

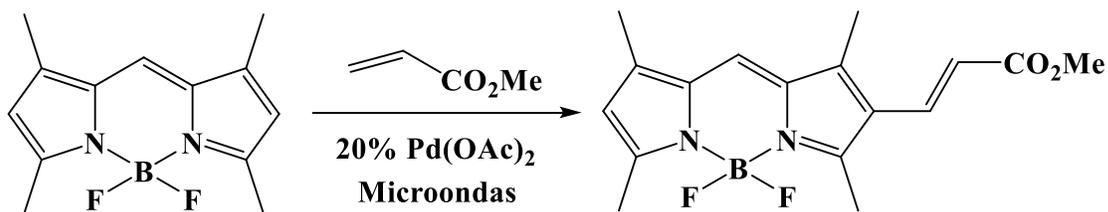
Los aril grignards son capaces de desplazar a los átomos de flúor del grupo BF_2 formando los productos correspondientes monosustituidos a 0°C , mientras que para obtener el producto disustituido se lleva a cabo a temperatura ambiente.



Esquema 15. Sustitución de los átomos de flúor por grupos arilo.

Funcionalización de C-H en BODIPYs catalizado por paladio

Los pirroles se pueden funcionalizar mediante reacciones de activación catalizadas por paladio. Esta ruta proporciona una forma directa de extender la conjugación del núcleo del BODIPY⁵⁶.



Esquema 16. Funcionalización de BODIPYs catalizada por paladio.

BODIPYs como fotosensibilizadores en DSSC

El primer BODIPY utilizado como sensibilizador en celdas solares fue sintetizado por Fukuzumi y compañía mediante la diada donador-aceptor introduciendo un grupo 2,4,5-

trimetoxifenil en la posición 8 como grupo donante de electrones y al BODIPY como grupo aceptor⁵⁷.

El rol que cumplen los fotosensibilizadores es la de absorber la luz y posteriormente inyectar un electrón en la banda de conducción del conductor, para esto el colorante debe de tener un carácter *push-pull*, es decir que cuente con grupos donadores y aceptores de electrones para permitir una transferencia ulterior de electrones por la excitación. Además, la incorporación de la funcionalidad donante-aceptor permite el desarrollo de sistemas capaces de transferencia de electrones fotoinducida y separación de carga en una escala de tiempo corta⁵⁸.

Los BODIPYs son una clase de moléculas que han sido estudiadas para su aplicación en DSSC, ya que cuentan con una buena captación de luz debido a su alto coeficiente de absorción, a que pueden absorber simultáneamente en el intervalo espectral de UV-visible-NIR, a que son estables en diversos disolventes y a que se pueden modular sus propiedades de emisión al introducir subunidades capaces de promover la transferencia de electrones⁵⁹.

Como se mencionó antes, otra de las propiedades de los BODIPYs que es útil para su uso en DSSC es la redistribución de carga en el estado excitado $S_0 \rightarrow S_1$, ya que con un buen par aceptor/ donador amplifica las propiedades de transferencia de energía, además de que permite direccionar el electrón a la banda de conducción del óxido⁶⁰.

En esta clase de moléculas existen transferencias de carga entre partes fluorescentes no planas del mismo BODIPY que modifican su intensidad con la que fluorescen y que es una característica importante, ya que esto permite a los BODIPYs actuar como semiconductores tipo p y semiconductores tipo n, en donde los procesos de transferencia de carga ocurren de manera intramolecular.

Algunos de los sustituyentes, dependiendo de sus potenciales de oxidación en relación con el estado de oxidación del núcleo del BODIPY, pueden actuar como donadores o aceptores de electrones. Si se produce una transferencia de electrones y es el grupo fluorescente el que actúa como un aceptor de electrones, el proceso recibe el nombre de pet-reductivo o α -pet. Por otra parte, si los estados de energía son tales que el estado excitado del grupo fluorescente puede donar electrones al sustituyente LUMO, el proceso recibe el nombre de pet-oxidativo

o d-pet. Indirectamente la polaridad del disolvente tiene un efecto en estos procesos, ya que la fotoexcitación y los procesos oxidativos implican la modificación del estado fundamental y el disolvente es capaz de estabilizar o desestabilizar estos cambios de acuerdo con la polaridad.

Ahora bien, los BODIPYs cuentan con algunas características no deseables como un desplazamiento de Stokes pequeño y una escasa solubilidad en agua, no obstante, estos problemas se pueden soslayar mediante modificaciones estructurales como la introducción de tienilos ocasionando una relajación geométrica del fluoróforo por la excitación, que a su vez provoca flexibilidad molecular, es decir, el ángulo diedro entre el tienilo y el núcleo de BODIPY se modifica después de la excitación y se ve reflejado directamente como un aumento en el desplazamiento de Stokes. Gracias a esto se reduce el efecto de filtro interno a altas densidades ópticas⁶¹.

Existen algunos estudios sobre la aplicación de BODIPYs en DSSC en donde se ha observado que estos compuestos con grupos fuertemente donadores tales como trimetoxibenceno o triarilaminas presentan una baja fluorescencia debido a la separación de carga en el estado excitado, situación que es favorable para la inyección rápida de electrones en la banda de conducción de TiO₂⁵⁷. No obstante, también se han desarrollado colorantes en los cuales no se requiere sustitución por grupos donadores o aceptores que rigen la elección del tinte, como se describió anteriormente, sino que se escogen con base en su potencial redox en estado excitado que coincida con la energía de la banda de conducción de TiO₂, flujo de electrones vectoriales desde el tinte a la superficie, fuerte anclaje del tinte a la superficie, gran estabilidad química y fotoquímica del colorante y la ausencia de toxicidad se cumplen mediante el uso de estos sensibilizadores BODIPY⁶².

Los DSSC que utilizan sensibilizadores basados en BODIPYs son pocos. En la mayoría de los casos, los BODIPYs se funcionalizan con grupos donadores fuertes en las posiciones 3 y 5, y un grupo fenil cianoacético en posición 8. No obstante, la transferencia de energía a través del espaciador del BODIPY es menos eficiente debido a que el aceptor en la posición 8 presenta una mala conjugación con el núcleo del BODIPY teniendo como consecuencia un bajo flujo de electrones desde el donante al grupo de unión al electrodo. Los DSSC basados en la modificación anterior dieron solo parámetros de celda moderados y un máximo

eficiencia del 2,46%. Recientemente, se ha propuesto desarrollar tintes BODIPY modificados en las posiciones 2 y 6, a fin de tener una arquitectura D–A– Π –A, lo que ha dado eficiencias relativamente altas del 4.76%. Estos resultados prometedores impulsan la búsqueda para encontrar grupos nuevos y apropiados para tal estructura de tinte con sustitución 2,6 con el fin de lograr mayores eficiencias de conversión de energía⁶³.

Fenotiazina (PTZ) y sus derivados han demostrado aplicaciones prometedoras en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos, debido a que contienen átomos de nitrógeno y azufre que son ricos en electrones dentro de una estructura heterocíclica con alta capacidad electrodonadora. Además, su conformación de mariposa no plana puede inhibir suficientemente la agregación molecular y la formación de excímeros intermoleculares⁶⁴. Mientras tanto, el sustituyente en nitrógeno de PTZ puede mejorar aún más la separación de carga en la interfaz óxido-solución.

La propiedad de transferencia de carga de los sensibilizadores puede ajustarse bien mediante la simple incorporación de un grupo donante de electrones auxiliar, como el tiofeno o heterociclos a base de tiofeno como espaciadores Π . Por otra parte, el furano, el análogo del tiofeno con oxígeno, que tiene una energía de resonancia menor (16 kcal mol⁻¹) en el espaciador que el tiofeno (29 kcal mol⁻¹), sería más eficiente para la ubicación del hueco y reforzaría la estabilidad de los sensibilizadores de colorante⁶⁵.

Asimismo, en la literatura se ha reportado que la incorporación de un enlazador de furano podría mejorar la solubilidad de los sensibilizadores⁶⁶. Además, los electrones promovidos por la fotoexcitación de las moléculas del colorante se inyectan en la banda de conducción del semiconductor a través de las partesceptoras de electrones, por lo que cambios en el aceptor de electrones de los colorantes resultan en una variación significativa de propiedades electrónicas y fotovoltaicas⁶⁷.

BisBODIPYS

Es importante destacar que, para que un compuesto sea útil en celdas solares orgánicas, se necesita que estos puedan formar el par hueco/electrón y se ha observado que la forma más sencilla de formar un estado excitado de carga separada en un cromóforo molecular es unir un donante y un aceptor de electrones de modo que se forme un estado de transferencia de

carga intramolecular debido a la irradiación. El acoplamiento de grupos D-A proporciona una buena fuerza de oscilador para la transición de transferencia de carga, pero reduce la energía del estado de ICT (Transferencia de carga interna) en relación con la energía singulete del donante o del aceptor. Esto limita el potencial de oxidación y reducción disponible en el estado ICT para estar muy por debajo del donante oxidado o del aceptor reducido solo, respectivamente. No obstante, unir dos moléculas de colorante en un par simétrico no polar en el que están acopladas débilmente es un enfoque alternativo para promover la separación de cargas⁶⁸.

Se sabe que, las propiedades electrónicas y fotofísicas de los BODIPY se pueden ajustar para diferentes aplicaciones mediante la modificación estructural del núcleo de BODIPY incorporando grupos donantes o aceptores de electrones o bien formando sus dímeros y oligómeros, debido a esto es que se han estudiado las propiedades de los dímeros de BODIPY, encontrando que la sustitución en la posición *meso* con heterociclos voluminosos ricos en electrones produce largos desplazamientos de stokes⁶⁹. Asimismo, se ha observado que en los dímeros de BODIPYs se obtiene una amplia absorción y una emisión desplazada hacia el rojo, lo cual provee al colorante de una recolección de luz más eficiente con la finalidad de ser usado en celdas solares. Por consiguiente, se han sintetizado y estudiado los dímeros enlazados α - α , β - β , *meso-meso* y los dímeros BODIPY cofaciales mostrando importantes propiedades como una absorción y / o emisión intensa en la región espectral del infrarrojo cercano que varía de 700 a 1000 nm, ya que los materiales deben tener una buena capacidad de captación de luz no solo en el intervalo espectral visible, sino también en el rango NIR, dado que más del 50% de la energía de la luz solar se encuentra en esta región infrarroja. Además de que la luz en esta región espectral puede penetrar profundamente en las matrices debido a la escasa dispersión de la luz⁷⁰.

Por otra parte, los dímeros de BODIPYS muestran rendimientos cuánticos de fluorescencia bajos como los reportados por Kesavan *et al*⁷¹, esto se debe a que los bis-BODIPYS exhiben división de excitones, debido a una mejora de la eficiencia del cruce entre sistemas y que tiene como consecuencia la pérdida del rendimiento de la fluorescencia, lo cual es importante, ya que esto favorece la inyección de carga en virtud de que no existen pérdidas considerables de energía mediante procesos radiativos y además se ha observado que los dímeros muestran

una fotoestabilidad mayor en comparación con sus monómeros⁴⁵. La eficacia de la extinción de la fluorescencia, así como el mecanismo de carga predominante (desde el espaciador o entre las unidades de BODIPY) depende directamente de la capacidad de liberación de electrones del espaciador. Además, la unidad espaciadora puede promover interacciones excitónicas intramoleculares que conducen a una emisión de tipo excímero. En dímeros de BODIPY puenteados por espaciadores π generalmente el BODIPY actúa como el aceptor de electrones y los grupos puente como donadores de electrones, lo cual hace que se observe mecanismos de ICT, en consecuencia, se ha observado que cuanto mayor es la capacidad donadora de electrones del puente, menor es la fluorescencia. O, dicho de otra forma, a mayor capacidad donadora del puente, mayor será la probabilidad de que ocurra un ICT que dan como resultado rendimientos cuánticos de fluorescencia menores. Es decir que, al reducir la capacidad de liberación de electrones del espaciador, la eficiencia de la fluorescencia de los colorantes bis-BODIPY aumenta. Por otra parte, cuanto menor sea la distancia entre los núcleos de BODIPY separados por el espaciador, menor será el rendimiento de fluorescencia, incluso si se reduce la capacidad de liberación de electrones del espaciador. Sin embargo, esta drástica disminución de la señal de fluorescencia provee una vía adicional de desactivación no radiativa, ya que se puede promover una ICT entre las nubes electrónicas de los BODIPY. Este proceso de desactivación se llama transferencia de carga de ruptura de simetría fotoinducida (SBCT). Este tipo de enfoque conduce a una separación de carga rápida (En escala de tiempo de picosegundos) con una pérdida de energía entre el excitón y el estado de carga separada $<100\text{mV}$. Esta formación rápida del estado SBCT es especialmente útil para estados excitados desplazados hacia el rojo e infrarrojo cercano, ya que esto competirá eficazmente con la fluorescencia y con la desactivación no radiativa del estado excitado singulete. La pequeña pérdida de energía en la separación de carga en SBCT contrasta con la compensación típica de 500 mV o más entre la energía singulete del donante o aceptor D^+/A^- utilizada para promover una rápida transferencia de carga intramolecular. Los estados SBCT facilitan la separación de carga con una pérdida mínima de energía y, al mismo tiempo, reducen la tasa de recombinación⁴⁵. Asimismo, se ha observado que en bis-BODIPYS puenteados por espaciadores π voluminosos presentan rotaciones restringidas lo cual es favorable para la inyección de carga, a causa de que el compuesto presenta una mayor planaridad que favorece la transferencia de carga. Además, al ocasionar que las unidades de

BODIPY sean coplanares entre sí, esto tiene como consecuencia que los tiempos de vida de la molécula sean más largos. Igualmente, la inserción de más de un grupo donante de electrones en el espaciador apaga más eficazmente la fluorescencia incluso si aumenta la distancia entre los BODIPYs. En consecuencia, un aumento del número de grupos espaciadores refuerza la extensión y la eficacia del proceso ICT inducido por el espaciador⁷².

La proximidad de las subunidades cromofóricas posibilita interacciones intramoleculares, dando lugar a diversos fenómenos fotofísicos que van desde interacciones excitónicas, cuyo equilibrio o la promoción de una de ellas determina el comportamiento del sistema multicromofórico. Está bien establecido que el comportamiento fotónico de las estructuras moleculares fluorescentes se modula eficazmente a través de una elección racional de los bloques de construcción cromofóricos y la unión entre ellos. Sin embargo, comprender y desentrañar el impacto de la estructura molecular en la dinámica de su estado excitado sigue siendo un desafío debido a la complejidad de los colorantes multicromofóricos y a la coexistencia de varias vías de desactivación que compiten al mismo tiempo

OBJETIVOS GENERALES

Síntesis y caracterización de un bis-BODIPY para su posible aplicación en celdas solares mediante reacciones de homoacoplamiento y heteroarilación directa.

Objetivos particulares

- Caracterización espectroscópica del compuesto **1** mediante RMN-¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁹F y espectrometría de masas, infrarrojo y ultravioleta.
- Obtención del espectro de absorción del compuesto **1**.
- Determinar el coeficiente de extinción molar del compuesto **1**.

HIPÓTESIS

Si se unen dos núcleos de BODIPY mediante un espaciador π , su $\lambda_{\text{máx}}$ se desplazará hacia el NIR con respecto a los monómeros que lo constituyen.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

La síntesis del compuesto **3** se realizó mediante la condensación del 5-bromo-2-tiofencarboxaldehído con un exceso de pirrol a temperatura ambiente en donde se usó como catalizador ácido TFA y sin disolvente como en los procedimientos reportados previamente para este tipo de reacciones con buenos rendimientos^{21, 22}.

Tabla 1. Rendimientos de los compuestos **3** y **4**.

Compuesto	Tiempo de reacción (min)	Rendimiento (%)
Dipirrometano 3	30	51
Dipirrometano 4	30	36

En la reacción de condensación se observó la formación de diversos productos los cuales corresponden a tripirranos y polímeros de pirrol de acuerdo con lo reportado por la literatura⁷³. El dipirrometano **3** se obtuvo como un sólido color verde, sensible a la luz, al medio ácido y al aire. El dipirrometano **4** se obtuvo como un sólido color amarillo.

Posteriormente el dipirrometano **4** se oxidó con DDQ para obtener el dipirrometeno correspondiente el cual no se aisló. Después se hizo reaccionar con $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ en presencia de trietilamina para obtener el BODIPY **6** como un sólido negro rojizo que en disolución es color naranja-rojo. En la figura 7 se presenta el espectro de RMN-¹H para este BODIPY en donde se observan las señales características de estos compuestos que son las señales de los protones α , β , γ en 7.90 (H-1,1'), 6.54 (H-2,2') y 7.20 (H-3,3'), respectivamente. Además, se observa las señales correspondientes al sistema del tiofeno en 7.66 (H-6) y 7.51 (H-4) que son señales dobles, mientras que la señal del protón H-5 que debe aparecer como un triplete se encuentra sobrepuesta con la señal del disolvente y con la señal de los protones γ del núcleo del BODIPY.

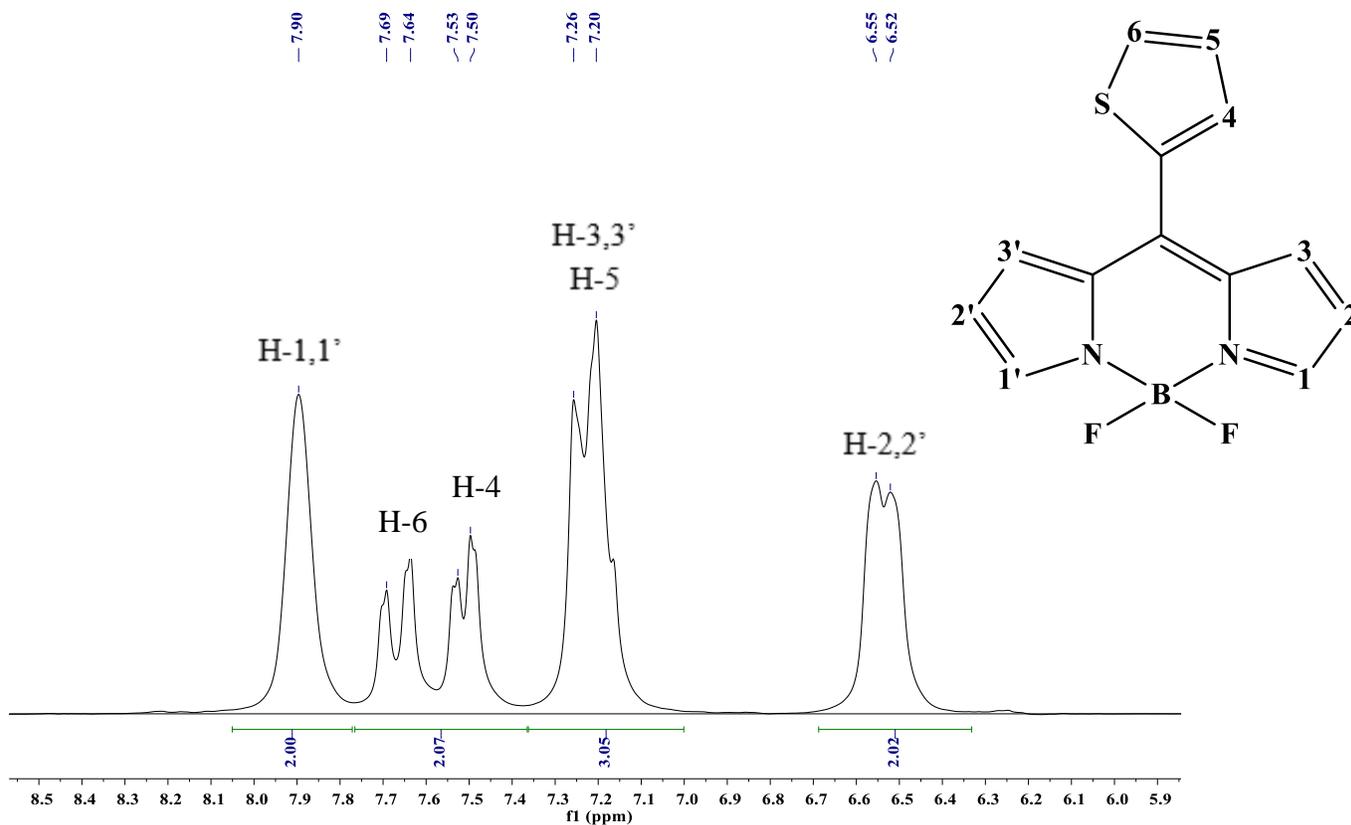


Figura 7. Espectro de RMN- ^1H [90 MHz, CDCl_3] del BODIPY 6.

Del mismo modo, el dipirrometano **3** se oxidó con DDQ y posteriormente se agregó $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ en presencia de trietilamina para formar el BODIPY **5** como un sólido verde que en disolución es color naranja. En la figura 8 se presenta el espectro de RMN- ^1H del BODIPY **5** en donde se observan dos de las señales características del núcleo en 7.94 (H-1,1') y 6.58 (H-2,2') mientras que las señales de los protones gamma se encuentran sobrepuesta con la señal perteneciente al sistema del tiofeno por lo cual la señal que aparece entre $\delta = 7.4$ y 7.15 ppm integra para 3 protones.

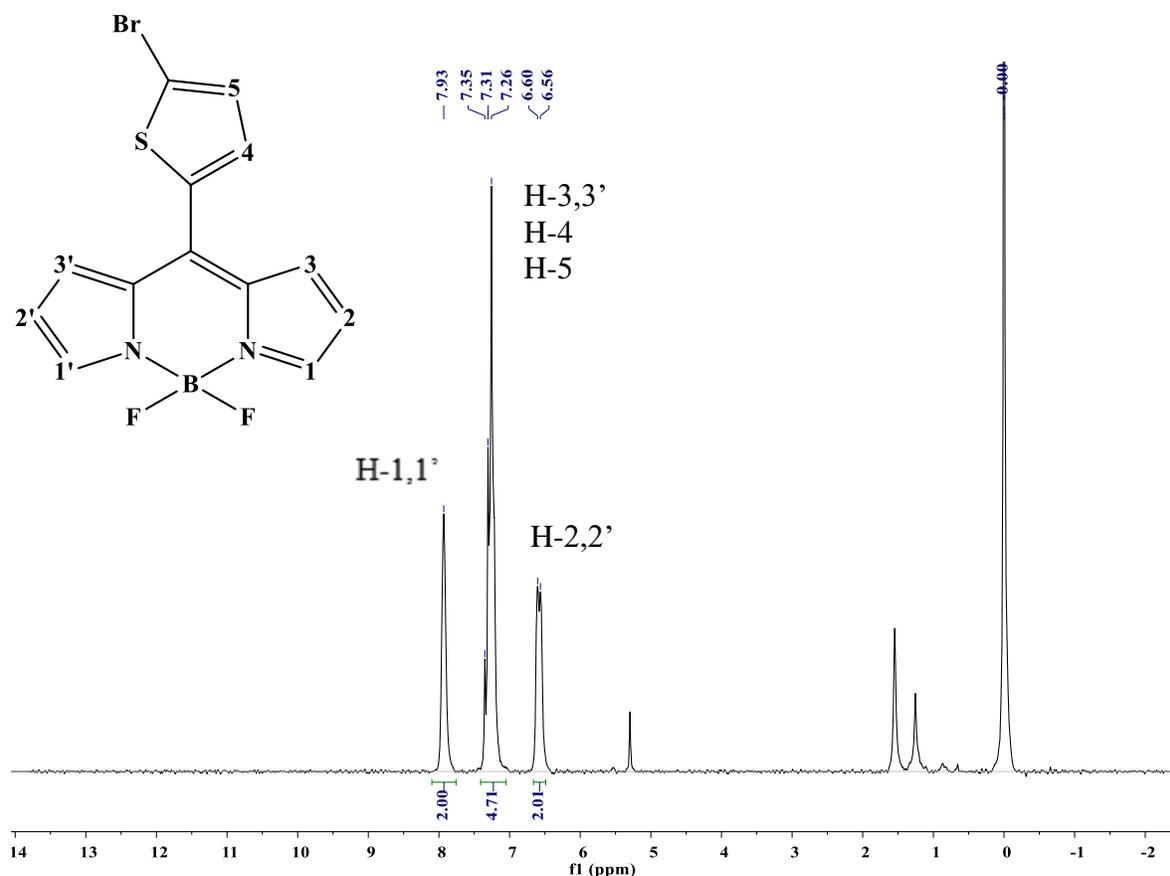


Figura 8. Espectro de RMN- ^1H [90 MHz, CDCl_3] del BODIPY **5**.

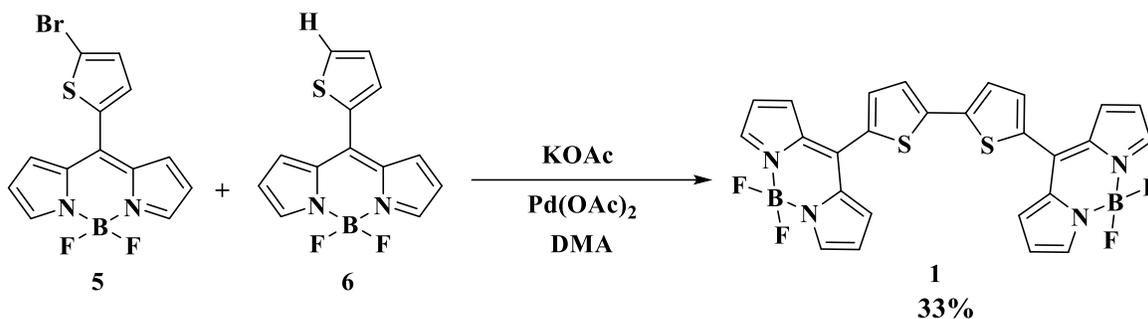
Posteriormente se determinó el rendimiento y el punto de fusión de los BODIPYs **5** y **6**, los cuales se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Rendimientos obtenidos para los BODIPYs **5** y **6**.

Compuesto	Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	Rendimiento (%)
BODIPY 5	109-110	35
BODIPY 6	111-112	34

A continuación, se realizó la reacción de heteroarilación directa ente el BODIPIPY **5** y **6** en DMA utilizando como catalizador $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ obteniendo el BODIPY **1** como un sólido de color negro con un punto de fusión mayor a 300°C . Sin embargo, esta reacción presentó rendimientos muy bajos por lo cual se optó por buscar otra vía para lograr obtener el producto en mayor cantidad. Debido a esto, se llegó a una metodología, en la cual la reacción se llevó

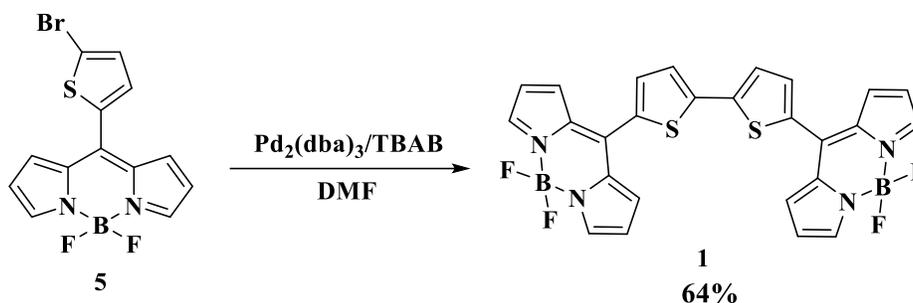
a cabo mediante una reacción de homoacoplamiento del BODIPY **5** en DMF en presencia TBAB y usando como catalizador $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$. Los rendimientos y condiciones de ambas reacciones se reportan en la tabla 3.



Esquema 17. Reaccion de heteroarilación

Tabla 3. Condiciones de reacción y rendimientos para las reacciones de heteroarilación

Reacción	Temperatura [°C]	Catalizador [%mol]	Rendimiento [%]
Heteroarilación	100	1	20
Heteroarilación	100	5	22
Heteroarilación	100	10	33
Heteroarilación	170	1	9
Heteroarilación	170	5	8
Heteroarilación	170	10	16



Esquema 18. Reacción de homoacoplamiento

Tabla 4. Condiciones de reacción y rendimientos para las reacciones de homoacoplamiento

Reacción	Temperatura [°C]	Catalizador [%mol]	Rendimiento [%]
Homoacoplamiento	100	1	54
Homoacoplamiento	100	5	30
Homoacoplamiento	100	10	64
Homoacoplamiento	170	1	10
Homoacoplamiento	170	5	15
Homoacoplamiento	170	10	29

En la figura 9 se presenta el espectro de RMN-¹H del bis-BODIPY **1** en donde se pueden observar las señales características del núcleo de BODIPY en 7.96 ppm (H-1,1'), 7.34 ppm (H-3,3') y 6.61 ppm (H-2,2') y además se observa la señal AB del sistema de tiofeno en $\delta = 7.5$ ppm (H-5,5') y $\delta = 7.56$ ppm (H-4,4').

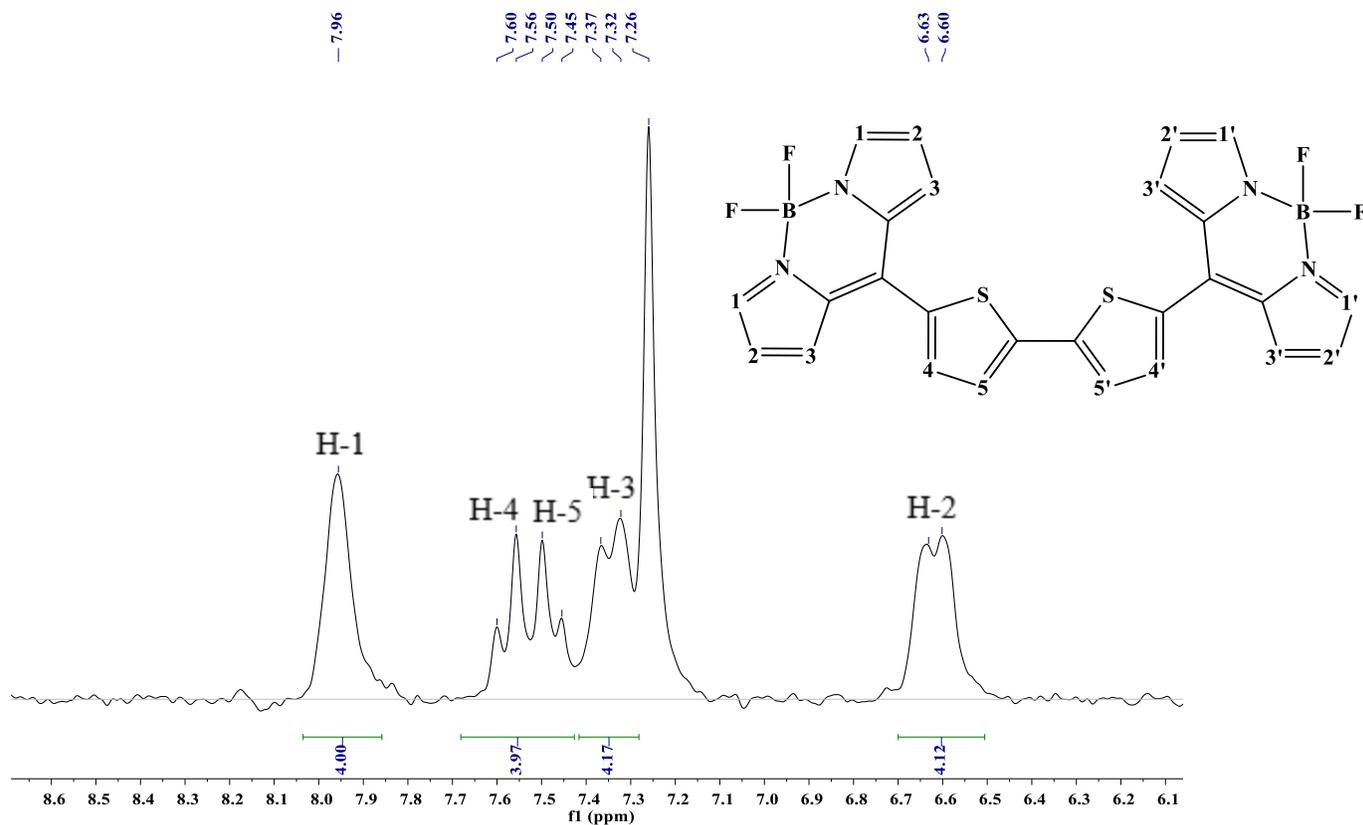


Figura 9. Espectro de RMN- ^1H [90 MHz, CDCl_3] del bis-BODIPY **1**.

En la figura 10 se observa el espectro RMN ^{13}C del bis-BODIPY **1**, en el cual se observan nueve señales debido a los 9 diferentes tipos de carbonos presentes en la estructura. Además, se observan 4 señales de tipo cuaternario las cuales corresponden a los carbonos 6, 7, 8 y 9.

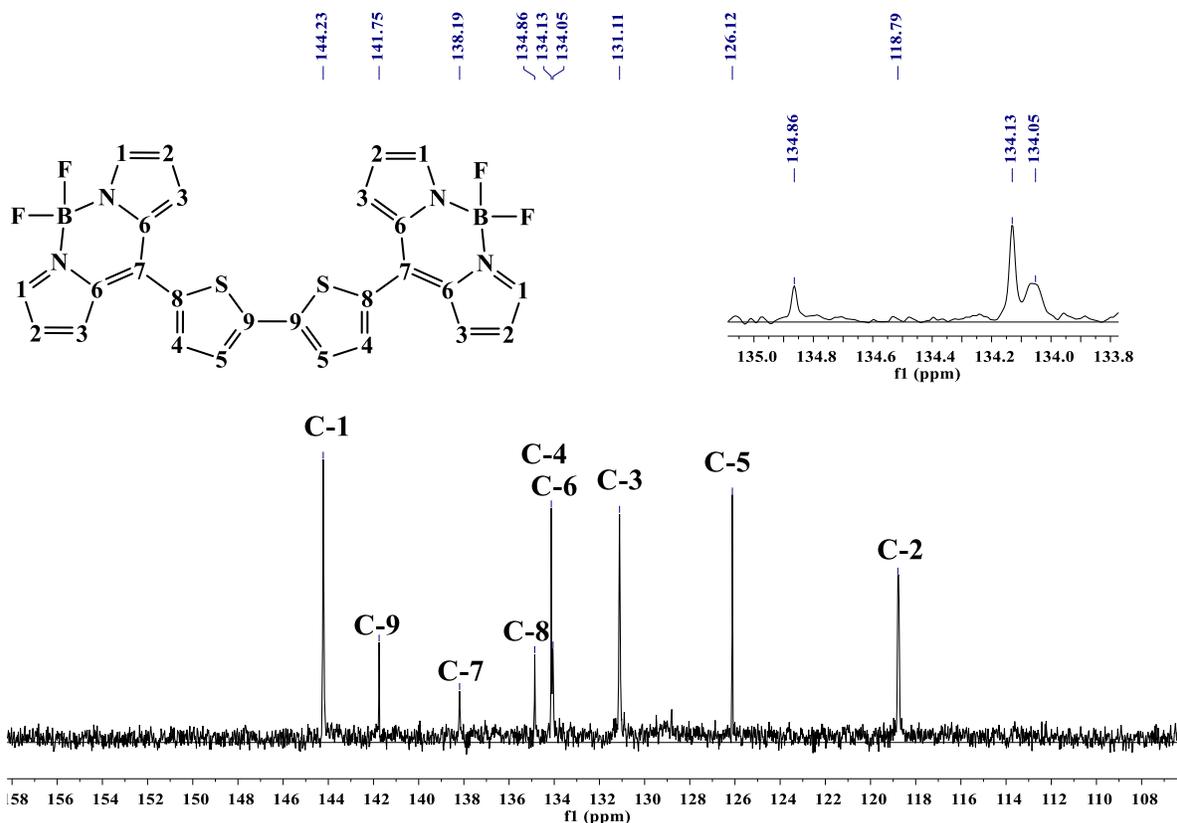


Figura 10. Espectro RMN ^{13}C [100 MHz, CDCl_3] del bis-BODIPY **1**.

De igual forma, se obtuvo el espectro HSQC en donde se observan los acoplamiento carbono-hidrógeno a un enlace de distancia con los cuales se puede identificar a los carbonos 1, 2, 3, 4 y 5. Además, se observa al hidrógeno 1 como una señal simple mientras que el hidrógeno 2 y 3 se observan como señales dobles, esto se debe a que el hidrógeno 1 está unido a un carbono que está enlazado a un átomo más electronegativo, lo cual impide que se lleve a cabo el acoplamiento con el hidrógeno 1 y 2 por lo que es importante mencionar que además este tipo de señal en forma de una señal simple para los hidrógenos en α representa una señal característica de los BODIPYs, así como las dos señales dobles para los hidrógenos en posiciones β y γ .

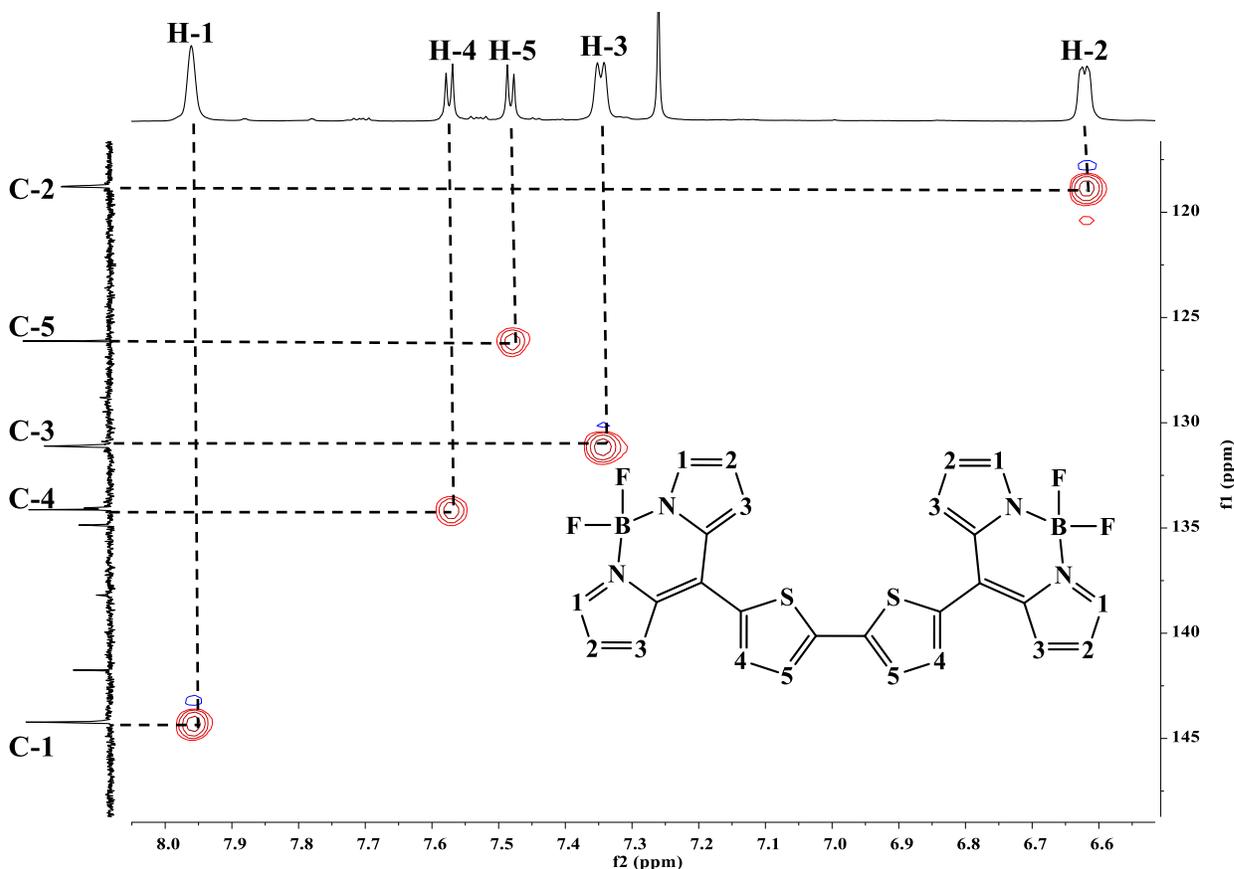


Figura 11. Espectro RMN-HSQC del bis-BODIPY 1.

En la figura 12 se presenta el espectro HMBC en donde se logró identificar los acoplamientos de los carbonos cuaternarios 6, 7, 8 y 9 con los hidrógenos a dos y tres enlaces de distancia, por lo que se puede observar el acoplamiento de el carbono 6 con los hidrógenos 1, 2 y 3. Para el carbono 7 se alcanza a observa un acoplamiento con el hidrogeno 4, sin embargo, no se logra observar el acoplamiento con el hidrogeno 3, esto debido a que el carbono se encuentra en resonancia. El carbono 8 se observa que está acoplado con los hidrógenos 4 y 5, y el carbono 9 se encuentra acoplado con el hidrogeno 4 y 5. Aunque el carbono 8 y 9 presentan acoplamientos con los mismos hidrógenos, se pueden diferenciar debido a que para el carbono 8 se observa un acoplamiento más fuerte con el hidrógeno 4 y más débil con el 5, mientras que para el carbono 9 se observa un acoplamiento más fuerte con el hidrógeno 5 y más débil con el hidrógeno 4.

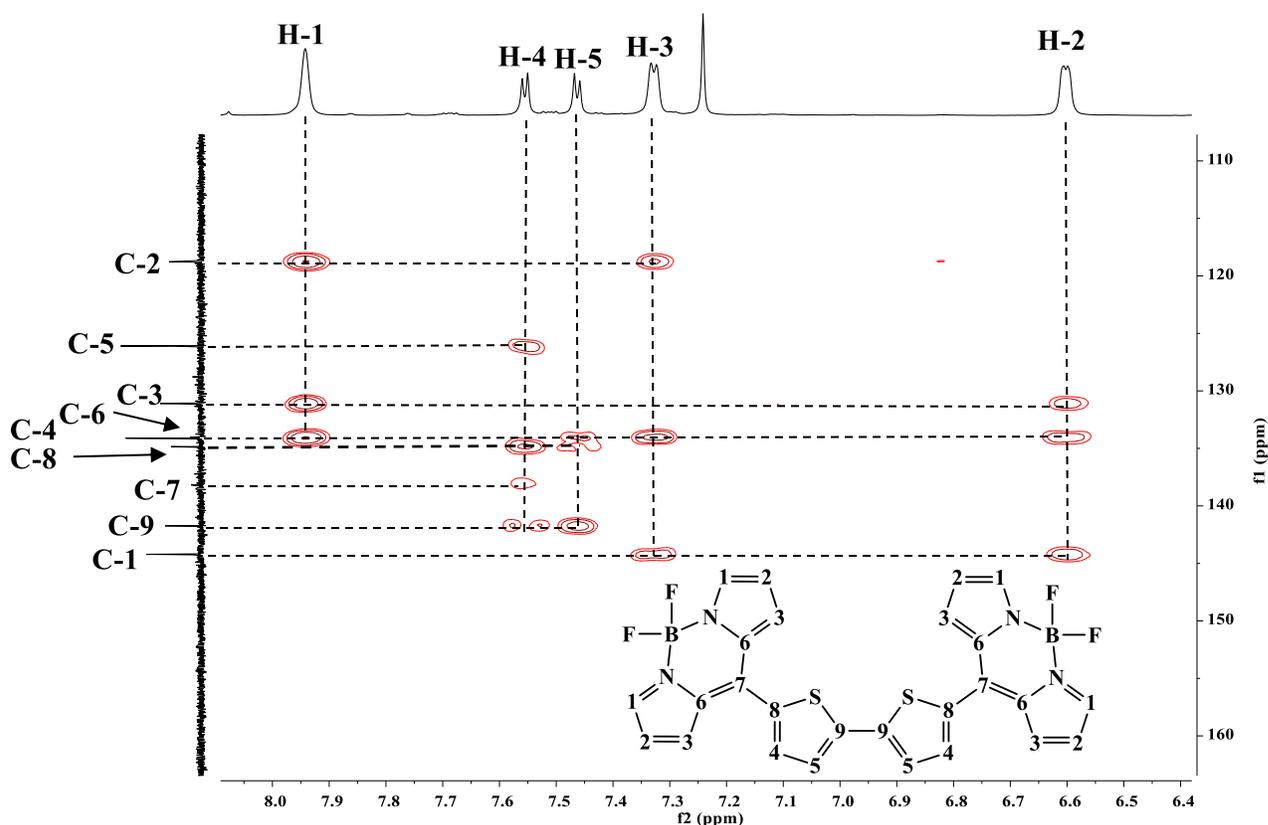


Figura 12. Espectro RMN-HMBC del bis-BODIPY **1**.

Asimismo, en la figura 13 se presenta el espectro de RMN- ^{11}B y RMN- ^{19}F en donde se puede observar la señal característica para el átomo de boro como una señal triplete debido a su acoplamiento con el flúor y también puede observarse que el núcleo de BODIPY no sufrió ninguna sustitución de algún átomo de flúor debido que se observa señal triple en el espectro de boro y una señal cuádruple en el espectro de RMN- ^{19}F . De igual modo, se observa que la constante de acoplamiento en ambos espectros es de $J=28.5$ Hz.

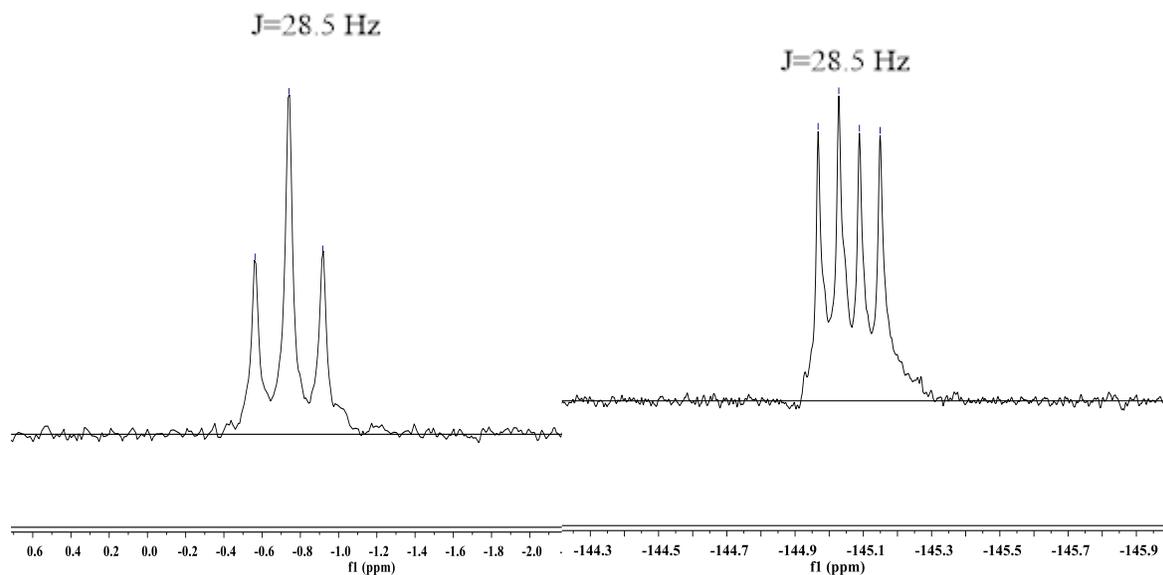


Figura 13. (Izquierda) Espectro de RMN- ^{11}B [160 Hz, CDCl_3] y (Derecha) Espectro de RMN- ^{19}F [470 Hz, CDCl_3] del bis-BODIPY **1**.

Por otra parte, se obtuvo el espectro de masas del bis-BODIPY **1** (Figura 14). El ion molecular calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{S}_2$ [M^+] es de 546.1800 y el experimental obtenido mediante ESI+ es de 547.10083 con un error de 0.1686%. Asimismo, se obtuvo el espectro de masas mediante DART+ en donde se observa la señal en $m/z=546$ el cual corresponde al producto esperado y además se observa la señal en $m/z=527$ el cual corresponde a la pérdida de un flúor.

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Acq. Data Name: 1572 JIGNM20A
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:7..7)
Dr Peon Jorge / Operador: Carmen Garcia

Experiment Date/Time: 11/3/2021 12:54:23 PM
Instrument : JEOL The AccuTOF : JMS-T100LC
Ionization Mode: DART+

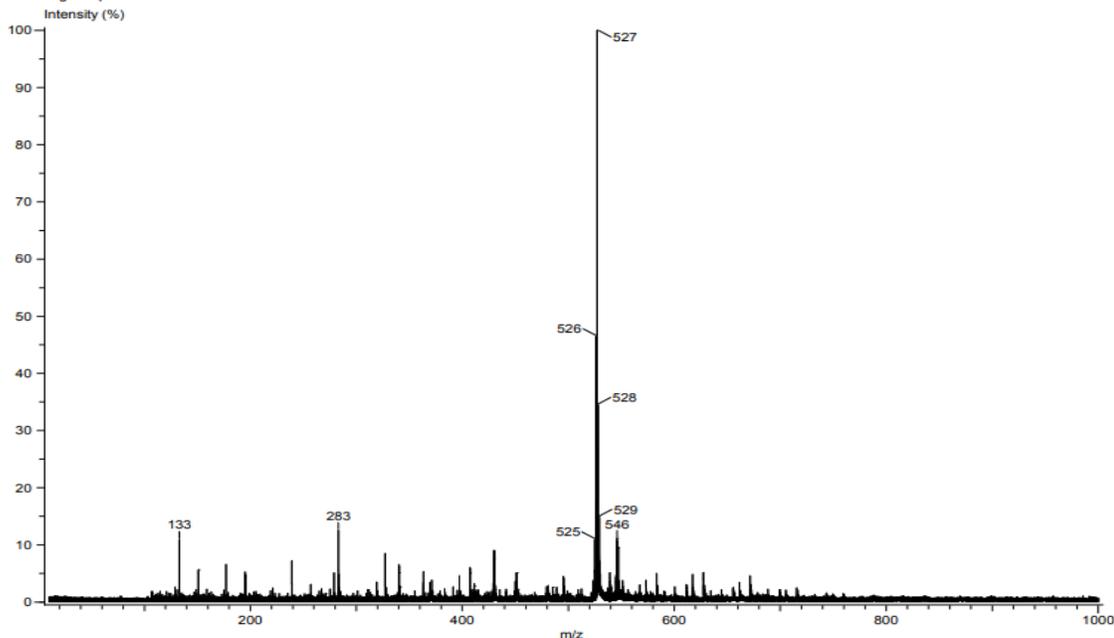


Figura 14. Espectrometría de masas mediante DART+ del bis-BODIPY 1.

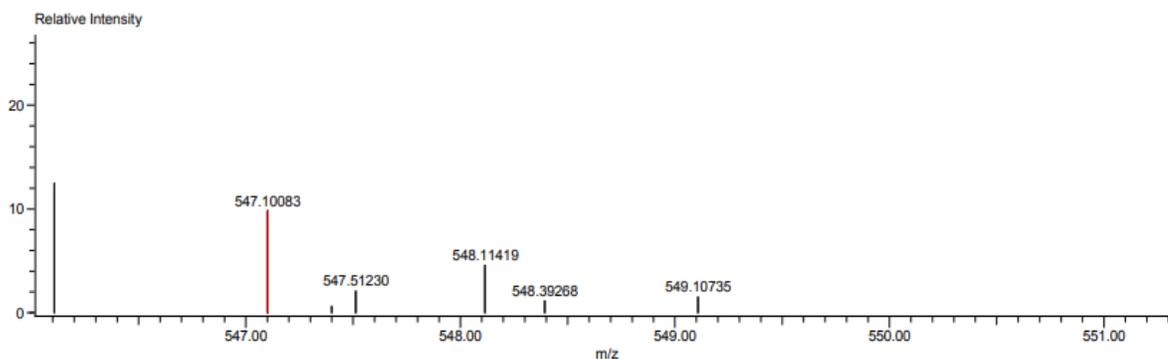
INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Data:1572 JIGNM20A
Sample Name:Dr Peon Jorge / Operador: Carmen Garcia
Description:
Ionization Mode:ESI+
History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[];Smooth[5];Correct Base[5.0%];Average(MS[...

Acquired:11/3/2021 12:54:23 PM
Operator:AccuTOF
Mass Calibration data:Cal_Peg 600
Created:11/3/2021 2:15:36 PM
Created by:AccuTOF

Charge number:1 Tolerance:1.00(ppm), 5.00 .. 15.00(mmu)
Element:¹²C:0 .. 26, ¹H:0 .. 70, ¹¹B:1 .. 2, ¹⁹F:1 .. 4, ¹⁴N:1 .. 4, ³²S:2 .. 2

Unsaturation Number:0.0 .. 40.0 (Fraction:Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
547.10083	1446.44	547.10169	-0.85	-1.56	¹² C ₂₆ ¹ H ₁₇ ¹¹ B ₂ ¹⁹ F ₄ ¹⁴ N ₄ ³² S ₂	21.5

Figura 15. Espectrometría de masas mediante ESI+ del Bis-BODIPY 1.

Por otra parte, se obtuvo el espectro ultravioleta del bis-BODIPY **1** para determinar su $\lambda_{\text{máx}}$ la cual se observó que ocurre en 520 nm teniendo así un desplazamiento batocrómico con respecto al BODIPY **5** el cual tiene un $\lambda_{\text{máx}}=515\text{nm}$ e igualmente se observó un desplazamiento batocrómico con respecto al BODIPY **6**, ya que su $\lambda_{\text{máx}}=505^{74}$.

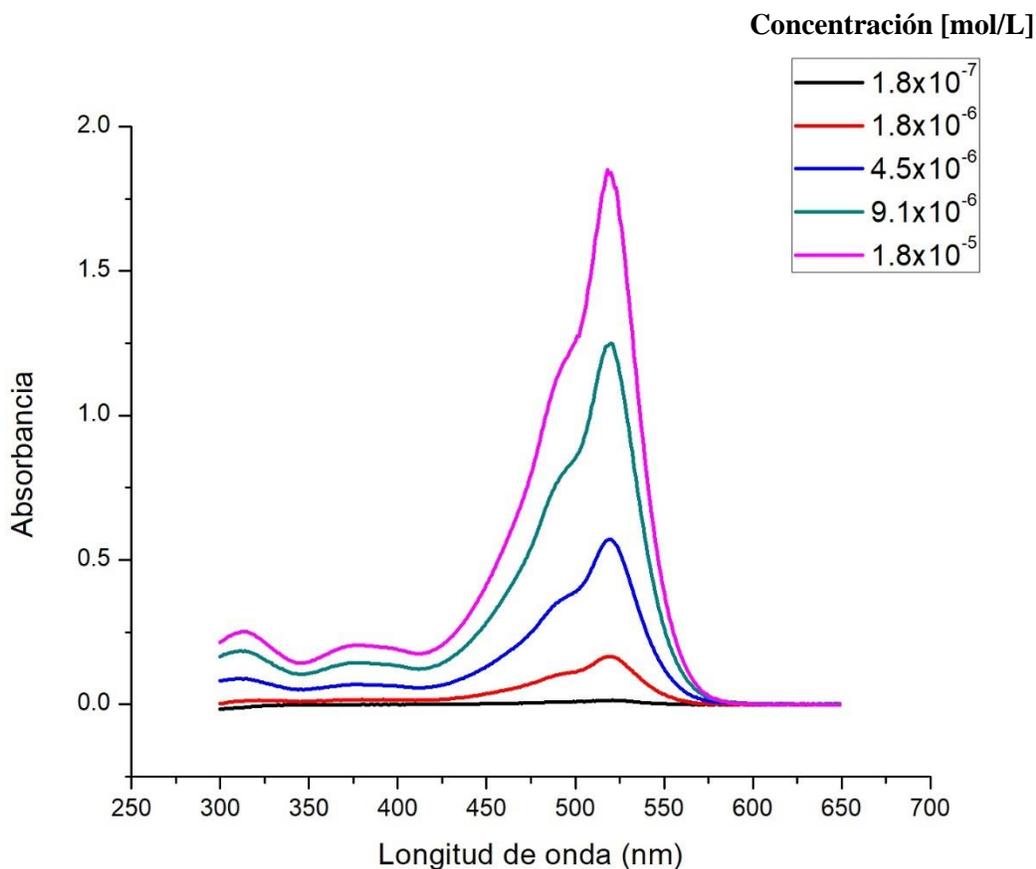


Figura 16. Espectro de Ultravioleta del bis-BODIPY **1**.

Una vez obtenido el espectro de ultravioleta del bis-BODIPY **1** se llevó a cabo la curva de calibración utilizando la ley de Lamber-Beer para determinar el coeficiente de extinción molar, obteniéndose un valor de $1.04 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ con un coeficiente de correlación de 0.95.

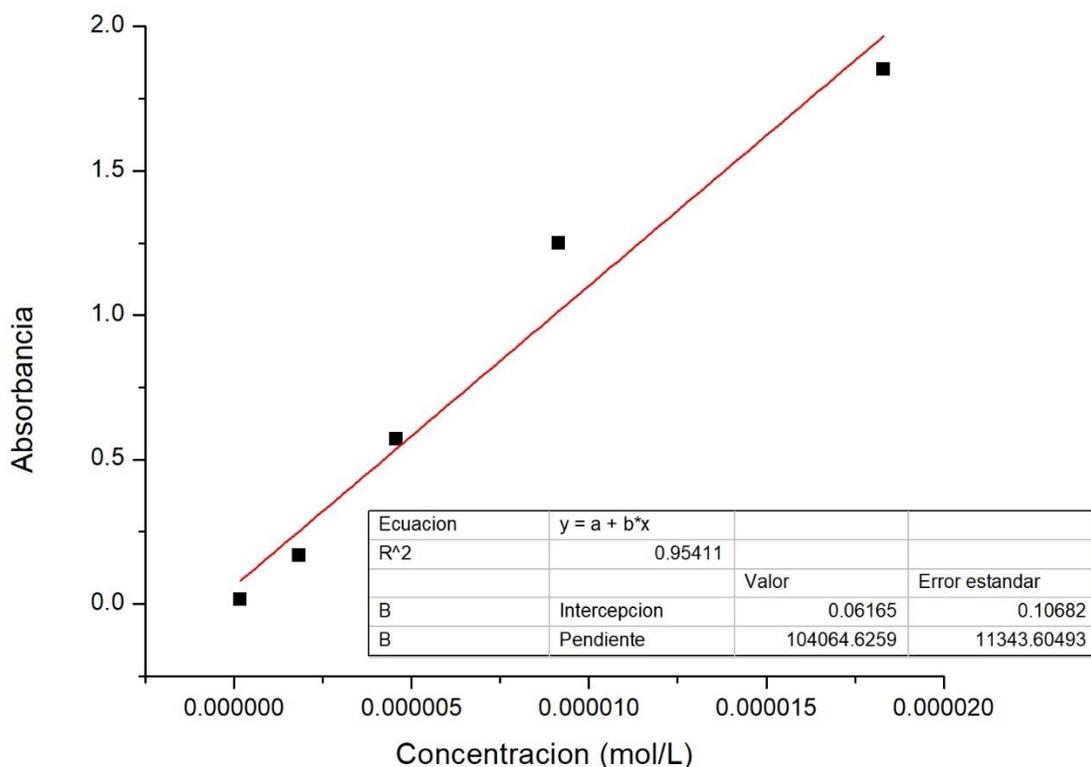


Figura 17. Determinación del coeficiente de extinción molar del bis-BODIPY 1.

CONCLUSIONES

-Se logró sintetizar los dipirrometanos **3** y **4**, y los BODIPYs **5** y **6**. Asimismo se logró sintetizar el bis-BODIPY **1** utilizando dos metodologías diferentes, siendo la ruta sintética de homoacoplamiento la mejor debido a que presentó mejores rendimientos. El bis-BODIPY **1** se caracterizó mediante técnicas de RMN en disolución monodimensionales (^1H , ^{13}C , ^{11}B y ^{19}F) y bidimensionales (HSQC, HMBC y COSY). Asimismo se logró obtener el coeficiente de extinción molar del bis-BODIPY **1** mediante espectroscopía de UV-vis con un valor de $1.04 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 520 nm el cual es mayor que en tintes comerciales de rutenio como el N^3 o el Z907⁷⁵ y corroborando la hipótesis de que la arquitectura de un bis-BODIPY unido mediante espaciadores π provoca un desplazamiento hacia el NIR con respecto a los monómeros que los constituyen.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Síntesis del dipirrometano **3**

Para la síntesis del compuesto **3** se partió del 5-bromotiofeno-2-carbaldehído (0.6 mL, 5.5 mmol) el cual se colocó un matraz, a continuación, se agregó pirrol (1.1 mL, 15.8mmol) y se colocó en agitación, posteriormente se agregó una gota de TFA; se observó un cambio de coloración de negro a rojo-magenta y un desprendimiento de vapores. La reacción se dejó en agitación y se siguió su avance mediante cromatografía en capa fina. Una vez que se observó que se había consumido todo el aldehído se retiró de agitación, se agregó metanol y se evaporó hasta sequedad. Una vez que se evaporó el pirrol y el metanol se realizó una extracción con CH₂Cl₂/H₂O (10 mL), se separaron las fases y la fase orgánica se soportó en sílice para posteriormente purificar por cromatografía en columna usando como eluyente Hex:AcOEt (97:3) hasta obtener el producto **3** (0.0830g, 51.61%) como un sólido cristalino color verde⁷⁶.

Síntesis del dipirrometano **4**

En un matraz se colocó el pirrol (3.6 mL, 51.9 mmol) y a continuación se adicionó gota a gota el aldehído 2-tiofencarboxaldehído (0.85 mL, 9.1 mmol), la reacción se colocó en agitación y posteriormente se agregó 1 gota de TFA. Se observó un desprendimiento de vapor y que la disolución se tornó de un color oscuro rojizo. La reacción se dejó en agitación y se siguió su avance mediante cromatografía en capa fina. Una vez que se observó que se había consumido todo el aldehído se retiró de agitación, se agregó 5 mL de agua y se realizó una extracción con CH₂Cl₂. Se separaron las fases y se evaporó el exceso de disolvente, posteriormente se agregó metanol para formar un azeótropo y eliminar el pirrol. Una vez eliminado el pirrol, se soportó sobre celita y se purificó mediante cromatografía en columna usando como eluyente Hex:AcOEt (96:4) hasta obtener el producto **4** (0.5300 g, 36.73 %) como un sólido cristalino de color amarillo⁷⁷.

Síntesis del BODIPY **5**

En un matraz bola se disolvió el dipirrometano **3** en CH₂Cl₂ (20 mL), se agregó DDQ (1.6672g, 7.3 mmol) y se colocó en agitación vigorosa durante 30 min. Posteriormente se purgó el matraz con N₂ y se adicionó BF₃•Et₂O (3.7mL, 29.2 mmol) y después de 15 min. de

reacción se adicionó la Et₃N (2 mL, 14.4 mmol) gota a gota y se dejó en agitación constante y atmósfera de N₂ durante 24 horas. Una vez terminado la reacción se retiró de la agitación y se realizaron lavados con agua (20 mL) se separaron las fases y a la fase orgánica se agregó Na₂SO₄ para secar. Se soportó en sílice para purificar por cromatografía en columna utilizando un sistema Hexano:AcOEt (95:5), obteniendo el compuesto **5** (0.0334g, 35.04%) como un sólido cristalino color rojizo. RMN ¹H [90 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 7.93 (s, 2H), 7.43 – 7.05 (m, 4H), 6.58 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H)⁷⁶.

Síntesis del BODIPY 6

En un matraz bola se colocó el dipirrometano **4** (1.5732 g, 5.7 mmol) y posteriormente se agregó DDQ (1.5642g, 6.9 mmol), 10 mL de CH₂Cl₂ y se colocó en agitación durante 10 mín. Una vez transcurrido este tiempo, se procedió a inducir una atmósfera de nitrógeno, se agregó 3.4 mL de BF₃·Et₂O (3.4 mL, 27.54 mmol) y se dejó en agitación durante 30 mín. Después se agregó gota a gota Et₃N (3 mL, 21.5 mmol) debido a que la reacción es violenta y desprende vapores, y se dejó en agitación durante 24 h. A continuación, se retiró la reacción de agitación y se agregó una disolución saturada de NaCl. Posteriormente, se realizaron extracciones H₂O/CH₂Cl₂ recuperándose la fase orgánica a la cual se le agregó Na₂SO₄ para eliminar el resto de agua. El disolvente se evaporó y el producto se soportó sobre sílice para su posterior purificación mediante cromatografía en columna, recuperándose el producto **6** (0.6408 g, 33.92 %) con una fase Hex:AcOEt (96:4) como un sólido cristalino de color rojizo. RMN ¹H [90 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 7.90 (s, 2H), 7.66 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 7.51 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 4.7 Hz, 3H), 6.54 (d, *J* = 3.0 Hz, 2H)⁷⁴.

Síntesis del bis-BODIPY 1 (Heteroarilación)

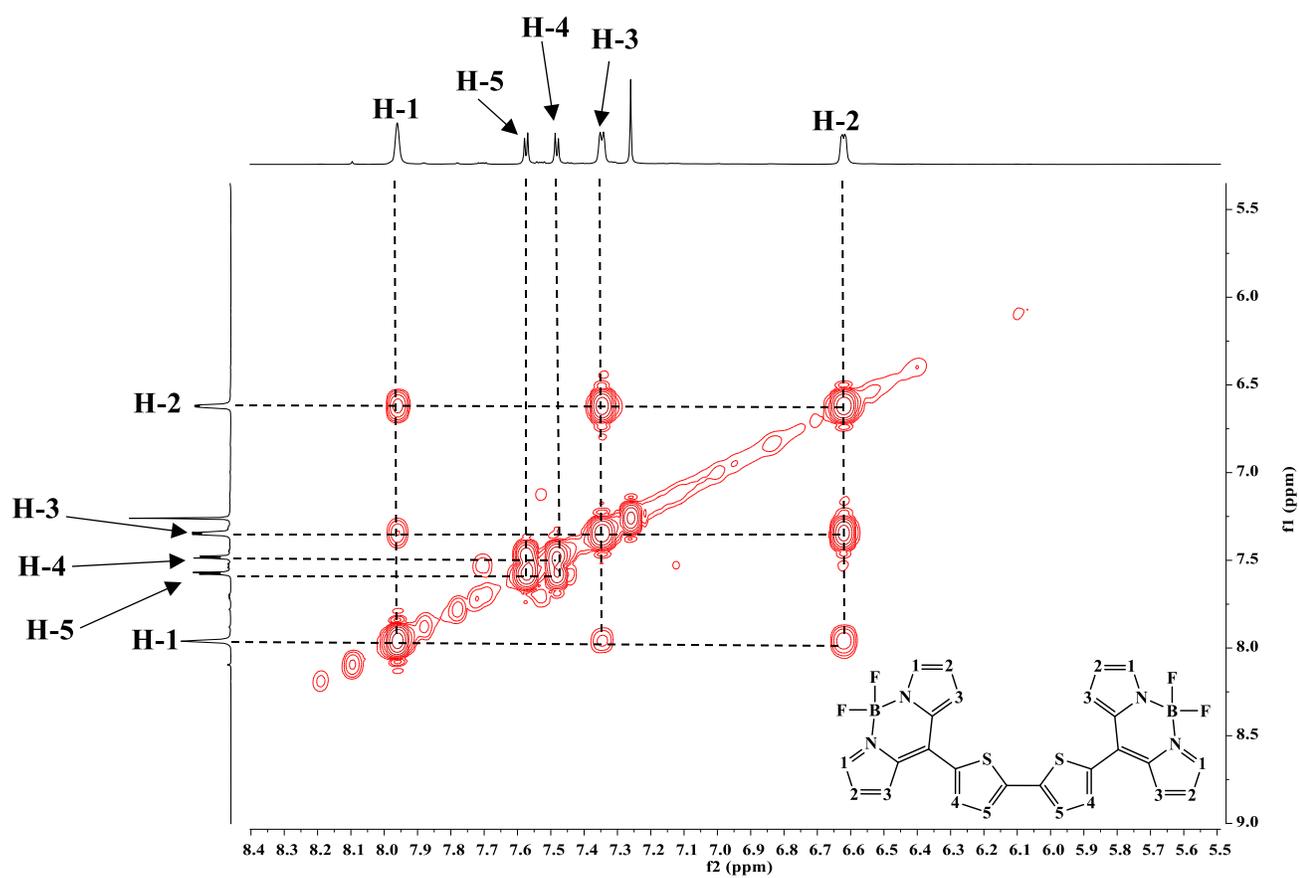
En un matraz bola se colocó el BODIPY **5** (0.0500 g, 0.1416 mmol), el BODIPY **6** (0.0388 g, 0.1415 mmol), KOAc (0.028 g, 0.28 mmol) y acetato de paladio (1.62x10⁻⁴ g, 0.0007 mmol), posteriormente se colocó un sistema de reflujo y se purgó con N₂. A continuación se agregó 5 mL de DMA y 5 mL de CH₂Cl₂, y se dejó a reflujo durante 24 h. La mezcla de reacción se extrajo con una solución saturada de NH₄Cl y CH₂Cl₂, donde se recuperó la fase orgánica, se evaporó el exceso de disolvente y el producto se soportó sobre sílice para su posterior purificación mediante cromatografía en columna, recuperándose el bis-BODIPY **1** (0.0820 g, 10.6%) con una fase Hex:Acetona (9:1) como un sólido color negro-purpura que en disolución

es rojo. RMN ^1H [500 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 7.96 (s, 4H), 7.57 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 4.3$ Hz, 4H), 6.62 (d, $J = 2.8$ Hz, 4H). RMN ^{13}C [101 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 144.34, 141.86, 138.30, 134.99, 134.22, 134.19, 131.21, 126.21, 118.87.

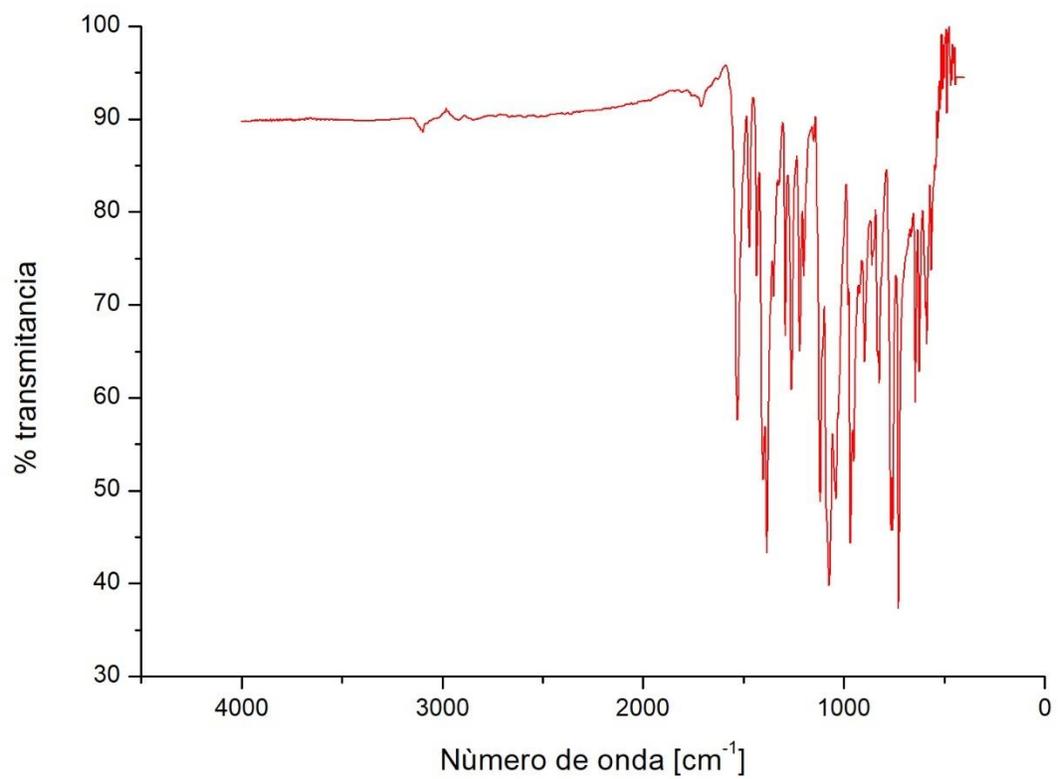
Síntesis del bis-BODIPY **1** (Homoacoplamiento)

En un matraz bola se colocó el BODIPY **5** (0.0509g), se agregó el catalizador de paladio $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.0109g) y se purgó el sistema con N_2 , posteriormente se agregó 10 mL de DMF y se agregó una disolución 0.04mol/L de TBAB. Se dejó en agitación durante 24h a 90°C . Después se retiró de agitación y se realizó una extracción $\text{H}_2\text{O}/\text{Et}_2\text{O}$, se recuperó la fase orgánica, se evaporó el disolvente y se soportó sobre sílice para purificarlo en cromatografía en columna utilizando un sistema Hex:Acetona (9:1), obteniendo el compuesto **1** (0.0242g, 64%) como un sólido color rojo-morado. RMN ^1H [90 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 7.96 (s, 4H), 7.58 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J = 4.1$ Hz, 4H), 6.61 (d, $J = 2.7$ Hz, 4H). RMN ^{13}C [101 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 144.23, 141.75, 138.19, 134.86, 134.13, 134.05, 131.11, 126.12, 118.79. UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max abs}} = 520$ nm ($\epsilon = 1.04 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). HRMS (ESI+): calculada para $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{S}_2$ 546.09, encontrada $[\text{M}]^+$ 547.10. HRMS (DART+): calculada para $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{S}_2$ 546.09, encontrada $[\text{M}]^+$ 546. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 1531, 1403, 1384, 1292, 1261, 1220, 1118, 1074, 1041, 968, 952, 825, 765, 757, 728.

ANEXOS



Espectro RMN-COSY del bis-BODIPY 1.



Espectro de IR del bis-BODIPY 1.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Silvertown, J. *Dinner with Darwin: food, drink, and evolution*; University of Chicago Press, 2017. Hlubik, S.; Cutts, R.; Braun, D. R.; Berna, F.; Feibel, C. S.; Harris, J. W. Hominin fire use in the Okote member at Koobi Fora, Kenya: New evidence for the old debate. *J. Hum. Evol.* **2019**, *133*, 214-229.
- (2) Baldó Lacomba, M. La revolución industrial. *Editorial Síntesis. Madrid* **1993**.
- (3) Castronovo, V. *La Revolución Industrial*; Oikos-Tau, 1989.
- (4) Virgilio, R. P. La Tercera revolución industrial y la era del conocimiento. Lima: UNMSM, Fondo Editorial, [http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual ...](http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual...): 1998.
- (5) Bagher, A. M.; Vahid, M. M. A.; Mohsen, M. Types of solar cells and application. *Am. J. Opt. Photonics* **2015**, *3* (5), 94-113.
- (6) Fraas, L. M. *Low-cost solar electric power*; Springer, 2014.
- (7) Grove, A. S. *Physics and technology of semiconductor devices*; Wiley, 1967.
- (8) Sze, S. M.; Li, Y.; Ng, K. K. *Physics of semiconductor devices*; John Wiley & sons, 2021.
- (9) Guarnieri, M. More Light on Information [Historical]. *IEEE Ind. Electron. Mag.* **2015**, *9* (4), 58-61.
- (10) Rappaport, P. The photovoltaic effect and its utilization. *Sol. Energy* **1959**, *3* (4), 8-18.
- (11) Bosio, A.; Pasini, S.; Romeo, N. The history of photovoltaics with emphasis on CdTe solar cells and modules. *Coatings* **2020**, *10* (4), 344. Perlin, J. *Silicon solar cell turns 50*; National Renewable Energy Lab., Golden, CO.(US), 2004.
- (12) Brédas, J.-L.; Norton, J. E.; Cornil, J.; Coropceanu, V. Molecular understanding of organic solar cells: the challenges. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (11), 1691-1699.
- (13) Erten-Ela, S.; Yilmaz, M. D.; Icli, B.; Dede, Y.; Icli, S.; Akkaya, E. U. A panchromatic boradiazaindacene (BODIPY) sensitizer for dye-sensitized solar cells. *Org. Lett.* **2008**, *10* (15), 3299-3302.
- (14) Ak, M.; Gancheva, V.; Terlemezyan, L.; Tanyeli, C.; Toppare, L. Synthesis of a dipyrromethane functionalized monomer and optoelectrochromic properties of its polymer. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44* (8), 2567-2573.
- (15) Sengupta, D.; Das, P.; Mondal, B.; Mukherjee, K. Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application—A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2016**, *60*, 356-376.
- (16) Lenzenmann, F.; Kroon, J. Recent advances in dye-sensitized solar cells. *Adv. OptoElectron.* **2007**, *2007*.
- (17) Hardin, B. E.; Snaith, H. J.; McGehee, M. D. The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nat. Photonics* **2012**, *6* (3), 162-169.
- (18) Pereira, N. A.; Pinho e Melo, T. M. Recent developments in the synthesis of dipyrromethanes. A review. *Org. Prep. Proced. Int.* **2014**, *46* (3), 183-213.
- (19) Nagarkatti, J. P. A., K. R. . Synthesis of pyridylmesosubstituted dipyrromethanes. *Synthesis* **1974**, *03*, 186-187.
- (20) Casiraghi, G.; Cornia, M.; Rassa, G.; Del Sante, C.; Spanu, P. Synthesis and transformation of pyrrole C-glycoconjugates. *Tetrahedron* **1992**, *48* (27), 5619-5628.
- (21) Lee, C.-H.; Lindsey, J. S. One-flask synthesis of meso-substituted dipyrromethanes and their application in the synthesis of trans-substituted porphyrin building blocks. *Tetrahedron* **1994**, *50* (39), 11427-11440.

- (22) Littler, B. J.; Miller, M. A.; Hung, C.-H.; Wagner, R. W.; O'Shea, D. F.; Boyle, P. D.; Lindsey, J. S. Refined synthesis of 5-substituted dipyrromethanes. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (4), 1391-1396.
- (23) Kim, K.; Jo, C.; Easwaramoorthi, S.; Sung, J.; Kim, D. H.; Churchill, D. G. Crystallographic, Photophysical, NMR Spectroscopic and Reactivity Manifestations of the "8-Heteroaryl Effect" in 4, 4-Difluoro-8-(C₄H₃ X)-4-bora-3 a, 4 a-diaza-s-indacene (X= O, S, Se)(BODIPY) Systems. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (11), 4881-4894.
- (24) Gabbutt, C. D.; Heron, B. M.; Kilner, C.; Kolla, S. B. The synthesis and properties of naphthopyran–boradiazaindacene conjugates. *Dyes Pigm.* **2012**, *94* (2), 175-182.
- (25) Nascimento, B. F.; Lopes, S. M.; Pineiro, M.; Pinho e Melo, T. M. Current Advances in the Synthesis of Valuable Dipyrromethane Scaffolds: Classic and New Methods. *Molecules* **2019**, *24* (23), 4348.
- (26) Gryko, D. T.; Gryko, D.; Lee, C.-H. 5-Substituted dipyrroles: synthesis and reactivity. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (10), 3780-3789.
- (27) Fan, D.; Taniguchi, M.; Yao, Z.; Dhanalekshmi, S.; Lindsey, J. S. 1, 9-Bis (N, N-dimethylaminomethyl) dipyrromethanes in the synthesis of porphyrins bearing one or two meso substituents. *Tetrahedron* **2005**, *61* (43), 10291-10302.
- (28) Boyle, R. W.; Karunaratne, V.; Jasat, A.; Mar, E. K.; Dolphin, D. A convenient, one-pot synthesis of 1, 9-dicyano-dipyrromethanes and a difurylmethane. *Synlett* **1994**, *1994* (11), 939-940.
- (29) Ptaszek, M.; McDowell, B. E.; Lindsey, J. S. Synthesis of 1-formyldipyrromethanes. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (11), 4328-4331. Gryko, D. T.; Tasior, M.; Koszarna, B. Parallel synthesis of meso-substituted corroles and meso-substituted [22] pentaphyrins (1.1. 1.0. 0) from diacyl-dipyrromethanes. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *7* (04), 239-248.
- (30) Lopes, S. M.; Lemos, A.; Pinho e Melo, T. M. Reactivity of dipyrromethanes towards azoalkenes: Synthesis of functionalized dipyrromethanes, calix [4] pyrroles, and bilanes. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014* (31), 7039-7048. Pereira, N. A.; Lemos, A.; Serra, A. C.; e Melo, T. M. P. Functionalization of dipyrromethanes via hetero-Diels–Alder reaction with azo- and nitrosoalkenes. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (12), 1553-1557.
- (31) Tamaru, S.-i.; Yu, L.; Youngblood, W. J.; Muthukumar, K.; Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. A tin-complexation strategy for use with diverse acylation methods in the preparation of 1, 9-diacyldipyrromethanes. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (3), 765-777.
- (32) Maeda, H.; Akuta, R.; Bando, Y.; Takaishi, K.; Uchiyama, M.; Muranaka, A.; Tohnai, N.; Seki, S. Formation and Geometrical Control of Polygon-Like Metal-Coordination Assemblies. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (35), 11676-11685.
- (33) Treibs, A.; Kreuzer, F. H. Difluoroboryl-komplexe von di- und tripyrrylmethenen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718* (1), 208-223.
- (34) Arbeloa, T. L.; Arbeloa, F. L.; Arbeloa, I. L.; Garcia-Moreno, I.; Costela, A.; Sastre, R.; Amat-Guerri, F. Correlations between photophysics and lasing properties of dipyrromethene–BF₂ dyes in solution. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299* (3-4), 315-321.
- (35) Li, F.; Yang, S. I.; Ciringh, Y.; Seth, J.; Martin, C. H.; Singh, D. L.; Kim, D.; Birge, R. R.; Bocian, D. F.; Holten, D. Design, synthesis, and photodynamics of light-harvesting arrays comprised of a porphyrin and one, two, or eight boron-dipyrrin accessory pigments. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (39), 10001-10017.
- (36) Golovkova, T. A.; Kozlov, D. V.; Neckers, D. C. Synthesis and properties of novel fluorescent switches. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (14), 5545-5549.

- (37) Velusamy, M.; Justin Thomas, K.; Lin, J. T.; Hsu, Y.-C.; Ho, K.-C. Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores for dye-sensitized solar cells. *Org. Lett.* **2005**, *7* (10), 1899-1902.
- (38) Kálai, T.; Hideg, K. Synthesis of new, BODIPY-based sensors and labels. *Tetrahedron* **2006**, *62* (44), 10352-10360.
- (39) Ni, Y.; Wu, J. Far-red and near infrared BODIPY dyes: synthesis and applications for fluorescent pH probes and bio-imaging. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (23), 3774-3791.
- (40) Atilgan, S.; Ekmekci, Z.; Dogan, A. L.; Guc, D.; Akkaya, E. U. Water soluble distyryl-boradiazaindacenes as efficient photosensitizers for photodynamic therapy. *Chem. Commun.* **2006**, (42), 4398-4400.
- (41) Boens, N.; Verbelen, B.; Ortiz, M. J.; Jiao, L.; Dehaen, W. Synthesis of BODIPY dyes through postfunctionalization of the boron dipyrromethene core. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *399*, 213024. Loudet, A.; Burgess, K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (11), 4891-4932.
- (42) Solomonov, A. V.; Marfin, Y. S.; Romyantsev, E. V. Design and applications of dipyrin-based fluorescent dyes and related organic luminophores: From individual compounds to supramolecular self-assembled systems. *Dyes Pigm.* **2019**, *162*, 517-542.
- (43) Nepomnyashchii, A. B.; Bard, A. J. Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of BODIPY dyes. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (11), 1844-1853.
- (44) Lu, H.; Mack, J.; Nyokong, T.; Kobayashi, N.; Shen, Z. Optically active BODIPYs. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *318*, 1-15.
- (45) Bröring, M.; Krüger, R.; Link, S.; Kleeberg, C.; Köhler, S.; Xie, X.; Ventura, B.; Flamigni, L. Bis (BF₂)-2, 2'-Bidipyrins (BisBODIPYs): Highly Fluorescent BODIPY Dimers with Large Stokes Shifts. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (10), 2976-2983.
- (46) Farfán-Paredes, M.; González-Antonio, O.; Tahuilan-Anguiano, D.; Peón, J.; Ariza, A.; Lacroix, P. G.; Santillan, R.; Farfán, N. Physicochemical and computational insight of 19 F NMR and emission properties of meso-(o-aryl)-BODIPYs. *New J. Chem.* **2020**, *44* (45), 19459-19471.
- (47) Worries, H.; Koek, J.; Lodder, G.; Lugtenburg, J.; Fokkens, R.; Driessen, O.; Mohn, G. A novel water-soluble fluorescent probe: Synthesis, luminescence and biological properties of the sodium salt of the 4-sulfonato-3, 3', 5, 5'-tetramethyl-2, 2'-pyrromethen-1, 1'-BF₂ complex. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1985**, *104* (11), 288-291.
- (48) Shah, M.; Thangaraj, K.; Soong, M. L.; Wolford, L. T.; Boyer, J. H.; Politzer, I. R.; Pavlopoulos, T. G. Pyrromethene-BF₂ complexes as laser dyes: 1. *Heteroat. Chem* **1990**, *1* (5), 389-399.
- (49) Duran-Sampedro, G.; Agarrabeitia, A. R.; Garcia-Moreno, I.; Costela, A.; Bañuelos, J.; Arbeloa, T.; Lopez Arbeloa, I.; Chiara, J. L.; Ortiz, M. J. Chlorinated BODIPYs: Surprisingly efficient and highly photostable laser dyes. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012* (32), 6335-6350.
- (50) Sabatini, R. P.; McCormick, T. M.; Lazarides, T.; Wilson, K. C.; Eisenberg, R.; McCamant, D. W. Intersystem crossing in halogenated Bodipy chromophores used for solar hydrogen production. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (3), 223-227.
- (51) Duman, S.; Cakmak, Y.; Kolemen, S.; Akkaya, E. U.; Dede, Y. Heavy atom free singlet oxygen generation: doubly substituted configurations dominate S₁ states of bis-BODIPYs. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (10), 4516-4527.
- (52) Ye, J.-H.; Hu, Z.; Wang, Y.; Zhang, W.; Zhang, Y. A new practical and highly efficient iodination of BODIPY derivatives with hypervalent iodine reagent. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53* (50), 6858-6860.

- (53) Yogo, T.; Urano, Y.; Ishitsuka, Y.; Maniwa, F.; Nagano, T. Highly efficient and photostable photosensitizer based on BODIPY chromophore. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (35), 12162-12163.
- (54) Zhou, X.; Yu, C.; Feng, Z.; Yu, Y.; Wang, J.; Hao, E.; Wei, Y.; Mu, X.; Jiao, L. Highly regioselective α -chlorination of the BODIPY chromophore with copper (II) chloride. *Org. Lett.* **2015**, *17* (18), 4632-4635.
- (55) Rohand, T.; Baruah, M.; Qin, W.; Boens, N.; Dehaen, W. Functionalisation of fluorescent BODIPY dyes by nucleophilic substitution. *Chem Commun (Camb)* **2006**, (3), 266-268. DOI: 10.1039/b512756d.
- (56) Beck, E. M.; Grimster, N. P.; Hatley, R.; Gaunt, M. J. Mild aerobic oxidative palladium (II) catalyzed C–H bond functionalization: regioselective and switchable C–H alkenylation and annulation of pyrroles. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (8), 2528-2529.
- (57) Hattori, S.; Ohkubo, K.; Urano, Y.; Sunahara, H.; Nagano, T.; Wada, Y.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Fukuzumi, S. Charge separation in a nonfluorescent donor–acceptor dyad derived from boron dipyrromethene dye, leading to photocurrent generation. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109* (32), 15368-15375.
- (58) Imahori, H.; Norieda, H.; Yamada, H.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. Light-harvesting and photocurrent generation by gold electrodes modified with mixed self-assembled monolayers of boron–dipyrrin and ferrocene–porphyrin–fullerene triad. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (1), 100-110.
- (59) Kolemen, S.; Cakmak, Y.; Ozdemir, T.; Erten-Ela, S.; Buyuktemiz, M.; Dede, Y.; Akkaya, E. U. Design and characterization of Bodipy derivatives for bulk heterojunction solar cells. *Tetrahedron* **2014**, *70* (36), 6229-6234. Bañuelos-Prieto, J.; Llano, R. S. *BODIPY Dyes: A Privilege Molecular Scaffold with Tunable Properties*; BoD–Books on Demand, 2019.
- (60) Tseng, C.-Y.; Taufany, F.; Nachimuthu, S.; Jiang, J.-C.; Liaw, D.-J. Design strategies of metal free-organic sensitizers for dye sensitized solar cells: Role of donor and acceptor monomers. *Org. Electron.* **2014**, *15* (6), 1205-1214.
- (61) 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.
- (62) Kumaresan, D.; Thummel, R. P.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R. Color tuning in new metal-free organic sensitizers (Bodipys) for dye-sensitized solar cells. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (26), 6335-6339.
- (63) Mao, M.; Li, Q.-S.; Zhang, X.-L.; Wu, G.-H.; Dai, C.-G.; Ding, Y.; Dai, S.-Y.; Song, Q.-H. Effects of donors of bodipy dyes on the performance of dye-sensitized solar cells. *Dyes Pigm.* **2017**, *141*, 148-160.
- (64) Wu, W.; Yang, J.; Hua, J.; Tang, J.; Zhang, L.; Long, Y.; Tian, H. Efficient and stable dye-sensitized solar cells based on phenothiazine sensitizers with thiophene units. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (9), 1772-1779.
- (65) Bunz, U. H. α -Oligofurane: planar und nicht verdrillt. *Angew. Chem.* **2010**, *122* (30), 5159-5162.
- (66) Woo, C. H.; Beaujuge, P. M.; Holcombe, T. W.; Lee, O. P.; Fréchet, J. M. Incorporation of furan into low band-gap polymers for efficient solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (44), 15547-15549.

- (67) Mao, M.; Zhang, X.-L.; Fang, X.-Q.; Wu, G.-H.; Ding, Y.; Liu, X.-L.; Dai, S.-Y.; Song, Q.-H. 2, 6-Conjugated Bodipy sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells. *Org. Electron.* **2014**, *15* (9), 2079-2090.
- (68) Kellogg, M.; Akil, A.; Ravinson, D. S. M.; Estergreen, L.; Bradforth, S. E.; Thompson, M. E. Symmetry breaking charge transfer as a means to study electron transfer with no driving force. *Faraday Discuss.* **2019**, *216*, 379-394.
- (69) Kesavan, P. E.; Gupta, I. Carbazole substituted boron dipyrromethenes. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (32), 12405-12413.
- (70) Poirel, A.; De Nicola, A.; Retailleau, P.; Ziessel, R. Oxidative coupling of 1, 7, 8-unsubstituted BODIPYs: synthesis and electrochemical and spectroscopic properties. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (17), 7512-7525.
- (71) Kesavan, P. E.; Das, S.; Lone, M. Y.; Jha, P. C.; Mori, S.; Gupta, I. Bridged bis-BODIPYs: their synthesis, structures and properties. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (39), 17209-17221.
- (72) Misra, R.; Bhattacharyya, S. P. *Intramolecular charge transfer: theory and applications*; John Wiley & Sons, 2018.
- (73) Ka, J.-W.; Lee, C.-H. Optimizing the synthesis of 5, 10-disubstituted tripyrromethanes. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41* (23), 4609-4613.
- (74) Yu, C.; Jiao, L.; Yin, H.; Zhou, J.; Pang, W.; Wu, Y.; Wang, Z.; Yang, G.; Hao, E. α - β -Formylated Boron-Dipyrin (BODIPY) Dyes: Regioselective Syntheses and Photophysical Properties. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011* (28), 5460-5468.
- (75) Kuang, D., Ito, S., Wenger, B., Klein, C., Moser, J.-E., Humphry-Baker, R. High Molar Extinction Coefficient Heteroleptic Ruthenium Complexes for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (12), 4146-4154.
- (76) 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. DOI: 10.1039/c5nj03339j.
- (77) Papamicaël, C. A., Mongin, O., & Gossauer, A. A rapid synthesis of new benzene-centered porphyrin trimers. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **2007**, *44* (5), 1071-1076.