



**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO  
TEÓRICO DE NUEVOS SISTEMAS  
PORFIRÍNICOS”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES

**P R E S E N T A**

M. en C. Carolina Caicedo Cano

**Tutora: Dra. Ana María Martínez Vázquez.  
Tutor: Dr. Ernesto Rivera García.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Investigaciones en Materiales por hacer posible el desarrollo de este proyecto profesional.
- A mis tutores Dr. Ernesto Rivera y Dra. Ana María Martínez por su gran interés y asesoría en la realización de este trabajo.
- Al Dr. Josep M. Ribó, Joaquin Crusats y Alessandro Sorrenti de la Universidad de Barcelona – España, con los que realice mi estancia de investigación.
- Al Q. Miguel Canseco Martínez por su cordial apoyo para los espectros de UV-vis.
- Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde por su apoyo para los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .
- A la Dra. Elizabeth Hernández Marín por su asesoría e incondicionalidad en el desarrollo de este proyecto.
- Gracias al apoyo otorgado por CONACYT por medio de la beca (226754) y proyecto (128788) para la realización de esta tesis.
- A DGTIC-UNAM por proveer la supercomputadora KanBalam con la que se llevó a cabo el estudio teórico.

## **DEDICATORIA**

Este es un buen espacio en el que puedo compartir y agradecer este logro a quienes hacen de mi vida una verdadera maravilla. Logro que hoy me llena de alegría y orgullo.

A:

Dios, quien me da fortaleza e ilumina mi mente para conseguir los buenos propósitos de la vida.

Mi familia por impulsarme con su confianza a conseguir mis sueños y ser siempre la motivación. A quienes agradezco todos los valores inculcados especialmente el amor, la responsabilidad y la humildad. Valores que han sido una base sólida en mi superación personal. Gracias a mis padres y hermanos, cuatro seres divinos que sentí más cerca dentro de mí.

A mis compañeros y amigos que hicieron amena mi estancia en México, gracias por todo su apoyo.

A mis asesores por compartir sus conocimientos, asimismo por brindarme la confianza con la que logre mantenerme firme durante estos 4 años.

A mi núcleo familiar: Aldo y Ricardo quiero extenderles esta dedicatoria de forma especial, por la linda compañía durante este proceso... Llegaron a mi vida en el momento más oportuno y sin duda son mi proyecto de amor y vida.

# ÍNDICE

<b>Resumen</b> .....	iii
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>Introducción</b> .....	1
1.1. Las porfirinas .....	1
Precedentes en la síntesis de porfirinas .....	3
1.2. Metaloporfirinas .....	8
1.3. Azocompuestos.....	8
1.4. Sistemas porfirina – azobenceno .....	11
1.5. Propiedades espectrales de las porfirinas y de las metaloporfirinas.....	12
1.6. Contribución de los sistemas porfirínicos para diseño de celdas solares .....	16
1.7. Antecedentes experimentales .....	18
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>Fundamentos Teóricos</b> .....	21
2.1. Nivel de Teoría .....	22
2.2. Teoría de Funcionales de la Densidad.....	23
2.3. Funciones Base .....	27
2.4. Método general computacional .....	28
2.5. Parámetros de reactividad.....	29
<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>Objetivos</b> .....	31
<b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>Resultados y Discusión Experimentales</b> .....	33
4.1. Condiciones generales .....	33
Síntesis, purificación y caracterización de TPPNHAc .....	34
Obtención de TPPNH <sub>2</sub> .....	37
Síntesis, purificación y caracterización de 4-(trimetilsilil)bromobenceno .....	41

---

Síntesis, purificación y caracterización de 4-trimetilsililbenzaldehído .....	42
Síntesis, purificación y caracterización de (TMS) <sub>3</sub> TPPNHAc .....	43
Obtención de (TMS) <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub> .....	47
Síntesis, purificación y caracterización de Br <sub>3</sub> TPPNHAc .....	52
Obtención de Br <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub> .....	55
Preparación del Dióxido de Manganeso .....	58
Síntesis, purificación y caracterización de TPPN2PhR14 .....	58
4.2. Discusión de la síntesis y purificación de los sistemas porfirínicos.....	63
4.3. Caracterización de los sistemas porfirínicos .....	66
4.4. Espectros de FT-IR y UV-Vis de los sistemas porfirínicos.....	67
<b>CAPÍTULO 5</b>	
<b>Cálculos Teóricos</b> .....	70
5.1. Propiedades de absorción electrónica.....	72
5.2. Brecha de energía (HOMO-LUMO) .....	80
5.3. Parámetros de reactividad.....	86
Propiedades electro-donadoras .....	86
<b>CAPÍTULO 6</b>	
<b>Conclusiones</b> .....	89
<b>Referencias</b> .....	91
<b>Anexos</b> .....	96

---

---

# RESUMEN

El interés actual en el desarrollo de compuestos con propiedades opto-electrónicas ha acentuado la investigación en la búsqueda de moléculas orgánicas, cuya estructura y propiedades ópticas pueden ser moduladas electro o fotoquímicamente. Entre las clases de colorantes conjugados encontramos los derivados de la porfirina, los cuales ofrecen ventajas como la absorción de luz en un amplio rango del espectro visible e infrarrojo cercano. También tienen una gran variedad de estados de oxidación y se puede tener un control sintético de las propiedades ópticas en función de la sustitución presente en la periferia o en el centro de las porfirinas. El grado de conjugación se puede aumentar uniendo unidades de porfirina mediante un puente azo (N=N), lo cual garantiza una conjugación continua  $sp^2$ , combinada con bajos efectos estéricos. De esta forma, las porfirinas unidas por un puente azo, mejor conocidas como azo-porfirinas, son sistemas que combinan un sistema  $\pi$ -conjugado extendido con unidades de porfirina y la fotoreactividad potencial del grupo azo, lo cual las hace ser materiales muy interesantes y con posibles aplicaciones optoelectrónicas.

Bajo este marco de referencia, en este trabajo se presenta la obtención de una nueva serie de porfirinas asimétricas (tipo  $AB_3$ ) sustituidas en posición meso con grupos electro-donadores ( $NH_2$ ,  $NHAc$ ) y electro-aceptores ( $Br$ ), así como la síntesis de un sistema  $\pi$ -conjugado con estructuras porfirina – azobenceno. Estos compuestos fueron caracterizados mediante Resonancia Magnética Nuclear ( $^1H$ -RMN y  $^{13}C$ -RMN), Espectrometría de Masas (MALDI-TOF) y por espectroscopía FT-IR y UV-Vis. Además, se estudió la estructura electrónica de estos compuestos y algunos parámetros de reactividad química (energía de ionización vertical, la afinidad electrónica vertical y electronegatividades), con el fin de conocer el tipo de interacción y la capacidad electro-donadora que presentan los sistemas porfirínicos base-libre y metalados con zinc. Cabe mencionar que el método teórico fue validado mediante una serie comparativa de los espectros UV-Vis experimentales con los

---

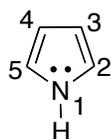
espectros de absorción teóricos. La validación del método permite pensar que los resultados obtenidos con la teoría de funcionales de la densidad (TFD), utilizando el funcional BPW91 y el conjunto base 6-31g (d, p) son adecuados. Sin embargo, es posible que el acuerdo entre los resultados con BPW91 y los experimentales se deba a la cancelación fortuita de errores, por lo que habrá que realizar más estudios en un futuro cercano. Los resultados de este trabajo son de suma importancia para el desarrollo de futuras aplicaciones con estos materiales, especialmente para la elaboración de celdas solares.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

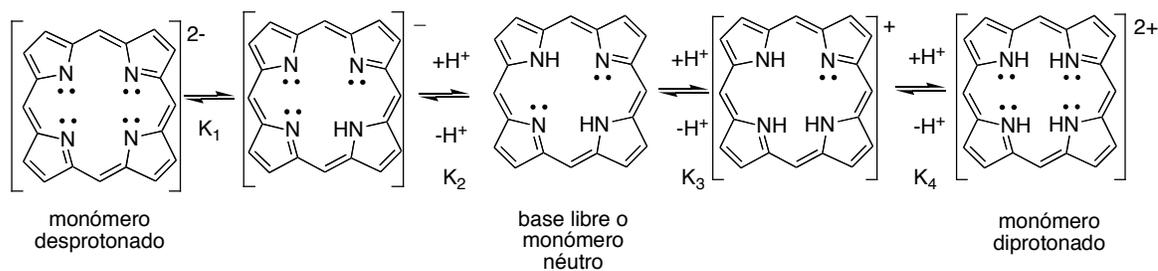
### 1.1. Las Porphirinas

El pirrol es un compuesto orgánico cíclico que tiene una estructura de 5 miembros con un nitrógeno y 6 electrones  $\pi$  aromático (Figura 1.1). Del pirrol se derivan las porfirinas que son macrociclos de tetrapirroles con 22 electrones  $\pi$ , de los cuales 18 están deslocalizados entre los 16 átomos del macrociclo y 2 pares electrónicos libres ubicados en los grupos amino. Los pares electrónicos libres confieren a la estructura la propiedad de comportarse como base de Lewis, convirtiendo a la porfirina en un ligante tetradentado que puede utilizarse para formar compuestos de coordinación.



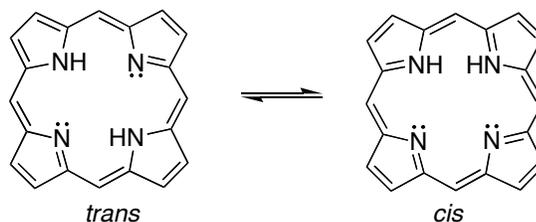
**Figura 1.1.** Representación esquemática del pirrol (numeración según la IUPAC).

Las porfirinas actúan como anfólitos; las bases fuertes pueden sustraer los dos protones ( $pK_a \sim 16$ ) a los átomos internos del nitrógeno de una porfirina para formar un dianión. Por otra parte, los dos átomos libres del nitrógeno de la porfirina pueden ser protonados fácilmente con ácidos y formar el monómero diprotonado (Figura 1.2).



**Figura 1.2.** Representación esquemática del equilibrio ácido-base para la porfirina.

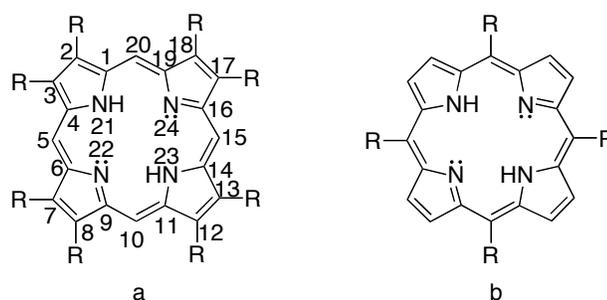
En general, los protones centrales de las porfirinas en su forma de base-libre sufren una rápida tautomerización a temperatura ambiente. Los tautómeros que se forman con los hidrógenos internos en posición *cis* (adyacentes) son intermediarios entre dos isómeros *trans* (N-H opuestos), pero son menos estables energéticamente que los tautómeros *trans* (ver en la Figura 1.3).



**Figura 1.3.** Representación esquemática de los isómeros *trans* y *cis* de la porfirina.

La presencia de los protones internos provoca diferencias en la geometría de los dos tipos de anillos: los pirrólicos (N-H) y pirrolenínicos (N:). Los dos anillos pirrolenínicos están en el plano medio de la porfirina, pero los dos anillos pirrólicos están ligeramente inclinados ( $\sim 7^\circ$ ) hacia arriba y hacia abajo con respecto al plano medio.<sup>1</sup>

Las porfirinas obedecen la regla de Hückel al tener  $4n+2$  ( $n=4$ ) electrones  $\pi$  en el sistema conjugado plano y cíclico.<sup>2</sup> La síntesis de porfirinas ha sido un área importante de investigación, por lo que se han desarrollado varias rutas sintéticas y se han modificado otras para el estudio de la funcionalización de la porfirina, mediante procesos químicos eficientes y poco contaminantes. Por estudios previos, se sabe que las reacciones de sustitución nucleofílica y electrofílica que ocurren en las porfirinas, se llevan a cabo preferentemente en las posiciones meso, es decir, en sitios adyacentes al anillo reducido del pirrol. El diseño de porfirinas para aplicaciones específicas se logra a través de la síntesis de porfirinas que contienen distintos sustituyentes; además se distinguen dos tipos de posiciones potencialmente funcionalizables: las  $\beta$ -pirrólicas y las posiciones puente, denominadas *meso* (Figura 1.4).<sup>2</sup>



**Figura 1.4.** Representación esquemática de las posiciones de sustitución (R) de la porfirina.

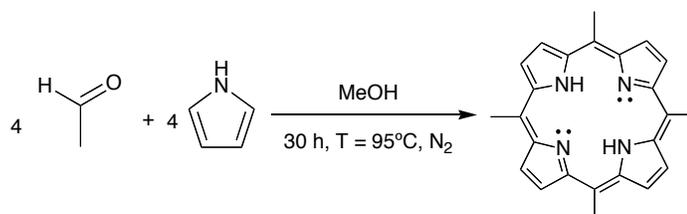
a)  $\beta$ -pirrólicas con su respectiva numeración según la IUPAC y b) *meso*.

En este trabajo nos enfocaremos en el estudio de las porfirinas *meso*-sustituidas. Las porfirinas *meso*-sustituidas con sustituyentes polares (anfifílicos) son objeto permanente de estudio debido a su versatilidad en el diseño de estructuras tridimensionales que se auto-ensamblan.<sup>3</sup>

El tipo de sustituyente que se logra colocar en la porfirina, generará la posibilidad de sintetizar moléculas diversas que pueden ser aplicadas en distintas áreas de la tecnología moderna, tales como la catálisis, la óptica, la opto-electrónica y la medicina.

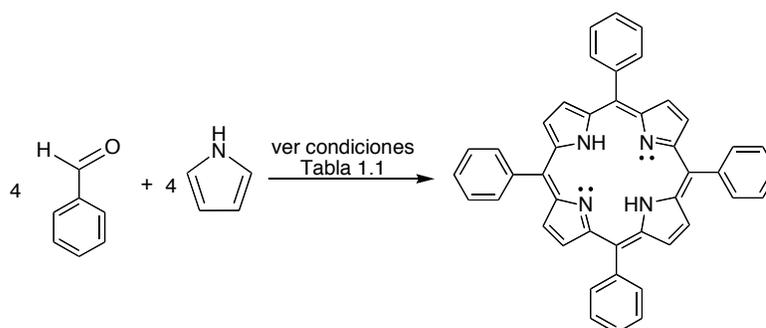
### Precedentes en la síntesis de porfirinas

La primera reacción de porfirinas *meso*-sustituidas fue descrita por Rothemund, Fisher y Gleim en 1935.<sup>4</sup> En el Esquema 1.1 se describen las condiciones que se emplearon en la síntesis de esta porfirina y que generó un rendimiento menor al 1% del producto esperado.



**Esquema 1.1.** Ecuación química de la primera reacción de síntesis de porfirina.<sup>4</sup>

La síntesis eficiente de porfirinas presenta grandes dificultades, por lo que sigue siendo un reto experimental. A través del tiempo, se han reportado diversos estudios con nuevas y mejores condiciones para la obtención de mesoporfirinas, en particular de la tetrafenilporfirina (TPP) que contiene cuatro grupos fenilo como sustituyentes. En el Esquema 1.2 se muestra de manera general la reacción de síntesis de la TPP. En la Tabla 1.1 se presenta un resumen de la evolución que ha tenido la síntesis de la TPP, indicando las diferencias en la condiciones de reacción y el resultado obtenido en cada caso. La TPP es de gran importancia, ya que experimenta reacciones de sustitución electrofílica ( $S_EAr$ ) o nucleofílica aromática ( $S_NAr$ ) por diversos grupos funcionales, en las posiciones *orto*, *meta* y *para*.

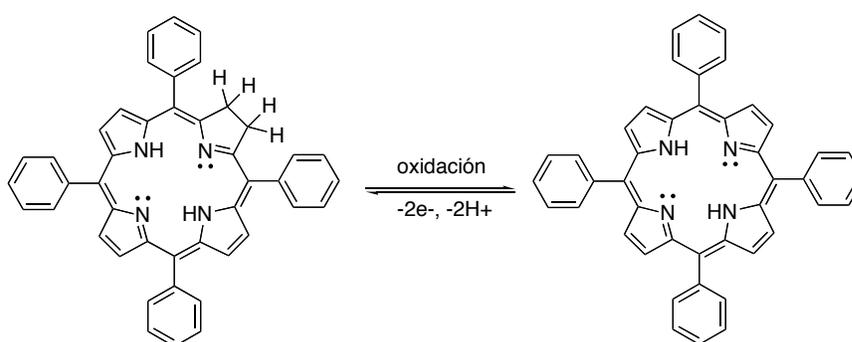


**Esquema 1.2.** Ecuación química de la reacción general de síntesis de TPP.

**Tabla 1.1.** Resumen de las investigaciones más relevantes realizadas para la síntesis de TPP.

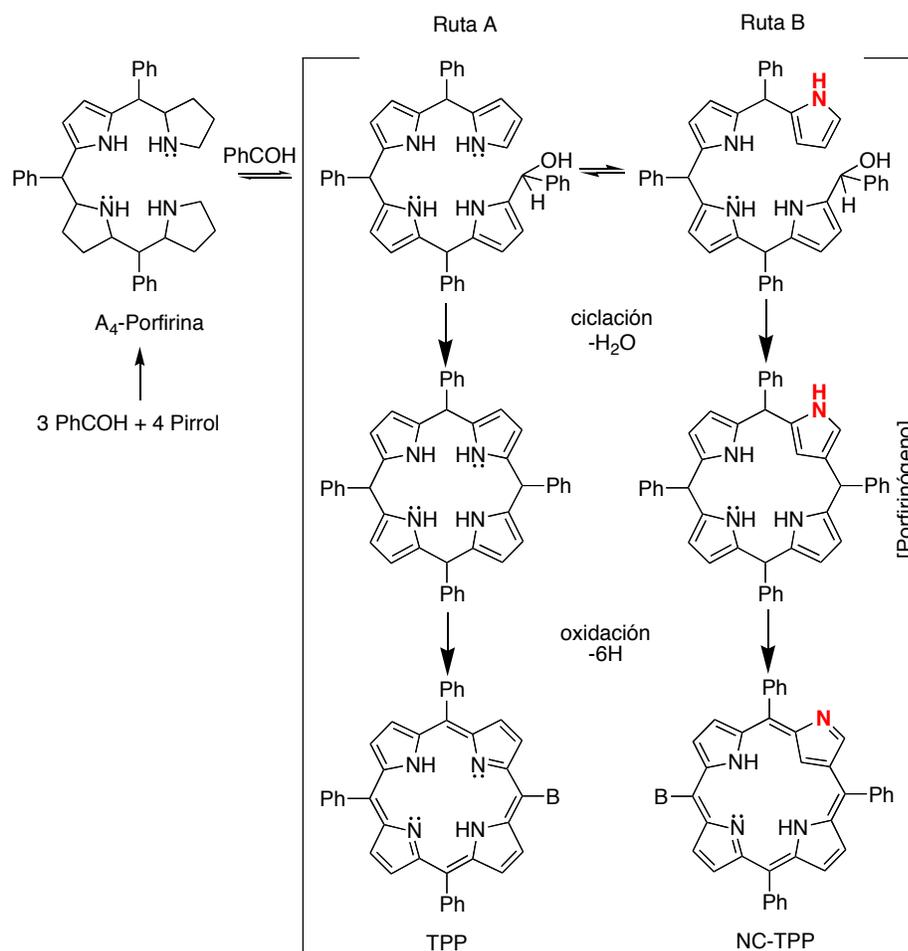
Referencia	Condiciones de Reacción	Rendimiento
Rothmund <sup>5</sup> (1941)	Tubo sellado, T=220 °C, t=48 h, piridina.	7%
Calvin <sup>6</sup> (1943)	Tubo sellado, T=220 °C, t=48 h, piridina, acetato de zinc.	11%
Adler y Longo <sup>7</sup> (1964)	Reflujo, t=30 min, ácido propiónico, benceno.	20%
Dolphin <sup>12</sup> (1970) y Evans <sup>8</sup> (1977)	Reflujo, t=30 min, ácido acético.	35%
Lindsey <sup>9</sup> (1987)	1) T=amb, t=1 h, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , BF <sub>3</sub> EtO <sub>2</sub> , 2) T=amb, t=5 h, DDQ.	40%
Lindsey <sup>10</sup> (1994)	1) N <sub>2</sub> , T=amb, t=1 h, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , BF <sub>3</sub> EtO <sub>2</sub> , 2) T=reflujo, t=1 h, DDQ.	45%

En los procesos de síntesis, en general uno de los principales retos es el de aumentar el rendimiento de la reacción, para lo cual la caracterización de los subproductos es un punto clave, ya que permite establecer el mecanismo mediante el cual las materias primas se convierten en productos. En el caso de la reacción de TPP se identificaron varios subproductos dentro de los cuales existe la clorina (2,3-dihidroporfirina),<sup>5,6,11</sup> que por oxidación se convierte en TPP (Figura 1.5). En este caso, la oxidación aumenta el rendimiento global de la TPP en la reacción.



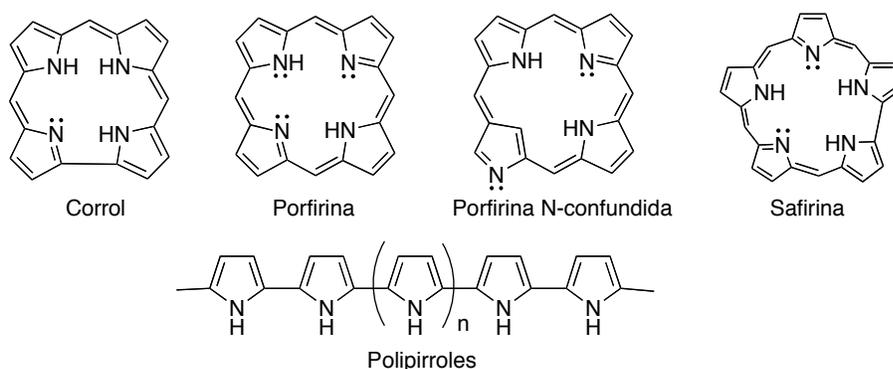
**Figura 1.5.** Ecuación química del proceso de oxidación de la clorina.

Diversos estudios realizados por Adler,<sup>7</sup> Dolphin<sup>12</sup> y Evans<sup>8</sup> mostraron que el porfirinógeno es un intermediario tetrapirrólico no conjugado, que se forma en el paso de la condensación entre el pirrol y el aldehído. Este intermediario al oxidarse produce TPP. También existe la porfirina N-confundida (NC-TPP) que fue sintetizada por primera vez en 1994 por Furuta<sup>13</sup> y Latos-Grazinsky<sup>14</sup> (Figura 1.6). La NC-TPP es un isómero de la TPP que se obtiene como subproducto de la síntesis, la cual presenta un anillo de pirrol invertido como consecuencia de un ataque electrofílico en la posición  $\beta$  del pirrol. El nombre de acuerdo con la nomenclatura de la IUPAC es 2-aza-21-carba-5,10,15,20-tetrafenilporfirina y también se conoce como carbaporfirina. Ambas, la TPP y la NC-TPP son objeto de estudio de este trabajo.



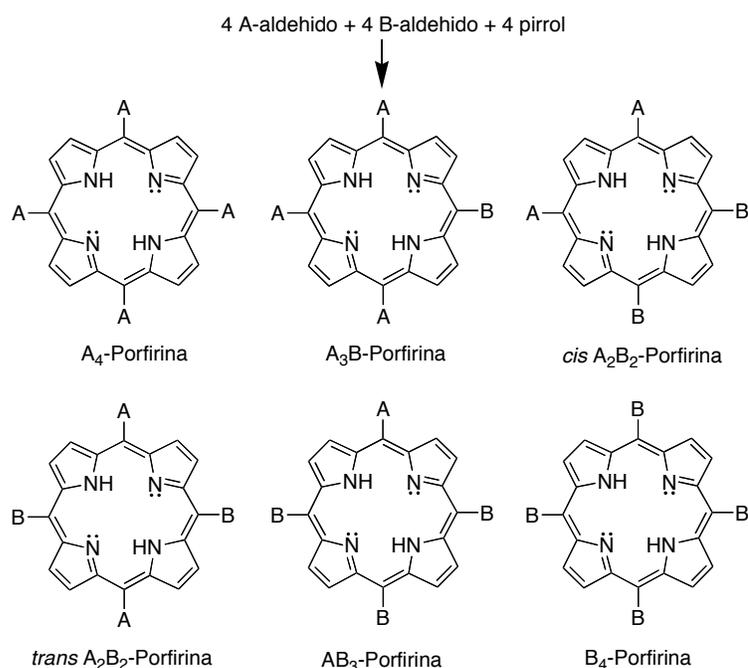
**Figura 1.6.** Ecuación química del mecanismo propuesto para la síntesis de TPP y NC-TPP.

La síntesis de porfirinas comienza con la reacción de condensación entre el pirrol y el aldehído. Durante esta reacción se generan subproductos como los polipirroles y los macrociclos entre los que se encuentran el corrol, la safirina y la porfirina N-confundida (Figura 1.7). En la formación de corrol se presenta el enlace directo entre pirroles (2,2'-pirrol) eliminando la posición *meso*. De igual forma, se genera el macrociclo de safirina aunque con una unidad más de pirrol, mientras que en la formación de la porfirina N-confundida se lleva a cabo la ciclación por medio del enlace pirrol-carbinol y un pirrol en las posiciones 2 ó 3, respectivamente.



**Figura 1.7.** Representación esquemática de los compuestos derivados de la reacción de porfirina, con sus respectivos nombres comunes.<sup>2</sup>

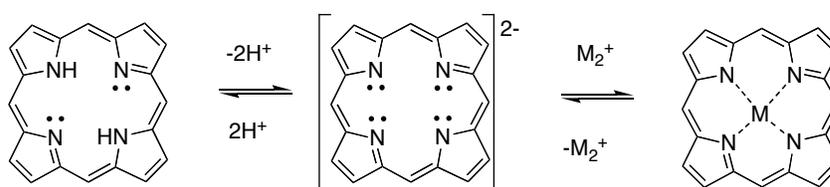
Las porfirinas *meso*-sustituidas no tienen análogos biológicos directos. Las más conocidas son las TPP's que como ya vimos, se caracterizan por tener cuatro grupos fenilos alrededor del macrociclo. Durante la síntesis y al combinar diferentes aldeídos en la condensación, se pueden obtener los productos que se muestra en la Figura 1.8. Las diferentes TPP's pueden ser simétricas o no, dependiendo de la estequiometría que se utilice en la síntesis. Las propiedades cambian, dependiendo del tipo de sustituyente y de la posición en la que se encuentran.



**Figura 1.8.** Representación esquemática de posibles productos de la síntesis de porfirinas *meso*-sustituidas.<sup>15</sup>

## 1.2. Metaloporfirinas

Las metaloporfirinas son complejos metálicos derivados de las porfirinas, donde al menos un par de electrones de los nitrógenos centrales se coordina con un metal. Por lo general, también se reemplazan los hidrógenos pirrólicos para satisfacer la coordinación del metal, que actúa como ácido de Lewis. El metal ocupa el centro de la cavidad y la desmetalización se lleva a cabo en medio ácido, como se muestra en la Figura 1.9.



**Figura 1.9.** Representación esquemática del proceso de desmetalización de la porfirina.

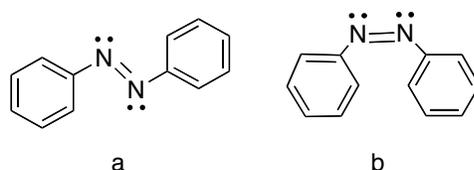
La porfirina puede ser metalada por una gran variedad de elementos. Usualmente, se trabaja con hierro (Fe), zinc (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), magnesio (Mg) y cadmio (Cd). El diámetro de la cavidad o ventana de porfirina hace que sólo puedan acomodarse metales con un radio iónico menor a 2.01 Å. El radio iónico determina que el ión central se encuentre o no en el plano de la molécula. En ocasiones y dependiendo del metal, se induce una distorsión en la planaridad de la porfirina, deformando la estructura del macrociclo.

Las metaloporfirinas son muy importantes porque se utilizan en diversas aplicaciones como la catálisis y el transportarte de metales.

## 1.3. Azocompuestos

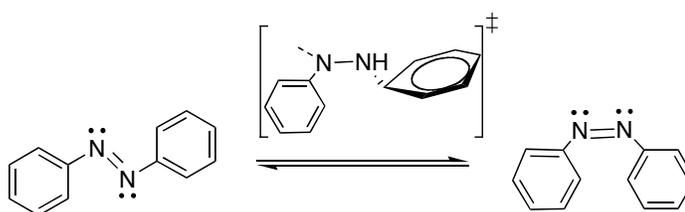
Las moléculas en las que el grupo azo (-N=N-) tiene unido a ambos lados grupos alquilo o arilo se denominan azocompuestos. El azocompuesto aromático más sencillo es el 1,2-diarildiaceno o azobenceno (Figura 1.10). Su estructura es el prototipo base de los

colorantes azoicos conocidos también como azocolorantes. La primera reacción de acoplamiento de sales de diazonio se llevó a cabo por Greiss<sup>16</sup>, quien comenzó el desarrollo de los colorantes azoicos. Años más tarde, Hartley<sup>17</sup> estudió la primera reacción fotoquímica en la cual logró observar los isómeros *trans* y *cis* mostrados en la Figura 1.10. A este proceso se le conoce como fotoisomerización.



**Figura 1.10.** Representación esquemática del azobenceno a) isómero *trans*, b) isómero *cis*.

La fotoisomerización es un proceso intramolecular en el cual cambia la estructura entre isómeros (*trans* y *cis*) a causa de la transición de un electrón del orbital  $\pi$ -HOMO (orbital molecular ocupado más alto) al orbital de antienlace  $\pi$ -LUMO (orbital molecular desocupado más bajo) debido a la excitación de un fotón. La reacción de fotoisomerización es reversible (*trans-cis*) y se genera mediante un mecanismo de rotación alrededor del enlace azo (N=N), donde ocurre una reducción del orden de enlace (doble a sencillo) en el estado de transición, como se muestra en la Figura 1.11.<sup>18-21</sup>

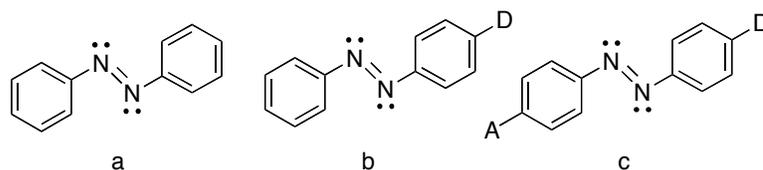


**Figura 1.11.** Representación esquemática del mecanismo de fotoisomerización para azobenceno.

Los azocompuestos presentan fotocromismo cuando son expuestos a radiación de diferentes frecuencias. El fotocromismo es una interconversión reversible de una especie química entre dos geometrías que tienen un espectro de absorción diferente. Por lo tanto, el cambio geométrico produce un cambio en el color. En general, el isómero *cis* es menos

estable que el isómero *trans* por 50 kJ/mol aproximadamente, y la barrera de fotoisomerización se presenta alrededor de 200 kJ/mol.<sup>22</sup> La configuración *cis* del azobenceno no tiene planaridad, lo que disminuye la deslocalización de los electrones  $\pi$ . El isómero *trans* del azobenceno no sustituido, presenta una longitud de onda máxima de absorción a 350 nm debida a la transición  $\pi$ - $\pi^*$  del grupo azo (N=N) y el isómero *cis* a 440 nm debido a la transición  $n$ - $\pi^*$  del mismo grupo.

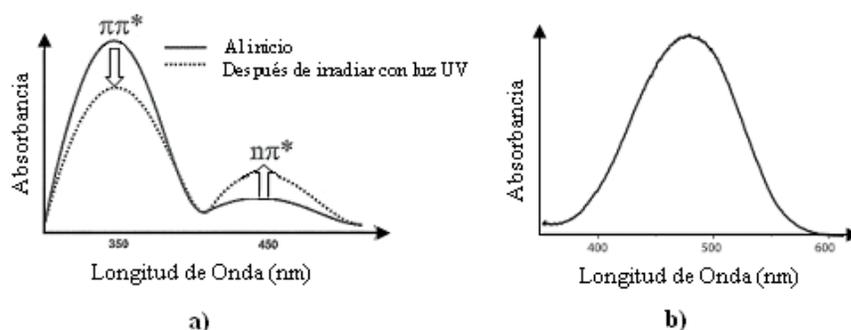
Los azobencenos pueden clasificarse en tres categorías con base en su comportamiento fotoquímico: “azobencenos”, “aminoazobencenos” y “pseudostilbenos”. La Figura 1.12 muestra la representación esquemática de sus estructuras.<sup>23</sup>



**Figura 1.12.** Representación esquemática de: (a) un azobenceno, (b) un aminoazobenceno, y (c) un pseudostilbeno. A y D representan el grupo electroaceptor y electrodonador, respectivamente.

Los azobencenos no sustituidos o de bajo momento dipolar pertenecen al primer grupo, llamado simplemente “azobencenos”. La irradiación del azobenceno por la luz UV (300 nm) produce fotoisomerización *trans-cis*, lo cual induce una disminución de la banda de absorción de alta intensidad centrada a una longitud de onda de 350 nm (transición  $\pi$ - $\pi^*$ ), y un aumento en la banda de baja intensidad alrededor de 440 nm (transición  $n$ - $\pi^*$ ), en el espectro UV-Vis (ver Figura 1.13a). La segunda categoría corresponde a los “aminoazobencenos” que consta de azobencenos sustituidos con grupos electro-donadores (e.g. -NH<sub>2</sub>, -OH). Estos grupos contienen un par de electrones no enlazados en conjugación con el sistema de azobenceno, que se ubica en un orbital de no enlace (de mayor energía que los orbitales  $\pi$ ) generando una nueva transición  $\pi$ - $\pi^*$  de menor energía respecto al azobenceno.<sup>23-25</sup> Las propiedades fotoquímicas para los “aminoazobencenos” se pueden observar en el espectro UV-Vis, donde se ve un desplazamiento de la banda  $\pi$ - $\pi^*$  a mayor longitud de onda, lo que provoca una sobreposición parcial de las bandas  $\pi$ - $\pi^*$  y  $n$ - $\pi^*$ .

Finalmente, la tercera categoría se conoce con el nombre de “pseudostilbenos” y pertenecen a ella, azobencenos que contienen grupos electro-donadores (e.g.  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ) y electro-atradores (e.g.  $\text{Br}$ ,  $\text{NO}_2$ ). La adición de un nuevo sustituyente provoca cambios mayores en las características espectrales. En el espectro, la banda  $\pi\text{-}\pi^*$  se superpone totalmente a la banda  $\text{n-}\pi^*$ , a tal grado que se aprecia una sola banda en su espectro de absorción (Figura 1.13b).<sup>26</sup> Los azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor pueden isomerizarse continuamente *trans-cis-trans*, todo el tiempo que son iluminados con luz lineal polarizada en el rango del UV-Vis.<sup>27</sup>

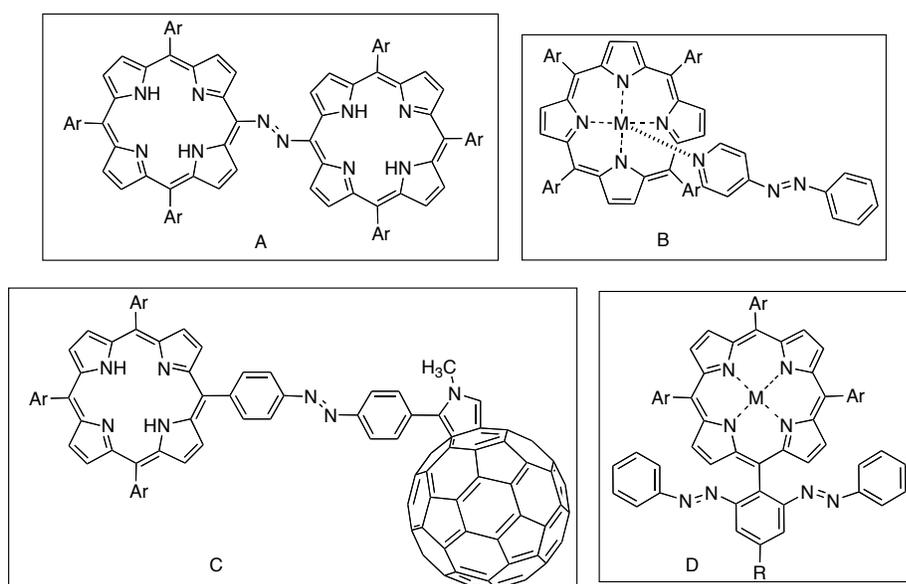


**Figura 1.13.** Espectro UV-Vis para isomerización *trans – cis* de: **a)** un azobenceno y **b)** un pseudostilbeno.<sup>27</sup>

#### 1.4. Sistemas porfirina – azobenceno

Los sistemas porfirínicos presentan propiedades relacionadas con la absorción de la luz, tienen una variedad de estados de oxidación que se pueden controlar mediante la sustitución central o en la periferia de los precursores. Además la conjugación de los sistemas porfirínicos se extiende mediante la conexión de cualquiera de los átomos de carbono en la periferia, a través de enlaces directos con alquenos o mejor aún de alquinos.<sup>28,29</sup> Dentro de todos los posibles grupos útiles para extender la conjugación, el grupo azo es el más eficiente, ya que permite una conjugación armonizada, es decir, que favorece la planaridad de la molécula. Los sistemas acoplados porfirina – azobenceno tienen una gran cantidad de propiedades opto-electrónicas que se modifican electro o

fotoquímicamente.<sup>30</sup> Recientemente, se han sintetizado sistemas porfirina – azobenceno<sup>31-34</sup> mediante una variedad de reacciones conocidas, como; la reducción parcial de nitro, nitroso o azoxiarenos, el acoplamiento de arilaminas con nitroso-arenos, acoplamientos azo de sales de aril diazonio con arenos ricos en electrones, además de reacciones de oxidación con mercurio y yodo, manganeso, y complejos metálicos de cobre, níquel y paladio. Estos sistemas se han logrado acoplar con rendimientos satisfactorios de alrededor de 60%, empleando dióxido de manganeso preparado *in situ*.<sup>35,36</sup> Además, se han podido metalar con Zn por su emisividad y fácil desmetalación. La Figura 1.14 muestra la representación esquemática de algunas estructuras tipo porfirina – azobenceno reportadas previamente.<sup>31-34</sup>

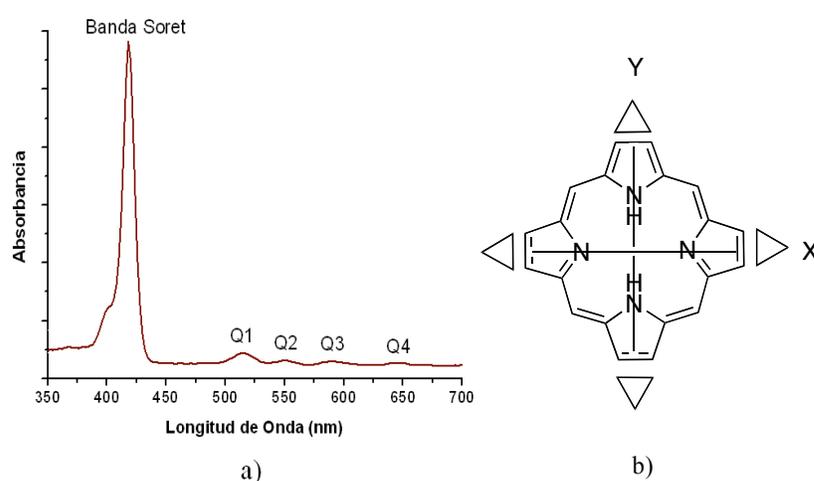


**Figura 1.14.** Representación esquemática de algunos ejemplo de sistemas porfirina – azobenceno.

## 1.5. Propiedades espectrales de las porfirinas y de las metaloporfirinas

La espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) es una técnica muy útil para caracterizar a las porfirinas. El espectro de absorción brinda la información suficiente para saber de qué tipo de porfirina se trata: base libre, metalada,  $\beta$  o *meso* sustituida. El espectro de absorción típico para una porfirina base libre se presenta en la Figura 1.15a. Debido a su estructura

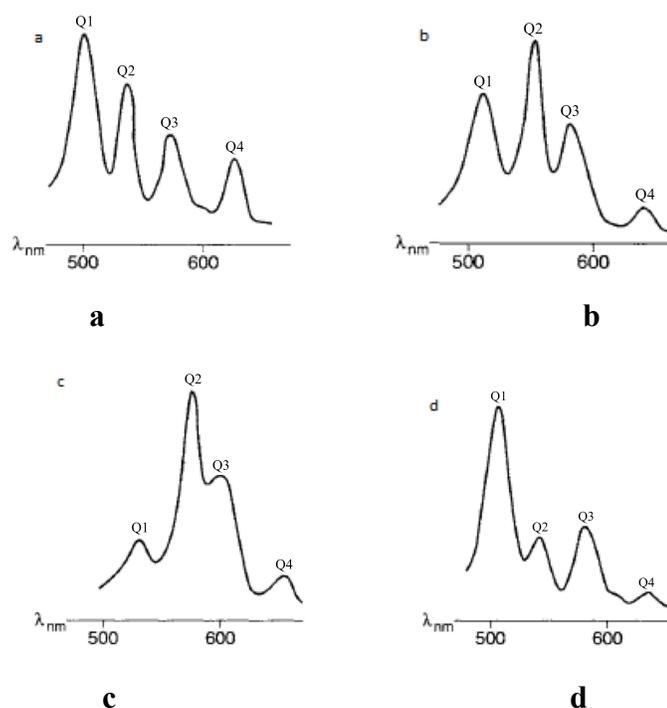
(anillo de tetrapirrol y sistema de dobles enlaces conjugados), estas porfirinas tienen una geometría  $D_{2h}$  (Figura 1.15b) y muestran una banda de absorción intensa conocida como Soret o banda B alrededor de 400 - 430 nm, atribuida a una transición  $\pi - \pi^*$ . Esta banda desaparece con la ruptura del macrociclo. Además, poseen 4 bandas satélites con absorciones más débiles conocidas como bandas Q entre 450 y 650 nm, debidas a la transición  $n - \pi^*$ . La presencia de sustituyentes provoca cambios en la intensidad y en los desplazamientos para cada una de las bandas.



**Figura 1.15.** a) Espectro de absorción, y b) representación esquemática de la geometría de porfirinas simétricas base-libre.

La intensidad relativa de las bandas Q se debe a la clase y la posición de los sustituyentes en el anillo del macrociclo. Por lo anterior, las porfirinas pueden ser clasificadas como: *etio*, *rhodo*, *oxo-rhodo* y *phyllo*.<sup>37</sup> Las porfirinas que tienen sustituyentes alquilo en posición  $\beta$  presentan un espectro de absorción con intensidades de las bandas Q con la siguiente secuencia:  $Q1 > Q2 > Q3 > Q4$  (Figura 1.16a). Las porfirinas con este tipo de espectro son conocidas como *etioporfirinas*. Cuando los grupos sustituyentes en posición  $\beta$  son electro-aceptores como carbonilo o vinilo las intensidades relativas de las bandas Q son las siguientes:  $Q2 > Q1 > Q3 > Q4$  (Figura 1.16b). Además de presentar un desplazamiento a mayor longitud de onda (hacia el rojo). Estas moléculas se conocen como *rhodoporfirinas*. Cuando los grupos electro-aceptores están opuestos en las unidades de pirrol, se genera un

nuevo espectro con el siguiente patrón de intensidades:  $Q2 > Q3 > Q1 > Q4$  (Figura 1.16c). Estas porfirinas son conocidas como *oxo-rhodoporfirinas*. Por otra parte, cuando se sustituyen las posiciones *meso* de la porfirina se presenta un tipo de espectro con las siguientes intensidades:  $Q1 > Q3 > Q2 > Q4$  (Figura 1.16d). Este tipo de porfirinas se conocen como las *phylloporfirinas*.<sup>38</sup>

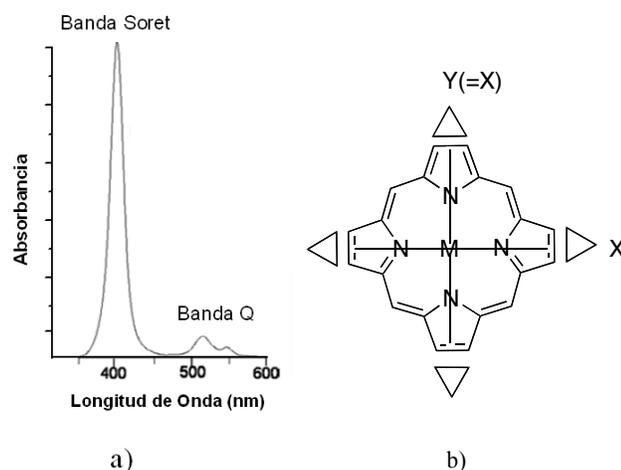


**Figura 1.16.** Espectros de absorción donde se visualizan las bandas Q para diferentes porfirinas base-libre:

**a)** *etiporfirinas*, **b)** *rhodoporfirinas*, **c)** *oxo-rhodoporfirinas*, y **d)** *phylloporfirinas*.

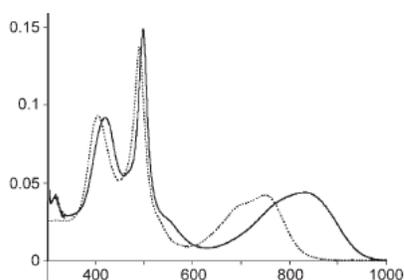
La protonación de dos de los átomos internos del nitrógeno o la inserción de un metal en la cavidad de la porfirina provoca cambios apreciables en las bandas Q del espectro de absorción. La Figura 1.17a muestra el espectro de absorción típico para porfirinas metaladas. Este presenta la banda de absorción máxima (Soret), y dos bandas Q que aparecen a 550 nm aproximadamente. La interpretación para esta diferencia en los espectros se basa en el modelo de Gouterman de los cuatro orbitales moleculares  $\pi$ .<sup>39</sup> La alta simetría conlleva a la degeneración de los dos orbitales LUMO y la degeneración de

los dos orbitales HOMO. Esto tiene como resultado cuatro configuraciones de energías casi idénticas para cada par de orbitales. En el caso de las porfirinas base-libre, los dos orbitales HOMO y los dos orbitales LUMO no son degenerados. La diprotonación o metalación de la porfirina base libre presenta una simetría  $D_{4h}$  (Figura 1.17b).<sup>39</sup>



**Figura 1.17.** a) Espectro de absorción, y b) representación esquemática de la geometría de porfirinas simétricas metaladas.

La extensión en la conjugación de la porfirina con sustituyentes insaturados da lugar a rasgos bien definidos en el espectro electrónico, como es el desplazamiento hacia el rojo de las bandas de emisión y absorción, así como el incremento relativo en la intensidad de las bandas Q. La interacción con disolventes puede provocar bifurcación en las bandas Q, como se puede observar en la Figura 1.18. Este cambio se produce al coordinarse la piridina con el complejo azoporfirínico de Ni (II).<sup>31</sup>

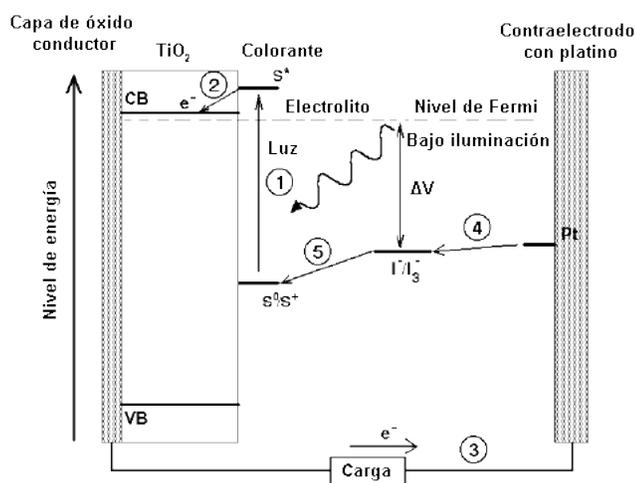


**Figura 1.18.** Espectro electrónico de absorción del sistema azoporfirínico en  $\text{CHCl}_3$  (línea punteada) y en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /piridina (línea sólida).

## 1.6. Contribución de los sistemas porfirínicos para diseño de celdas solares

La energía solar es una de las alternativas con más futuro para reducir el consumo de las actuales fuentes de energía contaminantes generadas a partir de combustibles fósiles. La nanotecnología ha permitido mejorar los dispositivos disponibles para la conversión de la energía solar en energía eléctrica, mejorando su eficiencia. La evolución en este campo es continua y uno de los enfoques actuales consiste en desarrollar celdas solares con pigmentos sensibles a la luz conocidos como fotosensibilizadores. Estos deben absorber la mayor parte de la radiación solar en las regiones del espectro visible e infrarrojo cercano. Para el desarrollo de celdas solares que contienen compuestos fotosensibilizadores se requiere de electrolitos redox, típicamente  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  o  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  en disolución orgánica y un electrodo metálico, usualmente de platino. La función del fotosensibilizador es la de absorber luz e inyectar electrones hacia la banda de conducción del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). No obstante, este proceso carga positivamente a las moléculas del fotosensibilizador provocando la subsecuente oxidación de los iones del electrolito ( $\text{I}^-$  a  $\text{I}_3^-$  o  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^{3+}$ ) debido a la diferencia de potencial entre los electrodos de la celda. Estos iones se difunden hacia el electrodo metálico, en donde se reducen electroquímicamente ( $\text{I}_3^-$  a  $\text{I}^-$  o  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$ ), cerrando así el ciclo de la celda.<sup>40</sup> Es importante resaltar, que el uso de electrodos fabricados de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso ha permitido incrementar el área superficial de su interfase con el electrolito. Este tipo de celdas se denominan DSSCs (*Dye-Sensitized Solar Cells*, Figura 1.19). Grätzel<sup>40,41</sup> ha establecido el mayor rendimiento de eficiencia en la conversión de energía, alcanzando un 12.3% con colorantes de rutenio (Ru-bipiridilo). La eficiencia de operación de una celda solar se determina mediante la salida de potencia eléctrica dividida entre la potencia que proporciona la fuente luminosa. Sin embargo, la limitada disponibilidad de estos compuestos y su indeseable impacto medioambiental han llevado a la búsqueda de colorantes más baratos y seguros. El uso de porfirinas como recolectores de luz en DSSCs es particularmente atractivo, a pesar de que las porfirinas han resultado menos eficientes que los homólogos Ru-bipiridilo. El reto ahora es probar

porfirinas sustituidas con diferentes grupos para analizar de qué forma modifican sus propiedades, con el fin de utilizarlas como fotosensibilizadores en celdas solares.

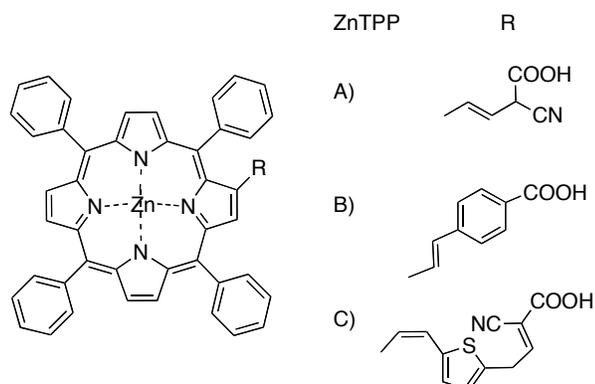


**Figura 1.19.** Representación esquemática de las celdas solares sensibilizadas (DSSC).<sup>1</sup>

El principal mecanismo de acción de los fotosensibilizadores se basa en la ubicación de los electrones, por lo cual la energía de los orbitales es un parámetro de gran utilidad. Por esto, es necesario realizar cálculos de la estructura electrónica de estos sistemas. En este contexto, existen estudios previos,<sup>42-52</sup> en los cuales se han empleado la teoría de funcionales de la densidad (DFT) y la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) para conocer la geometría y la estructura electrónica de porfirinas con diversos sustituyentes. El objetivo de diseñar un material eficaz con aplicaciones potenciales como es el caso de las celdas solares. Así, existen estudios sobre las propiedades electrónicas y ópticas de diversas porfirinas con unidades fotoactivas como el pireno,<sup>53</sup> el fulereno<sup>54</sup> y el antraceno,<sup>55</sup> entre otros. Recientemente, Banalay<sup>54</sup> y colaboradores estudiaron a través de TD-DFT, diversas porfirinas con utilidad potencial en el diseño de moléculas fotosensibilizadoras para DSSCs. Analizaron diferentes complejos de tetrafenilporfirina metalada con zinc (ZnTPP), sustituidos en posición  $\beta$ , como los que se muestran la Figura 1.20. Calcularon los estados excitados para los análogos de porfirina y compararon sus valores con algunos datos experimentales disponibles. Encontraron que

<sup>1</sup> <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/Ecosolar/Ecosolar16/images/16-7.gif>

todos los compuestos presentaron transiciones electrónicas  $\pi$ - $\pi^*$  que corresponden a las del modelo propuesto por Gouterman.<sup>39</sup>



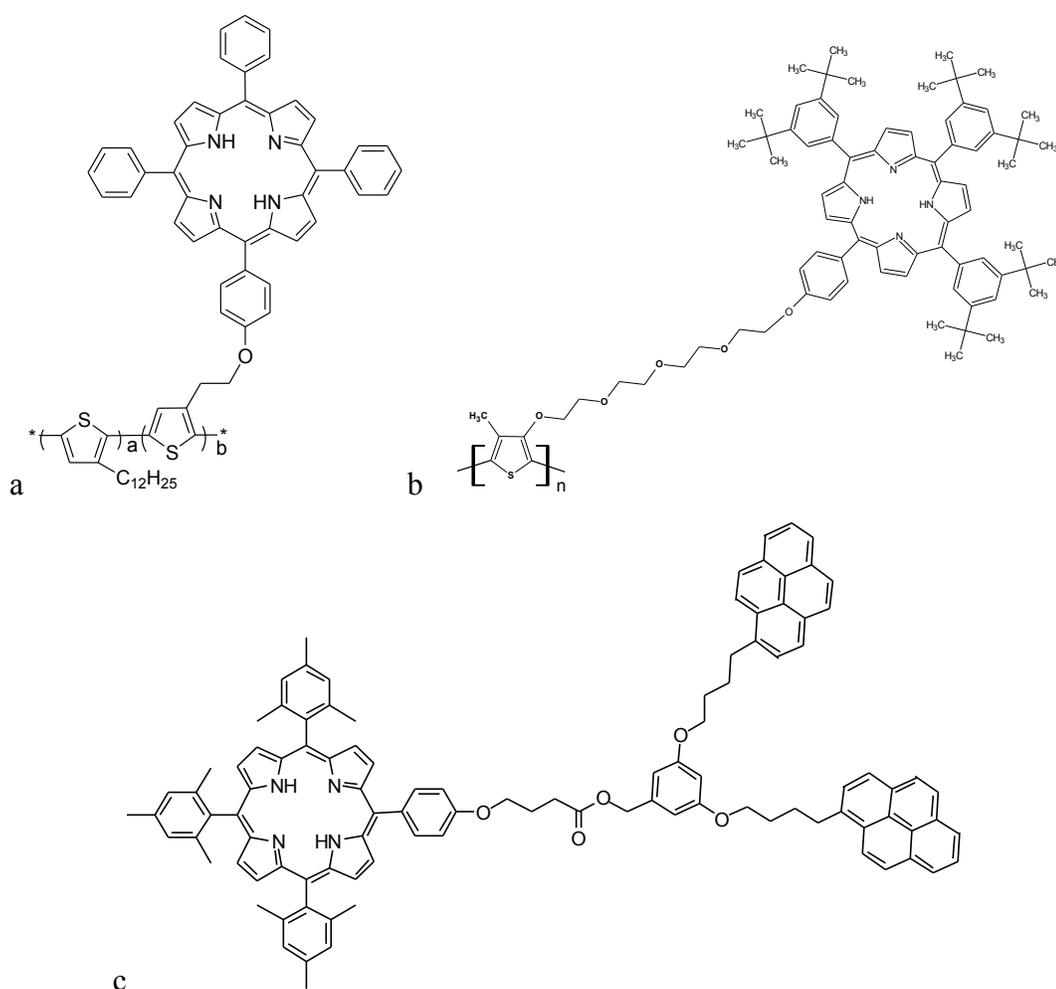
**Figura 1.20.** Representación esquemática de metaloporfirina con sustituyentes (R) aceptores reportada.<sup>45</sup>

En el mismo trabajo se observó que los compuestos ZnTPP-A y ZnTPP-B (ver Figura 1.20) presentaron una diferencia HOMO - LUMO con valores entre 2.5 y 2.8 eV, mientras que la propuesta del análogo ZnTPP-C mostró un ancho de banda menor (2.3 eV), acercando el LUMO a la banda de conducción de TiO<sub>2</sub>. Además, encontraron un desplazamiento en las bandas Q a mayor longitud de onda en el espectro de absorción, contando con coeficientes de extinción más altos. En este diseño de porfirina (ZnTPP-C), el tiofeno aumentó el potencial de conjugación y el resto de la cadena funcionó como un mejor aceptor de electrones. Este tipo de porfirinas, dado que cumplen con las características requeridas para DSSCs, son buenos candidatos como fotosensibilizadores para futuras aplicaciones. Tomando este trabajo como ejemplo, se observa la importancia del estudio teórico de estos sistemas, el cual sirve de referencia para el estudio de las porfirinas reportadas.

## 1.7. Antecedentes experimentales

Recientemente, se ha publicado la síntesis y la caracterización de análogos de porfirinas asimétricas con diferentes sustituyentes en posición *meso* (Figura 1.8, tipo AB<sub>3</sub>). Las unidades de porfirina presentes en estos compuestos se han utilizado para funcionalizar homo- y copolímeros. Además, se desarrollaron sistemas dendríticos de porfirinas con

unidades de pireno en la periferia. Estos compuestos se caracterizaron mediante las técnicas espectroscópicas UV-Vis y fluorescencia, con el fin de estudiar sus propiedades optoelectrónicas. La Figura 1.21 muestra la representación esquemática de los sistemas porfirínicos estudiados: a) copolímero de tiofeno funcionalizado con tetrafenilporfirina, b) el copolímero de tiofeno funcionalizado con 5-hidroxi-10,15,20-(1,3-diterbutil)tetrafenilporfirina, y c) la estructura de porfirina dendronizada con unidades de pireno (Py<sub>2</sub>-TMEG).<sup>56-57</sup>



**Figura 1.21.** Representación esquemática de las estructuras: a y b) politiofenos con unidades de porfirina, c) dendrones con unidades de porfirina y pireno.<sup>56-57</sup>

Con el fin de continuar el desarrollo de nuevos sistemas porfirínicos, en el presente trabajo se presenta la síntesis y la caracterización de una nueva serie de porfirinas asimétricas *meso*-sustituidas con grupos electro-donadores (NH<sub>2</sub>) y electro-aceptores (Br). Estos compuestos se utilizarán a su vez como precursores para obtener los sistemas  $\pi$ -conjugado porfirina – azobenceno. Por la importancia de la caracterización teórica de estos compuestos, aquí se reportan los resultados del estudio teórico detallado, sobre la capacidad electro-donadora que presentan los sistemas porfirínicos base-libre y metalados con zinc. Así mismo, se comparan los espectros UV-Vis experimentales de todas las moléculas sintetizadas, con los respectivos espectros de absorción teóricos. Conociendo la importancia que tienen los sistemas porfirínicos en el desarrollo de aplicaciones en celdas solares, se presenta un estudio comparativo de las brechas de energía de los sistemas porfirínicos base-libre y metalados con zinc con otras moléculas similares reportadas por otros grupos de investigación,<sup>45,58-60</sup> para determinar cuál de las porfirinas estudiadas es la más adecuada para la construcción de celdas solares. Con estos resultados, se tiene un importante avance en la búsqueda de nuevos materiales para el aprovechamiento de la energía solar.

## CAPÍTULO 2

# FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los cálculos de química cuántica se emplean para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de un sistema. Esto proporciona información útil sobre algunas propiedades que experimentalmente no son asequibles o nos da la probabilidad de explicar resultados obtenidos de los experimentos. La ecuación de Schrödinger sólo puede resolverse analíticamente para un sistema de un electrón. Para sistemas con muchos electrones, se emplean distintas aproximaciones. Una de las aproximaciones fundamentales de la mecánica cuántica es el desacoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear, conocida como Aproximación de Born-Oppenheimer. Esto permite que los términos en una función de onda molecular se tomen separando los movimientos electrónicos de los movimientos del núcleo. En esta aproximación, se asume que los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos, y como consecuencia se asume que la energía cinética de los núcleos es cero. Siguiendo esta suposición, la ecuación de Schrödinger electrónica se toma fijando las posiciones nucleares como se muestra en la Ecuación 2.1, donde  $\Psi_{el}(\mathbf{r}:\mathbf{R})$  es la función de onda electrónica y  $E(\mathbf{r}:\mathbf{R})$  es la energía electrónica del sistema, siendo  $\mathbf{r}$  la posición electrónica y  $\mathbf{R}$  la posición de los núcleos. La Ecuación 2.2 describe el Hamiltoniano de núcleos fijos.

$$\mathbf{H}_{el} \cdot \Psi_{el}(\mathbf{r}:\mathbf{R}) = E(\mathbf{r}:\mathbf{R}) \cdot \Psi_{el}(\mathbf{r}:\mathbf{R}) \quad (2.1)$$

$$\mathbf{H}_{el} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_{nn} + \mathbf{V}_{ee} \quad (2.2)$$

En el Hamiltoniano (Ecuación 2.2) el término  $\mathbf{T}_e$  describe la energía cinética del sistema de electrones: el segundo término  $\mathbf{V}_{en}$  corresponde a la atracción coulombica entre los núcleos y los electrones: el término  $\mathbf{V}_{nn}$  indica la energía de repulsión nuclear y por último el término  $\mathbf{V}_{ee}$  es la repulsión electrón-electrón.

## 2.1. Nivel de Teoría

Para sistemas que contienen más de un electrón, el término  $V_{ee}$  no se puede calcular exactamente. Este término obstruye la solución de la ecuación de Schrödinger para sistemas multielectrónicos. Las teorías que sustentan la química computacional se abordan mediante métodos que proponen soluciones aproximadas y que cumplen con el principio de exclusión de Pauli. El principio de exclusión de Pauli indica que no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales.

El método de Hartree-Fock (HF) incluye una segunda aproximación, en la cual la función de onda para un sistema con muchos electrones no interactuantes, se describe por medio de un producto de espín-orbitales monoeléctronicos denominado posteriormente producto de Hartree (Ecuación 2.3). Para cumplir con el principio de exclusión de Pauli, se propone un determinante de Slater (DS) que satisface la solución (Ecuación 2.4). Este método calcula la energía de intercambio de forma exacta, pero no considera el efecto de la correlación electrónica.

$$\Psi^{\text{HF}} = \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_3) \dots \phi_n(\mathbf{r}_n) \quad (2.3)$$

$$\Psi^{\text{HF}} = | \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_3) \dots \phi_n(\mathbf{r}_n) \rangle = \Psi^{\text{DS}} \quad (2.4)$$

El método de HF lleva a calcular estructuras con valores de energía mayores que los valores determinados experimentalmente. Esta variación disminuye a medida que se establece un aumento de la precisión de la base (Sección 2.3). Sin embargo, incluso con un número infinito de funciones base con este método, nunca se alcanza la solución exacta de la ecuación de Schrödinger. Esto es conocido como el límite de Hartree-Fock. La diferencia entre la energía exacta y la energía de Hartree-Fock se conoce como energía de correlación. De la teoría de HF se han derivado muchas expresiones con el fin de ajustar la correlación de electrones. Los dos métodos utilizados son: la Interacción de Configuraciones (IC) y la

teoría de perturbaciones de Möller-Plasset (MP). El método de IC proporciona orbitales *virtuales* que los electrones pueden ocupar; es decir, expande efectivamente el espacio que los electrones pueden llenar. Para esto, se utiliza una función de onda aproximada con parámetros que son los coeficientes de expansión de los determinantes de Slater. En general, se trata de un método computacional más costoso que Hartree-Fock.

Por otro lado, la teoría de perturbaciones es una herramienta importante para la descripción de sistemas cuánticos complicados en términos de otros más sencillos. La idea es empezar con un sistema simple y gradualmente ir activando hamiltonianos "perturbativos", que representan pequeñas alteraciones al sistema. Las modificaciones aplicadas a una aproximación de la configuración electrónica básica para el modelo de HF, mejoran la precisión. Sin embargo, los aumentos en la precisión aumentan el costo computacional.

## 2.2. Teoría de Funcionales de la Densidad

La diferencia fundamental entre la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) y otras teorías, es que la DFT utiliza la densidad electrónica como variable fundamental, y no precisa de la definición de un funcional de onda multielectrónica. El primer teorema de la DFT fue publicado por Hohenberg y Kohn<sup>61</sup> en 1964, y sugiere que la energía total de un sistema de electrones es una función de la densidad de probabilidad electrónica ( $\rho(\mathbf{r})$ ) en una posición exacta (Ecuación 2.5).

$$E(\mathbf{r})= E[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.5)$$

Un año después, Kohn y Sham<sup>61</sup> formularon un método para calcular la densidad electrónica del estado fundamental, al asumir un sistema de electrones no interactuantes inmersos en un campo de potencial electrostático. Se asume que en este sistema no interactúan los electrones y la densidad electrónica del estado fundamental será la misma que la del sistema real. La energía total del estado fundamental se encuentra variando la

distribución de los electrones hasta alcanzar un mínimo. Esta simplificación reduce el cálculo de la densidad electrónica a una serie de densidades de un electrón que se componen a partir de funciones de ondas monoeléctricas ( $\Psi_i$ ). La densidad del electrón en el estado fundamental exacto se define como se indica en la Ecuación 2.6.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.6)$$

La energía total de un sistema se expresa con la Ecuación 2.7. El primer término  $V_{en}$  describe el potencial debido a la atracción electrón-núcleo,  $T_{ni}$  es la energía cinética de los electrones no interactuantes,  $V_{ee}$  la repulsión coulombica electrón-electrón, y el término final  $E_{xc}$  contiene los términos de intercambio y correlación del electrón. Desafortunadamente, no existe una expresión analítica exacta para el término  $E_{xc}$  por lo que se deben hacer aproximaciones.

$$E[\rho] = V_{en}[\rho] + T_{ni}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.7)$$

Para el cálculo del funcional de intercambio y correlación existen muchas aproximaciones. En la aproximación local de la densidad (LDA) se ajusta a la energía de intercambio y correlación a un gas de electrones homogéneo de densidad constante. La LDA se describe en la Ecuación 2.8, donde  $E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$  es el funcional de energía de intercambio y correlación de un electrón en un gas uniforme de electrones y  $\epsilon_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$  la energía de intercambio y correlación por electrón. Es una función que depende únicamente de las densidades de espín.

$$E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \mathbf{dr} \quad (2.8)$$

La LDA ha demostrado que da mejores resultados en sistemas de estado sólido comparado con los resultados que se pueden obtener para los sistemas moleculares. Cuando incluyen densidad de espín local dan lugar a los LSDA (Local Spin Density Approximation). En

ellos se dan formas separadas para el intercambio y la correlación. A éstos pertenecen los funcionales para el intercambio de Slater,  $X\alpha$  y para la correlación de Vosko, Wilk y Nussair (VWN3, VWN5), entre otros. Algunas mejoras en la DFT demandan considerar distribuciones no homogéneas de la densidad. Para dar cuenta de esta falta de homogeneidad, se utiliza las correcciones por gradiente. Las diferentes formas de esta corrección se conocen como Aproximación Generalizado del Gradiente (GGA). El desarrollo de funcionales GGA se dio a finales de los años 80, con lo cual se mejoraron los resultados obtenidos con funcionales LDA. En GGA se añade a la ecuación información acerca del gradiente de la densidad electrónica  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , debido a que la densidad electrónica en átomos y moléculas está lejos de ser homogénea. La energía de correlación intercambio se expresa de manera general como:

$$\epsilon_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

El término  $\epsilon_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$  se separa en las contribuciones del intercambio y la correlación (Ecuación 2.10).

$$\epsilon_{xc}^{\text{GGA}} = \epsilon_x^{\text{GGA}} + \epsilon_c^{\text{GGA}} \quad (2.10)$$

Muchos funcionales de intercambio expresan  $\epsilon_{xc}^{\text{GGA}}$  de la siguiente manera (por ejemplo, Becke, 1988):

$$\epsilon_x^{\text{GGA}} = \epsilon_x^{\text{LDA}} + \epsilon_x^{\text{NLDA}} = \epsilon_x^{\text{LDA}} + \int f(s) \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

Siendo  $f(s)$  una función del gradiente reducido de densidad. El término  $s$  tiene en cuenta los posibles efectos de una densidad no homogénea, y es un parámetro adimensional.

$$s = \nabla\rho / \rho^{4/3} \quad (2.12)$$

Los funcionales de correlación tienen expresiones analíticas aún más complejas. Por ejemplo, el término de correlación  $f$  está definido por Lee, Yang y Parr de la siguiente forma:

$$f^{LYP} = a \int (\rho/1+d\rho^{-1/3}) dr - ab \int \omega \rho^2 [C_F \rho^{8/3} + |\nabla|^2 (5/12 - \delta 7/12)] - 11/24 \rho^2 |\nabla \rho|^2 dr$$

$$\text{donde: } \omega = e^{-c\rho^{-11/3}} \quad \text{y} \quad \delta = c\rho^{-1/3} + (d\rho^{-1/3}/1+d\rho^{-1/3}) \quad (2.13)$$

En la Ecuación 2.13 los términos  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  se ajustan a datos conocidos del átomo de helio. Algunos funcionales ampliamente utilizados de intercambio ( $F_x$ ) son: P86 Perdew (1986), B Becke (1998), PW Perdew, Wang (1991), PBE Perdew, Burke, Ernzerhof (1996), mPW Adamo, Barone (1997). Los funcionales de correlación ( $F_c$ ) más comunes son: P86, Perdew (1986); LYP, Parr et al (1988); PW91, Perdew y Wang (1991). Algunos funcionales de intercambio y correlación que involucran a Becke son: BP86, BLYP, BPW91.

Además de los funcionales GGA, se encuentran los funcionales meta-GGA que incorporan en su ecuación a la densidad, a su gradiente y también tienen en cuenta la densidad de la energía cinética y el Laplaciano de la densidad (Ecuación 2.14).

$$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla \rho, \nabla^2 \rho) dr \quad (2.14)$$

El funcional meta-GGA más conocido es quizá TPSS, un funcional no-empírico.

Por otro lado, los métodos híbridos incluyen el intercambio exacto de Hartree-Fock y la correlación con algún funcional. Ejemplo de estos funcionales híbridos son B3PW91, PBEO, B3LYP de Becke (Ecuación 2.15).

$$\varepsilon^{B3LYP} = \varepsilon_x^{ELSDA} + 0.20 (\varepsilon_x^{exact} - \varepsilon_x^{ELSDA}) + 0.72 \Delta \varepsilon_x^{B88} + 0.81 \Delta \varepsilon_c^{LYP} \quad (2.15)$$

De igual forma existen los meta-híbridos, que son funcionales que combinan un funcional meta-GGA con el intercambio Hartree-Fock. Algunos funcionales de este tipo son: TPSSh, M05, M06-2x.

Los funcionales híbridos contienen parámetros empíricos, y en general estos funcionales no están parametrizados para energías de orbitales. Para este trabajo se utilizaron los funcionales BPW91 (GGA), B3LYP (híbrido GGA) y M06-2x (meta-híbrido GGA) debido a que hay trabajos con estos funcionales reportados previamente, que muestran su utilidad en la determinación de las propiedades electrónicas de una amplia gama de sistemas moleculares, además de presentar una buena relación costo/calidad.

En 1984 Runge y Gross<sup>62</sup> publicaron la generalización del teorema de Hohenberg y Kohn<sup>61</sup> para el caso dependiente del tiempo. La teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) es una ampliación de la DFT para tratar sistemas excitados o sistemas sometidos a la acción de potenciales dependientes del tiempo (Ecuación 2.16).

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.16)$$

### 2.3. Funciones Base

La precisión de un cálculo depende del número y tipo de funciones utilizadas para describir los electrones del sistema. En los cálculos de química cuántica las funciones de onda se construyen a partir de una combinación lineal de un conjunto de funciones electrónicas conocidas. Por ejemplo, la Ecuación 2.17 describe los orbitales moleculares como una combinación lineal de funciones conocidas  $\Psi_i$  es el orbital molecular,  $C_{\mu i}$  son los coeficientes de combinación lineal,  $\phi_{\mu}$  es el orbital atómico, y  $n$  es el número de orbitales atómicos.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.17)$$

Casi todos los programas que incorporan DFT hacen uso del desarrollo LCAO de los orbitales KS o conjunto base, del mismo modo que se hace en HF. A continuación se nombran algunos ejemplos de la nomenclatura estándar establecida para describir a las funciones base. Por ejemplo, 6-31G\* (sinónimo de 6-31G(d)) implica un conjunto de funciones  $d$  que se adiciona al polarizar las funciones  $p$  cuando se estudian los átomos de la primera fila C, N, O y F, y 6-31G\*\* (sinónimo de con 6-31G(d, p)) implica un conjunto de funciones  $d$  que se adiciona al polarizar las funciones  $p$  para los átomos de la primera fila, y un conjunto de funciones  $p$  se adiciona a H y He. Es posible adicionar funciones difusas, que se denotan por un signo más (+). Estas funciones permiten expandir la densidad de electrones dentro de un mayor volumen, representando con precisión los orbitales atómicos que están lejos del núcleos. Estas funciones base adicionales pueden ser importantes cuando se consideran aniones y moléculas con pares de electrones solitarios.

El número de las funciones que conforman al conjunto base está relacionado directamente con la calidad de los resultados. Si la base es grande será mejor la descripción de la probabilidad de la densidad electrónica obtenida. Asimismo, el cálculo computacional será más costoso, por lo que se debe siempre considerar la relación costo/beneficio.

## 2.4. Método general computacional

Para este estudio, los cálculos de la estructura electrónica se realizaron utilizando las aproximaciones de la Teoría de Funcionales de la Densidad<sup>61</sup> con el código *Gaussian 09*.<sup>63</sup> Todas las geometrías se optimizaron sin restricción de simetría. El mínimo local fue identificado por la ausencia de frecuencias imaginarias. Los espectros de absorción se calcularon con la Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT), en los cuales la intensidad de la banda se expresa en términos de la fuerza del

oscilador. Los mínimos locales se modelaron primero en fase gaseosa y cuando fue necesario se incluyeron *a posteriori* los efectos del disolvente con el mismo nivel de teoría, utilizando el modelo de solvatación IEF-PCM (*Integral-Equation-Formalism Polarizable Continuum Model*)<sup>64,65</sup> con cloroformo como disolvente con el fin de realizar una comparación directa con los resultados experimentales disponibles.

## 2.5. Parámetros de reactividad

En la Teoría de Funcionales de la Densidad, la primera derivada de la energía con respecto al número de electrones a potencial externo constante se identifica como el potencial químico ( $\mu$ ). El negativo del potencial químico es la electronegatividad ( $\chi$ ), que utilizando la aproximación por diferencias finitas, se define como:

$$\chi = \frac{I - A}{2} \quad (2.18)$$

En esta ecuación, I y A son la energía de ionización y la afinidad electrónica verticales, respectivamente. A partir de esta definición, Gázquez y colaboradores<sup>66</sup> propusieron dos tipos de electronegatividades para el proceso de transferencia de carga: una que describe la electronegatividad donadora ( $\chi^-$ ) y otra que es la electronegatividad aceptora ( $\chi^+$ ). Las expresiones que definen estos parámetros se muestran a continuación.

$$\chi^- = \frac{I}{4}(3I + A) \quad (2.19) \quad \chi^+ = \frac{I}{4}(I + 3A) \quad (2.20)$$

Los valores más bajos de  $\chi^-$  implican que la especie es un mejor donador de electrones, y valores altos de  $\chi^+$  representan a un mejor aceptor de electrones. Mientras que I y A se refieren a los procesos de transferencia de un electrón,  $\chi^-$  y  $\chi^+$  consideran la transferencia de una fracción de carga en una reacción. Puesto que la transferencia parcial de carga es

uno de los principales factores intermoleculares que domina las energías de unión en muchas reacciones,  $\chi^-$  y  $\chi^+$  se consideran mejores parámetros que I y A para describir las propiedades electro-donadoras y electro-aceptoras. Estos parámetros se utilizaron en el estudio de los sistemas que aquí se reportan.

---

## CAPÍTULO 3

# OBJETIVOS

### Objetivo General

Síntetizar, caracterizar y estudiar teóricamente las propiedades electrónicas de los diferentes sistemas porfirínicos asimétricos, que están sustituidos en posición meso con grupos electro-donadores y electro-aceptores, para analizar su posible aplicación como fotosensibilizadores en celdas solares (DSSCs).

### Objetivos Particulares

- Síntetizar y caracterizar una nueva serie de tetrafenilporfirinas sustituidas en posición meso del tipo AB<sub>3</sub>, con diferentes grupos electro-aceptores (A=Br) y electro-donadores (B=NHAc y NH<sub>2</sub>), determinando las mejores condiciones de reacción.
- A partir de los precursores mencionados, obtener un sistema porfirina – azobenceno. Esta última reacción de acoplamiento implica a su vez generar el catalizador (MnO<sub>2</sub>) *in-situ*. Esto con el fin de estudiar como cambian las propiedades de la porfirina cuando se acopla en forma de azobenceno.
- Determinar la estructura electrónica de cada uno de los sistemas porfirínicos base libre previamente sintetizados y sus análogos correspondientes complejos con zinc,

con el objeto de analizar su posible uso potencial en la construcción de celdas solares.

- Comparar los espectros UV-Vis experimentales con los espectros de absorción teóricos obtenidos utilizando diferentes funcionales, para determinar cuál es la mejor metodología teórica, en este caso.
- Para todos los sistemas y sus análogos correspondientes metalados con zinc, estudiar la capacidad electro-donadora y capacidad electro-aceptora, con los parámetros de reactividad desarrollados previamente para este fin. Además, analizar la brecha de energía HOMO-LUMO de los sistemas porfirínicos base-libre y metalados con zinc, y comparar los resultados obtenidos con otras moléculas similares reportadas por otros grupos de investigación. Esto nos permitirá analizar la posible aplicación de estos materiales como fotosensibilizadores en celdas solares.

## CAPÍTULO 4

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN EXPERIMENTALES

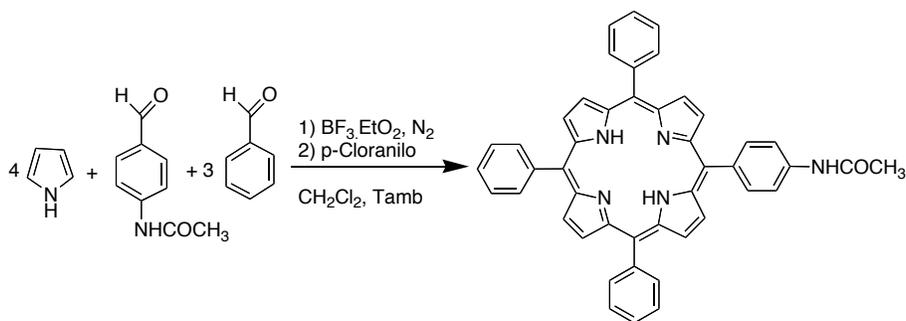
### 4.1. Condiciones generales

Los reactivos empleados en la síntesis [pirrol, benzaldehído, 4-bromobenzaldehído, 4-acetamidobenzaldehído, 1,4-dibromobenceno, clorotrimetilsilano ( $\text{ClSiMe}_3$ ), sodio metálico, sulfato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), sulfato de magnesio anhidro ( $\text{MgSO}_4$ ), ácido clorhídrico, cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ), cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ), bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), n-butil-litio ( $n\text{-BuLi}$ ), etearato de trifluoruro de boro ( $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ), p-cloranilo, florisil, celita y silica gel] se compraron a Aldrich y la mayor parte de ellos se utilizaron como se recibieron. Los disolventes: cloroformo, diclorometano, metanol, etanol, dietiléter, piridina, acetona, hexano, acetato de etilo, benzofenona y dimetilformamida (DMF), se purificaron mediante destilación simple antes de ser utilizados.

Una vez sintetizados, los sistemas porfirínicos se disolvieron en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  calidad espectro marca Aldrich para llevar a cabo los estudios de espectroscopía UV-vis. Los espectros FTIR se registraron en un espectrómetro Spectrum 100 (Perkin Elmer PRECISELY) en estado sólido para cada compuesto. Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN de los intermediarios y los productos, se obtuvieron en solución de  $\text{CDCl}_3$  en un espectrofotómetro Bruker Avance 400 Ultrashield™, sonda BBI 5 mm, 400 MHz con gradiente z, operando a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente. Los espectros de absorción de los compuestos porfirínicos se registraron en un espectrofotómetro UNICAM UV-300, empleando celdas de cuarzo de 1 cm de espesor.

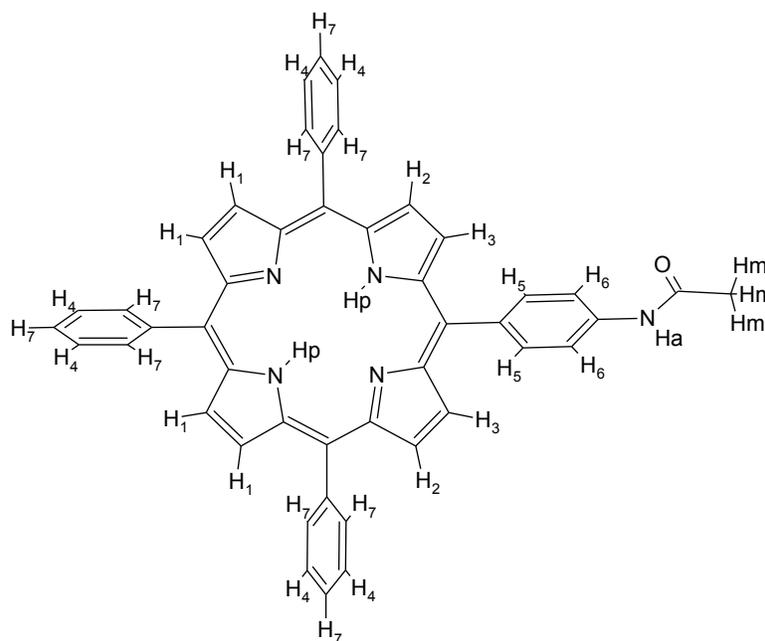
**Síntesis, purificación y caracterización de 5-(4-acetamidofenil)10,15,20-trisfenilporfirina (TPPNHAc):**

Este producto se preparó siguiendo el método de Lindsey.<sup>10</sup> En un matraz equipado con agitador magnético y refrigerante Dimroth, tubo de cloruro cálcico (CaCl<sub>2</sub>) y entrada de Argón, se colocaron 1.2 L de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3.59 g (33,9 mmol) de benzaldehído, 1.89 g (11,6 mmol) de 4-acetamidobenzaldehído y 3.09 g (46.2 mmol) de pirrol y se hizo burbujear Argón durante 15 min. Posteriormente, se añadieron 0.45 mL de etearato de trifluoruro de boro 2.5 M, la mezcla resultante se agitó magnéticamente durante 2 horas a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón. Transcurrido este tiempo se añadieron 2.3 g (9.35 mmol) de p-cloranilo a temperatura ambiente y se agitó durante toda la noche. El crudo de la reacción se pasó por una columna de Florisil utilizando una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH (90:10) como eluyente. Posteriormente, se purificó por cromatografía en columna de silica gel, utilizando como eluyente una mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH (97:3). Se obtuvo la porfirina **TPPNHAc** en forma de cristales violetas.



**Esquema 4.1.** Síntesis para obtener **TPPNHAc**, rendimiento 14%.

La molécula **TPPNHAc** fue caracterizada por resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H-RMN), espectroscopía UV-Vis y espectrometría de masas. Los resultados de la caracterización se presentan a continuación. La estructura **TPPNHAc** mostrada en el Esquema 4.2, corresponde a la asignación de protones para espectro de <sup>1</sup>H-RMN presentado en la Figura 4.1.



Esquema 4.2. Estructura de TPPNHAc con asignación de protones.

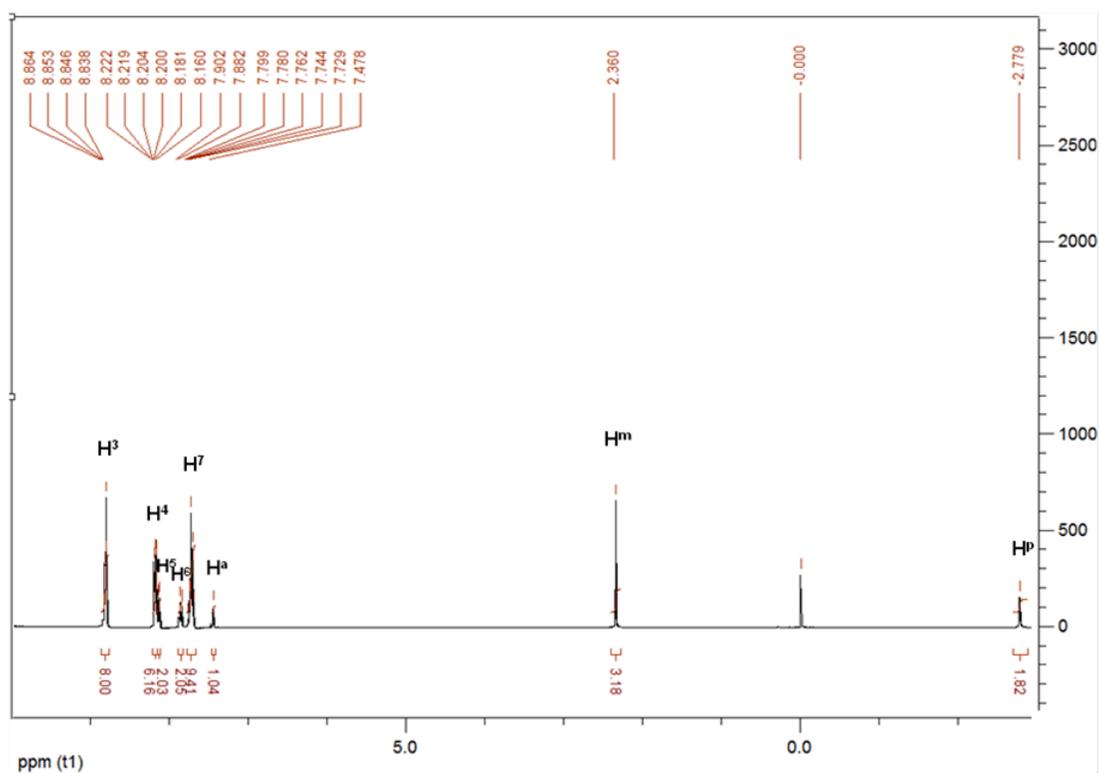
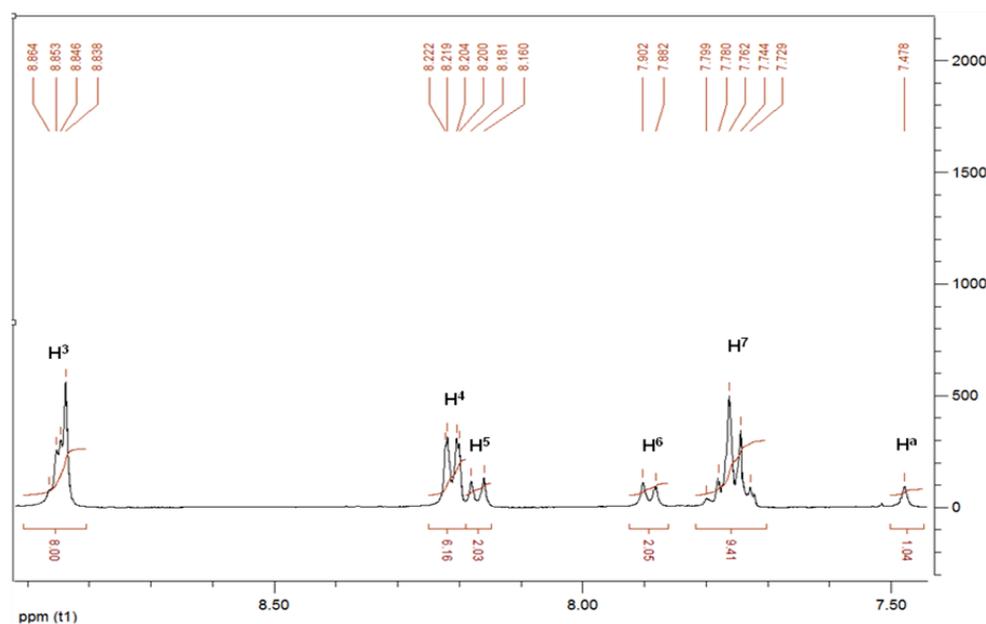
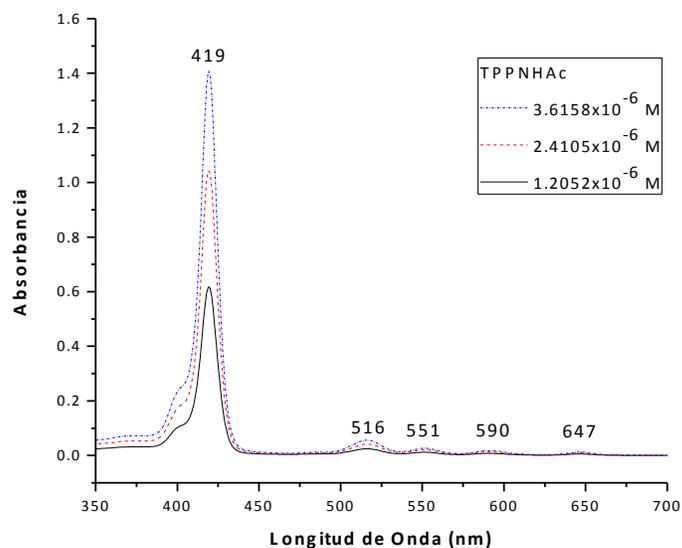


Figura 4.1. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de TPPNHAc.



**Figura 4.2.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN con expansión en la zona aromática de TPPNHAc.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Esquema 4.2)  $\delta$ : -2.78 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{p}}$ ), 2.36 (s, 3H,  $\text{H}^{\text{m}}$ ), 7.48 (s, 1H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ), 7.79-7.72 (m, 9H,  $\text{H}^7$ ), 7.89 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^6$ ), 8.17 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^5$ ), 8.21 (dd,  $J_1=7.4$  Hz,  $J_2=1.4$  Hz, 6H,  $\text{H}^4$ ), 8.86-8.83 (m, 8H,  $\text{H}^3$ ) ppm.

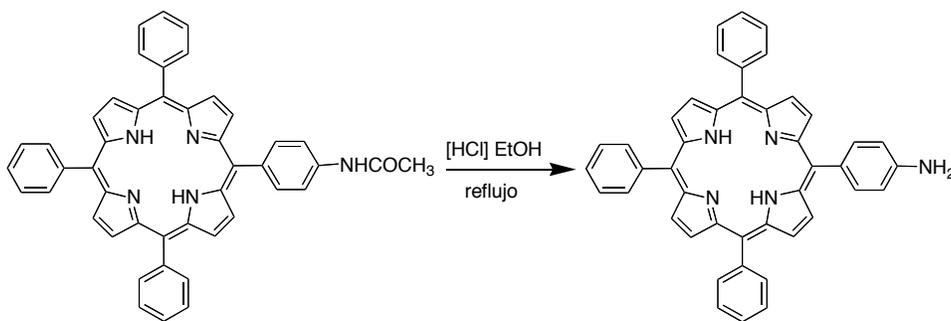


**Figura 4.3.** Espectro de absorción de TPPNHAc.

UV-Vis [ $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon$ ),  $2.41 \times 10^{-6} \text{M}$ ] (Figura 4.3): 419 (433047), 516 (17312), 551 (8757), 590 (6297), 647 (4190) nm. MALDI-TOF: Calculado 671.2,  $\text{C}_{46}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ , encontrado 672.2.

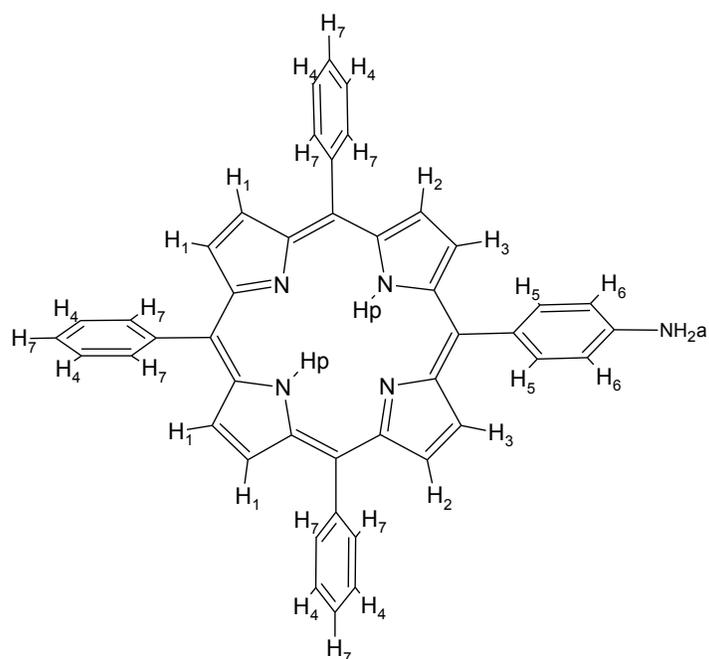
### Obtención de 5-(4-aminofenil)10,15,20-trisfenilporfirina (TPPNH<sub>2</sub>):

Se llevó a cabo una reacción de hidrólisis de **TPPNHAc**.<sup>73</sup> En un matraz de 500 mL, equipado con agitador magnético y refrigerante Dimroth, se colocaron 195 mL de etanol previamente destilado. Se agregaron 0.44 g (0.65 mmol) de porfirina **TPPNHAc**, 130 mL de ácido clorhídrico concentrado. Esta disolución se calentó a reflujo con agitación, durante 4 horas. La mezcla de reacción se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se lavó tres veces con una solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$ . La fase orgánica se separó y se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, posteriormente se evaporó el disolvente. El sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna de silica gel, utilizando como eluyente una mezcla de  $\text{CHCl}_3$ :MeOH (97:3).



Esquema 4.3. Reacción de hidrólisis para obtener **TPPNH<sub>2</sub>**, rendimiento 96%.

La molécula **TPPNH<sub>2</sub>** fue caracterizada por resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H-RMN), espectroscopía UV-Vis y espectrometría de masas. Los resultados de la caracterización se presentan a continuación. La estructura **TPPNH<sub>2</sub>** mostrada en el Esquema 4.4, corresponde a la asignación de protones para espectro de <sup>1</sup>H-RMN mostrado en la Figura 4.4.



Esquema 4.4. Estructura de TPPNH<sub>2</sub> con asignación de protones.

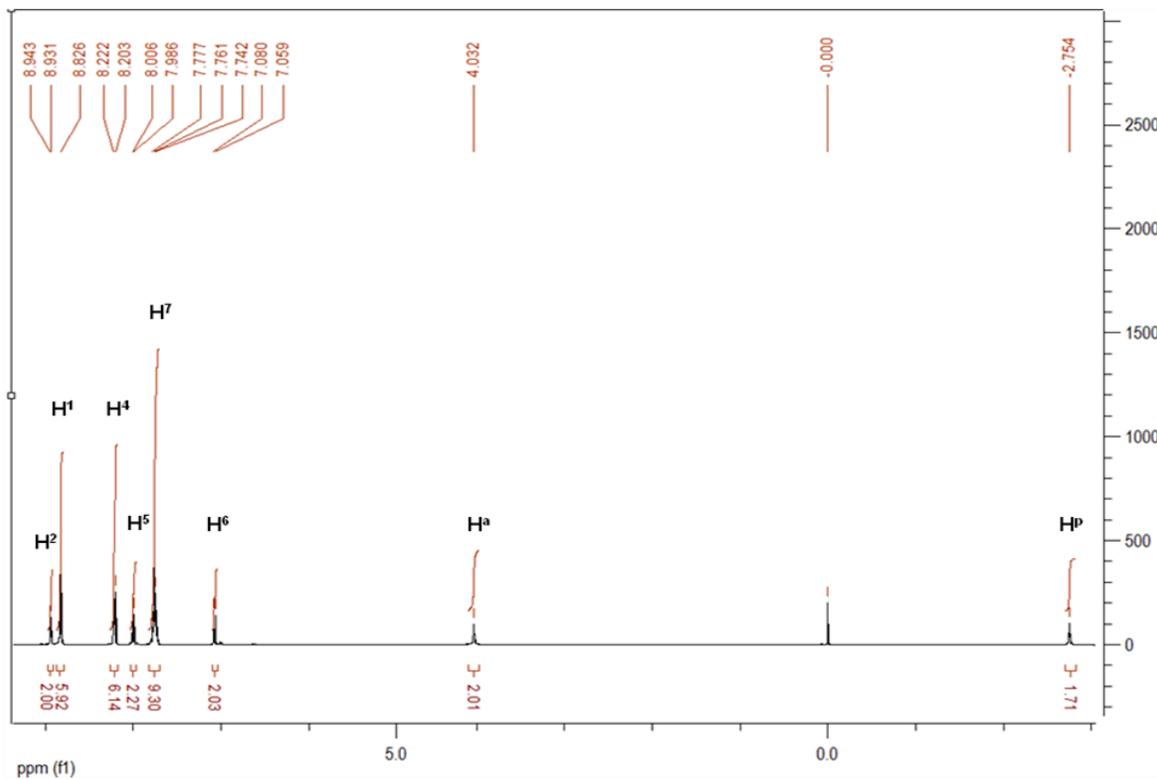
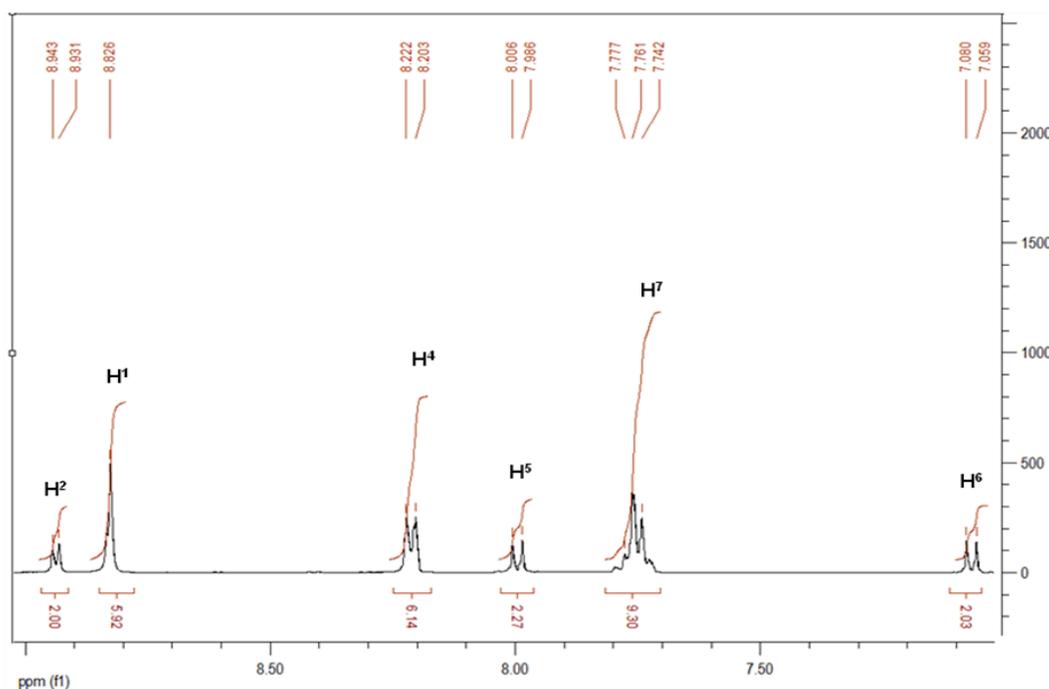
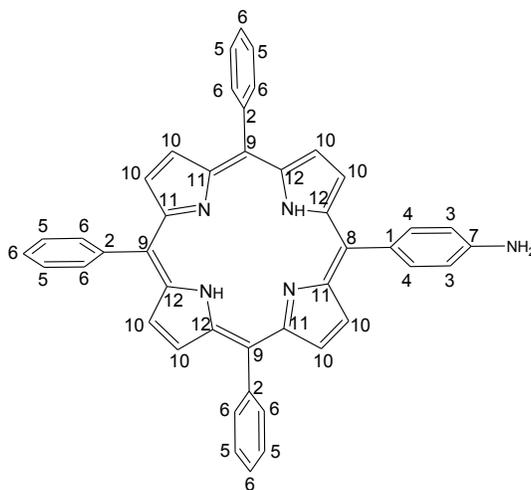


Figura 4.4. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de TPPNH<sub>2</sub>.



**Figura 4.5.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN con expansión en zona aromática de  $\text{TPPNH}_2$ .

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Esquema 4.4)  $\delta$ : -2.76 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{P}}$ ), 4.04 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ), 7.07 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{6}}$ ), 7.80-7.72 (m, 9H,  $\text{H}^{\text{7}}$ ), 8.00 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{5}}$ ), 8.21 (dd,  $J_1=6.2$  Hz,  $J_2=1.8$  Hz, 6H,  $\text{H}^{\text{4}}$ ), 8.83 (m, 6H,  $\text{H}^{\text{1}}$ ), 8.94 (d,  $J=4.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{2}}$ ) ppm.



**Esquema 4.5.** Estructura de  $\text{TPPNH}_2$  con asignación de carbonos.

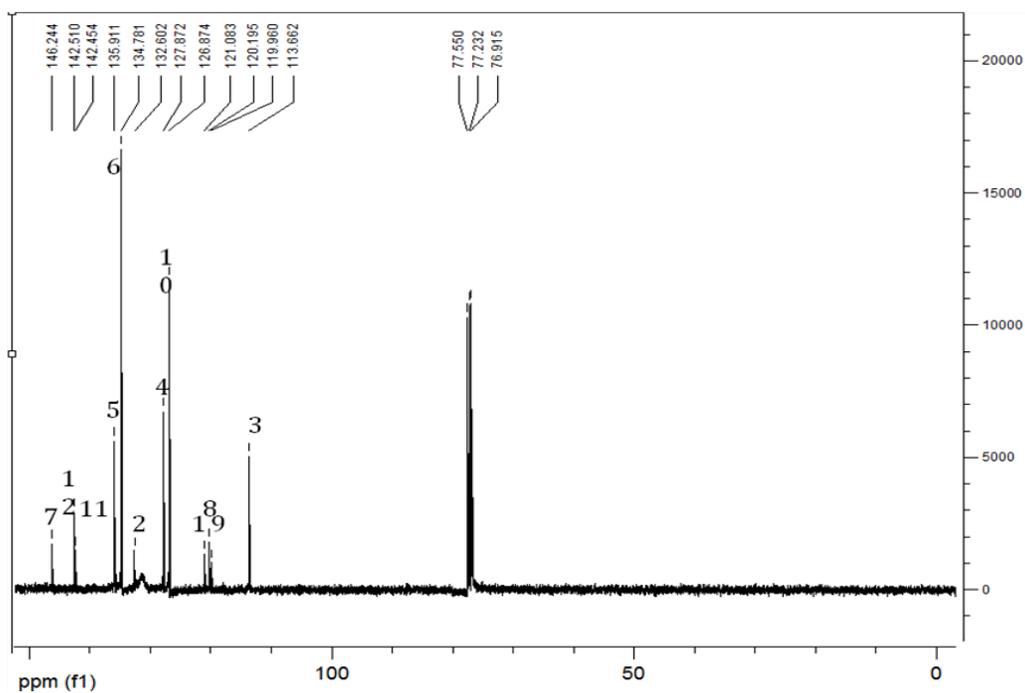


Figura 4.6. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de TPPNH<sub>2</sub>.

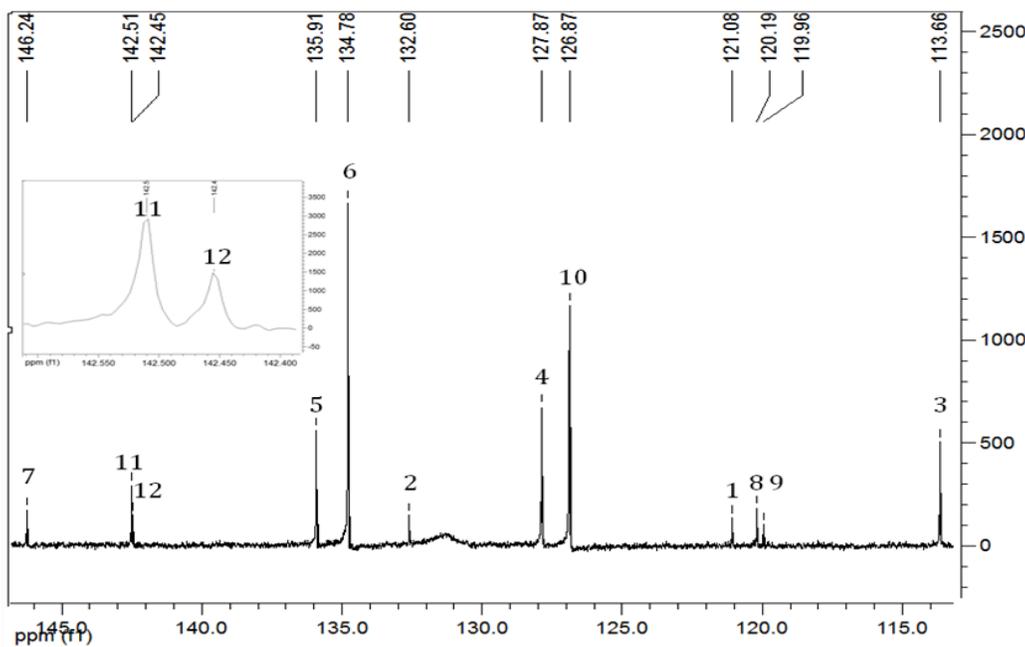
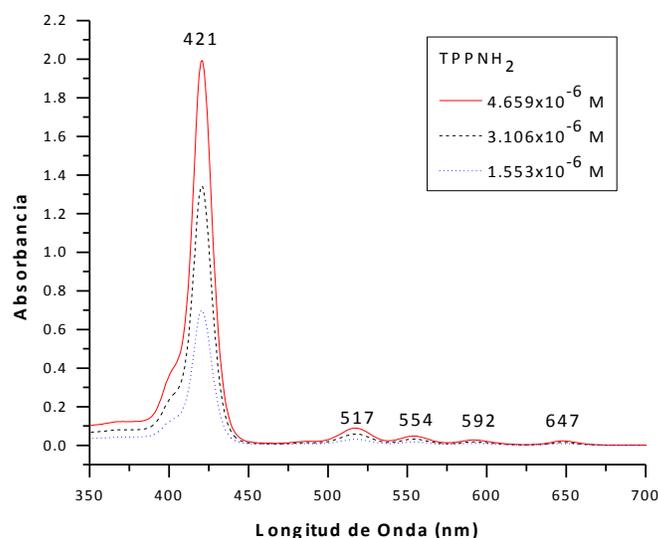


Figura 4.7. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN con expansión en la zona aromática de TPPNH<sub>2</sub>.

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Esquema 4.5)  $\delta$ : 146.2 (1C,  $\text{C}^7$ ), 142.5 (4C,  $\text{C}^{11}$ ), 142.4 (4C,  $\text{C}^{12}$ ), 135.9 (6C,  $\text{C}^5$ ), 134.7 (9C,  $\text{C}^6$ ), 132.6 (3C,  $\text{C}^2$ ), 127.8 (2C,  $\text{C}^4$ ), 126.8 (8C,  $\text{C}^{10}$ ), 121.1 (1C,  $\text{C}^1$ ), 120.1 (1C,  $\text{C}^8$ ), 119.9 (3C,  $\text{C}^9$ ), 113.6 (2C,  $\text{C}^3$ ) ppm.



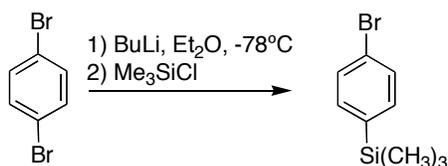
**Figura 4.8.** Espectro de absorción de  $\text{TPPNH}_2$ .

UV-Vis [ $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon$ ),  $1.553 \times 10^{-6}$  M] (Figura 4.8): 421 (449646), 517 (20154), 554 (11075), 592 (6503), 647 (5795) nm. MALDI-TOF: Calculado 629.3,  $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{N}_5$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ , encontrado 630.2.

#### **Síntesis, purificación y caracterización de 4-(trimetilsilil)bromobenceno:**

A una solución de 1,4-dibromobenceno (9.44 g, 40 mmol) en dietiléter se añadió n-BuLi (42 mmol, en hexano) durante 1 hora bajo atmósfera de argón a  $-78$  °C, con agitación constante. El curso de la reacción estuvo monitoreado mediante cromatografía de gases. Se añadió  $\text{ClSiMe}_3$  (5.33 mL, 42 mmol) durante 10 min. La reacción se dejó 2 horas hasta que alcanzó la temperatura ambiente. Se añadió agua para separar la fase orgánica, realizando

lavados con una disolución saturada de NaCl, después se secó con MgSO<sub>4</sub>. Se filtró y concentró, obteniéndose un aceite amarillo que se purificó mediante cromatografía en columna (silica gel, hexano).

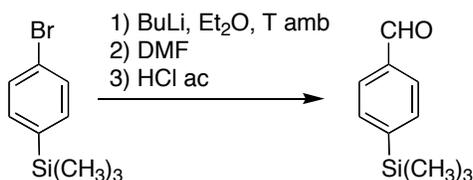


**Esquema 4.6.** Síntesis del 4-(trimetilsilil)bromobenceno, rendimiento 85%.

El espectro de <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.48 (d, J=8.3 Hz, 2H, Ph-H<sub>2</sub>), 7.37 (d, J=8.3 Hz, 2H, Ph-H<sub>3</sub>), 0.26 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

#### Síntesis, purificación y caracterización de 4-trimetilsililbenzaldehído:

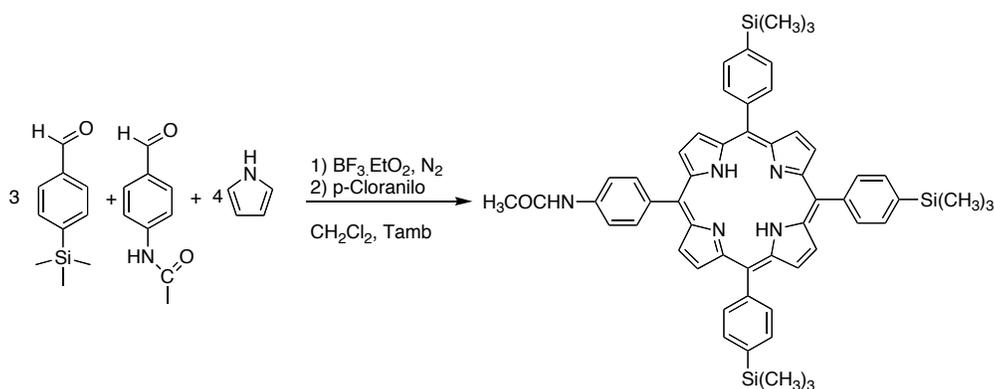
A una solución de 4-(trimetilsilil)bromobenceno (7.98 g, 35 mmol) en dietiléter (50 mL), a una temperatura de 0 °C, bajo Argón y agitación constante, se añadió n-BuLi (30.5 mL, 46 mmol) gota a gota durante 30 min. Posteriormente, se le añadió una solución de DMF (23.6 mL, 42 mmol) en dietiléter (30 mL). La reacción se dejó agitando toda la noche a temperatura ambiente, y después se trató con HCl (10%) hasta pH ácido. Se separó la fase orgánica y la fase acuosa resultante se lavó con dietiléter. Las fases orgánicas se combinaron se lavaron con NaHCO<sub>3</sub> y con una solución saturada de NaCl, después se secó con MgSO<sub>4</sub>, se filtró y concentró. El aceite amarillento obtenido se purificó mediante columna cromatográfica, utilizando como eluyente una mezcla de hexano/acetona (9.5:0.5).



**Esquema 4.7.** Síntesis del 4-trimetilsililbenzaldehído, rendimiento 44%.

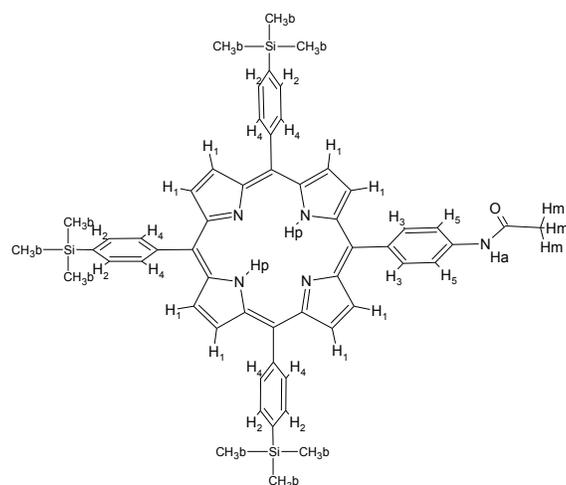
### Síntesis, purificación y caracterización de 5-(4-acetamidofenil)10,15,20-tris(4-trimetilsilil)fenilporfirina ((TMS)<sub>3</sub>TPPNHAc):

La porfirina (TMS)<sub>3</sub>TPPNHAc se obtuvo de acuerdo al método de Lindsey<sup>10</sup> descrito previamente para la TPPNHAc (página 39). Las cantidades implicadas en los reactivos fueron: 1.2 L de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 6.04 g (33,9 mmol) de 4-trimetilsililbenzaldehído, 1.89 g (11,6 mmol) de 4-acetamidobenzaldehído, 3.09 g (46.2 mmol) de pirrol, 0.45 mL de etearato de trifluoruro de boro 2.5 M y 2.3 g (9.35 mmol) de p-cloranilo. Para la síntesis de la (TMS)<sub>3</sub>TPPNHAc fue necesario obtener el precursor 4-trimetilsililbenzaldehído que se preparó a partir del 1,4-dibromobenceno, disponible comercialmente, mediante procedimientos conocidos (Esquemas 4.6 y 4.7).



Esquema 4.8. Síntesis de (TMS)<sub>3</sub>TPPNHAc, rendimiento 15%.

La molécula (TMS)<sub>3</sub>TPPNHAc fue caracterizada por resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H-RMN), espectroscopía UV-Vis y espectrometría de masas. Los resultados de la caracterización se presentan a continuación. La estructura (TMS)<sub>3</sub>TPPNHAc mostrada en el Esquema 4.9, corresponde a la asignación de protones para espectro de <sup>1</sup>H-RMN presentado en la Figura 4.9.



Esquema 4.9. Estructura de (TMS)<sub>3</sub>TPPNHAc con asignación de protones.

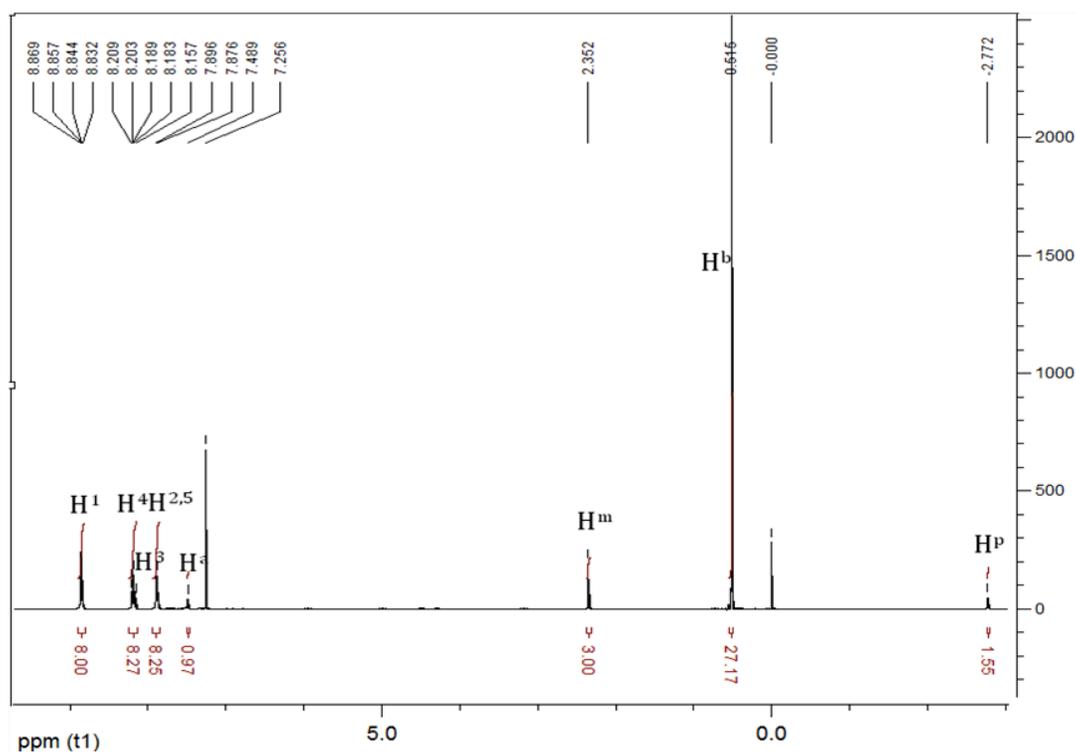
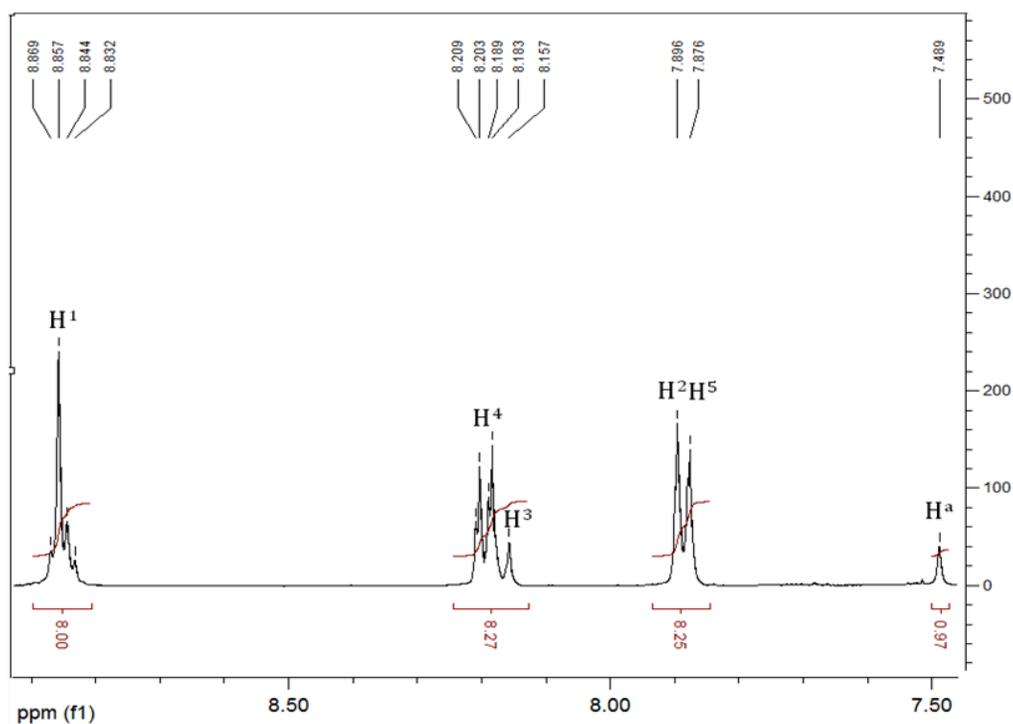
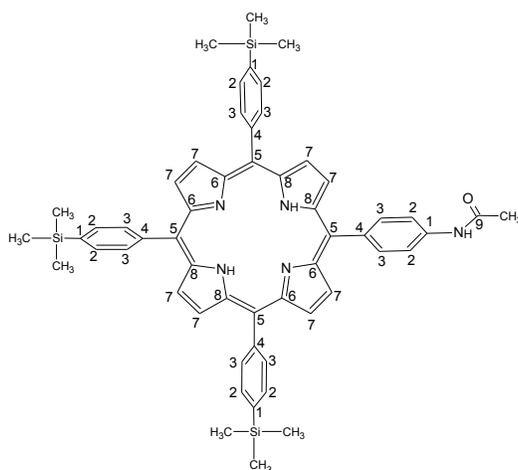


Figura 4.9. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de (TMS)<sub>3</sub>TPPNHAc.



**Figura 4.10.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN con expansión en la zona aromática de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNHAc}$ .

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Esquema 4.9)  $\delta$ : -2.77 (s, 2H,  $\text{H}^p$ ), 0.51 (s, 27H,  $\text{H}^b$ ), 2.35 (s, 3H,  $\text{H}^m$ ), 7.49 (s, 1H,  $\text{H}^a$ ), 7.87 (d, 6H,  $\text{H}^2$ ), 7.89 (d, 2H,  $\text{H}^5$ ), 8.17 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^3$ ), 8.20 (dd,  $J_1=8.0$  Hz,  $J_2=2.4$  Hz, 6H,  $\text{H}^4$ ), 8.87-8.83 (m, 8H,  $\text{H}^1$ ) ppm.



**Esquema 4.10.** Estructura de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNHAc}$  con asignación de carbonos.

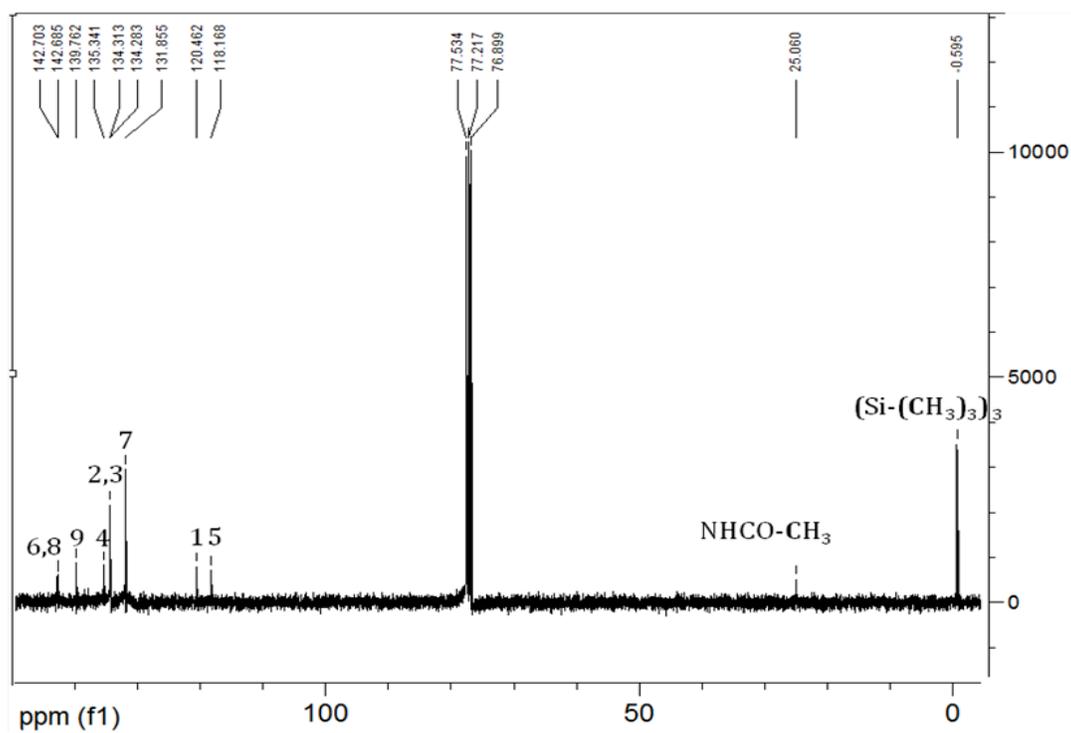


Figura 4.11. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNHAc}$ .

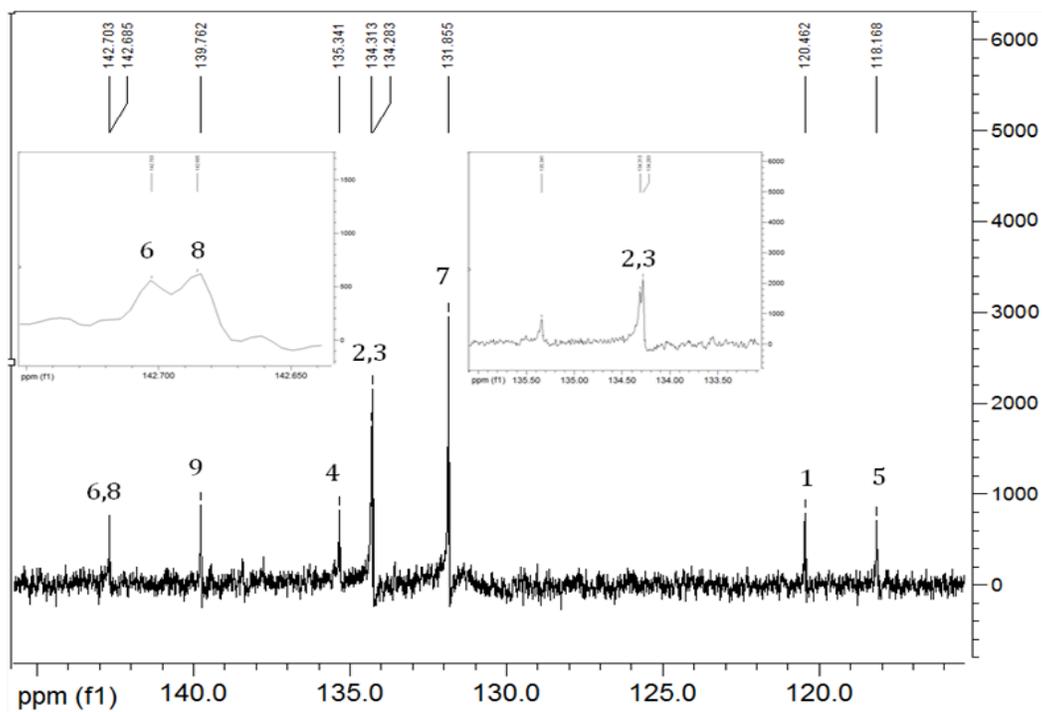


Figura 4.12. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN con expansión en la zona aromática de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNHAc}$ .

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Esquema 4.10)  $\delta$ : 142.7 (4C,  $\text{C}^6$ ), 142.6 (4C,  $\text{C}^8$ ), 139.7 (1C,  $\text{C}^9$ ), 135.3 (4C,  $\text{C}^4$ ), 134.3 (8C,  $\text{C}^2$ ), 134.2 (8C,  $\text{C}^3$ ), 131.8 (8C,  $\text{C}^7$ ), 120.4 (1C,  $\text{C}^1$ ), 120.1 (4C,  $\text{C}^1$ ), 118.1 (4C,  $\text{C}^5$ ), 25.0 (1C,  $\text{NHCOCH}_3$ ), -0.59 (9C,  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ) ppm.

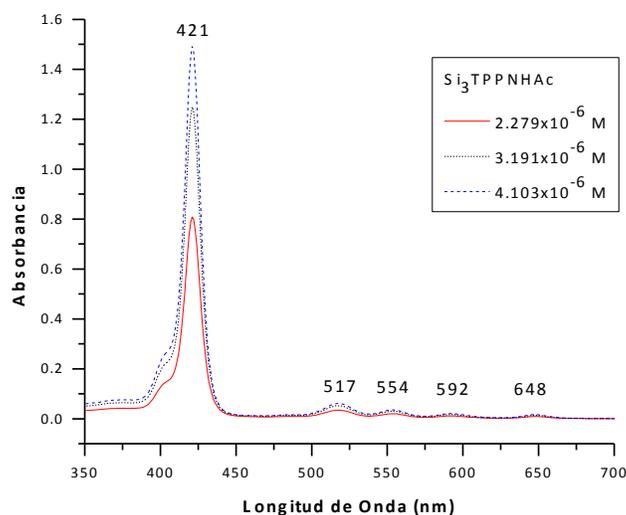


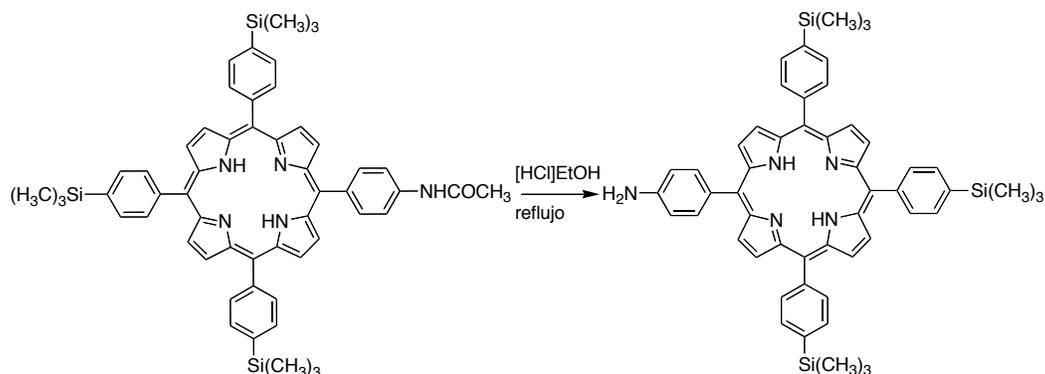
Figura 4.13. Espectro de absorción de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNHAc}$ .

UV-Vis [ $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon$ ),  $2.279 \times 10^{-6}$  M] (Figura 4.13): 421 (354761), 517 (15182), 554 (8820), 592 (7415), 648 (4081) nm. MALDI-TOF: Calculado 887.4,  $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{OSi}_3$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ , encontrado 888.3.

#### Obtención de 5-(4-acetamidofenil)10,15,20-tris(4-trimetilsilil)fenilporfirina [ $(\text{TMS})_3\text{TPPNH}_2$ ]:

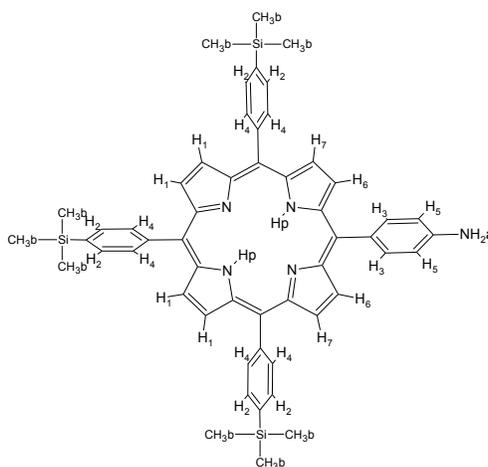
Se llevó a cabo una reacción de hidrólisis de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNHAc}$ .<sup>73</sup> En un matraz de 500 mL, equipado con agitador magnético y refrigerante Dimroth, se colocaron 190 mL de etanol previamente destilado. Se agregaron 0.53 g (0.60 mmol) de porfirina  $(\text{TMS})_3\text{TPPNHAc}$ , 130 mL de ácido clorhídrico concentrado. Esta disolución se calentó a reflujo con agitación, durante 4 horas. La mezcla de reacción se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se

lavó tres veces con una solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$ . La fase orgánica se separó y se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, posteriormente se evaporó el disolvente. El sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna de silica gel, utilizando como eluyente una mezcla de  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$  (97:3).



**Esquema 4.11.** Reacción de hidrólisis para obtener  $(\text{TMS})_3\text{TPPNH}_2$ , rendimiento 98%.

La molécula  $(\text{TMS})_3\text{TPPNH}_2$  fue caracterizada por resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN), espectroscopía UV-Vis y espectrometría de masas. Los resultados de la caracterización se presentan a continuación. El Esquema 4.12 corresponde a la estructura de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNH}_2$  con asignación de protones para espectro de  $^1\text{H}$ -RMN presentado en la Figura 4.14.



**Esquema 4.12.** Estructura de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNH}_2$  con asignación de protones.

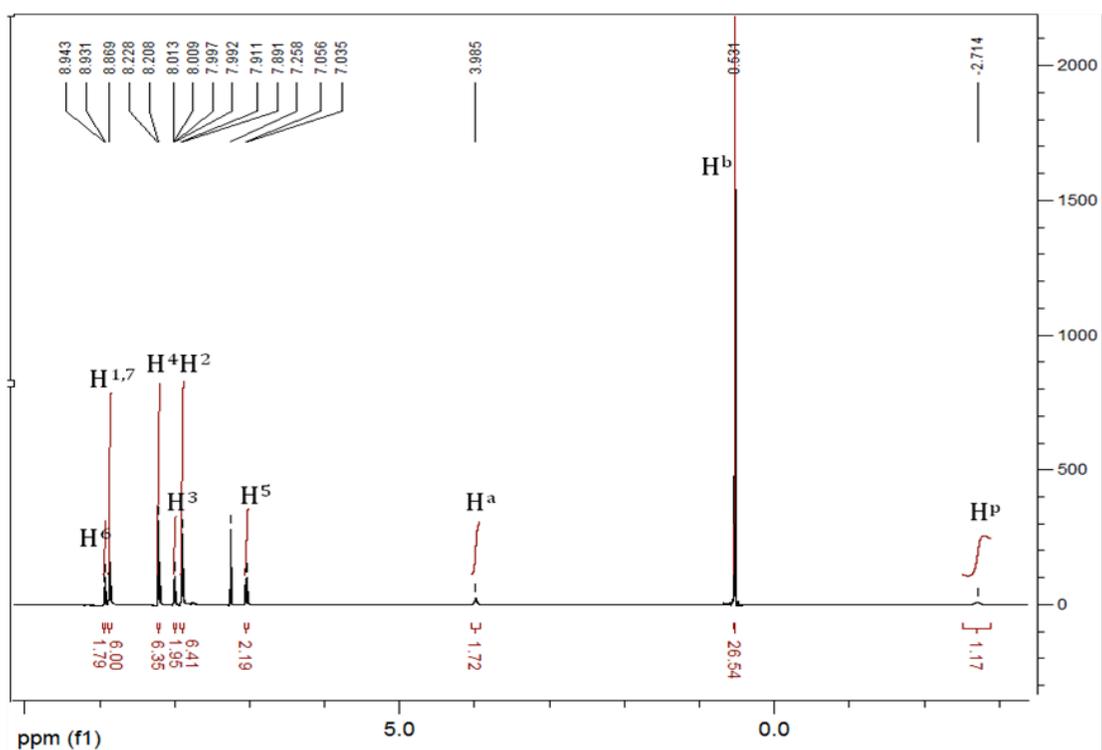


Figura 4.14. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNH}_2$ .

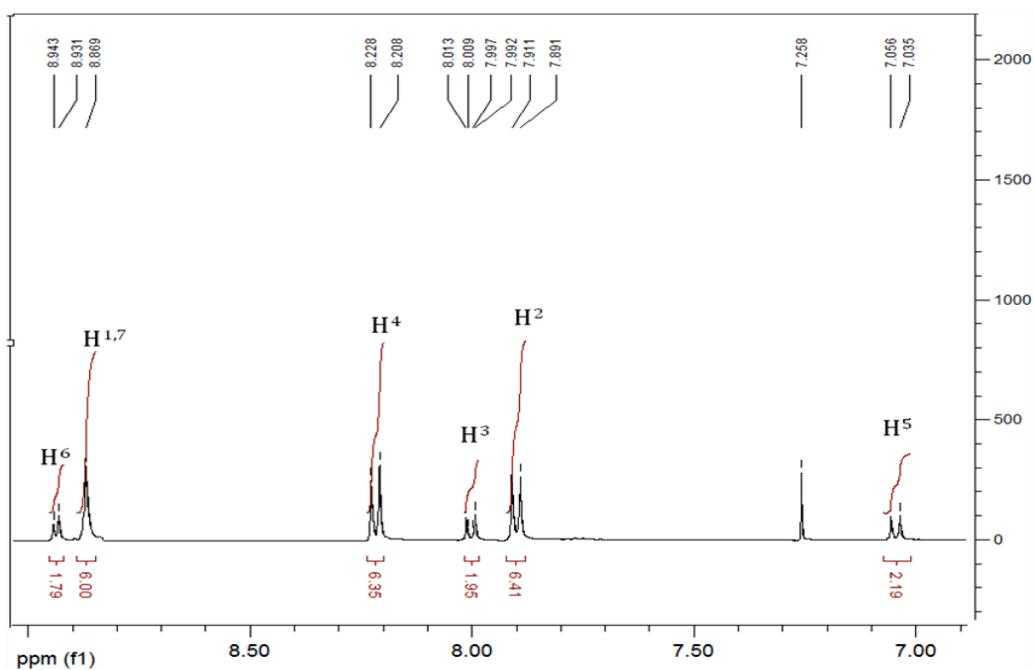
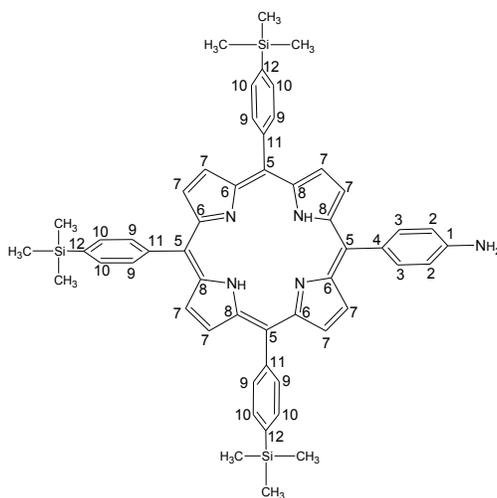


Figura 4.15. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN con expansión en la zona aromática de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNH}_2$ .

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Esquema 4.12)  $\delta$ : -2.71 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{p}}$ ), 0.53 (s, 27H,  $\text{H}^{\text{b}}$ ), 3.98 (s, 1H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ), 7.05 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{5}}$ ), 7.90 (d,  $J=8.0$  Hz, 6H,  $\text{H}^{\text{2}}$ ), 8.00 (dd,  $J_1=6.8$  Hz,  $J_2=1.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{3}}$ ), 8.22 (d,  $J=8.0$  Hz, 6H,  $\text{H}^{\text{4}}$ ), 8.84 (s, 4H,  $\text{H}^{\text{1}}$ ), 8.85 (d,  $J=4.0$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{7}}$ ), 8.92 (d,  $J=4.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{6}}$ ) ppm.



Esquema 4.13. Estructura de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNH}_2$  con asignación de carbonos.

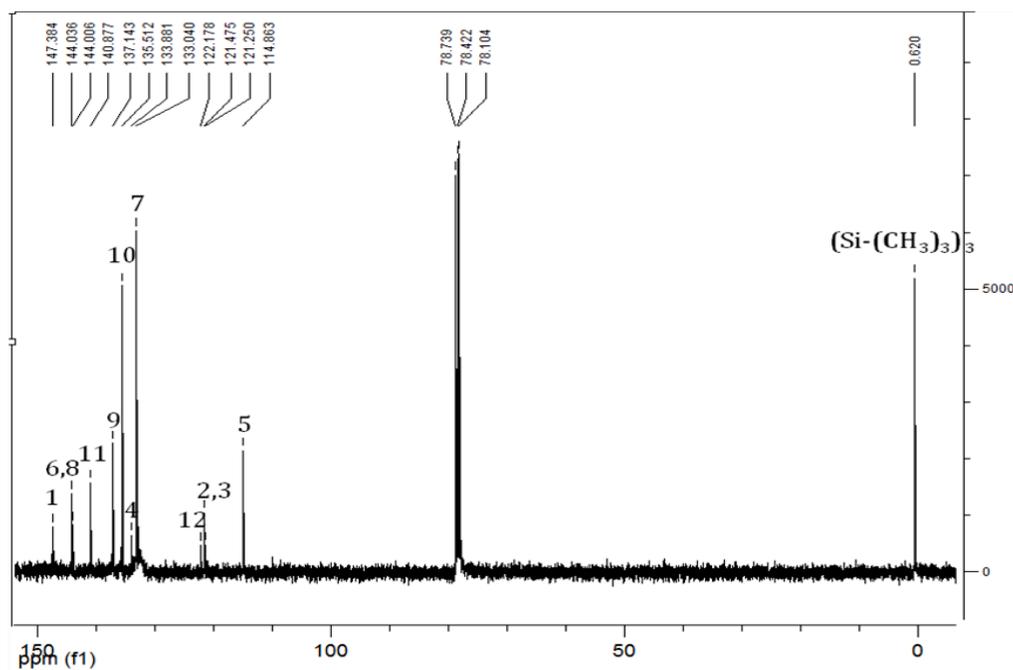


Figura 4.16. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNH}_2$ .

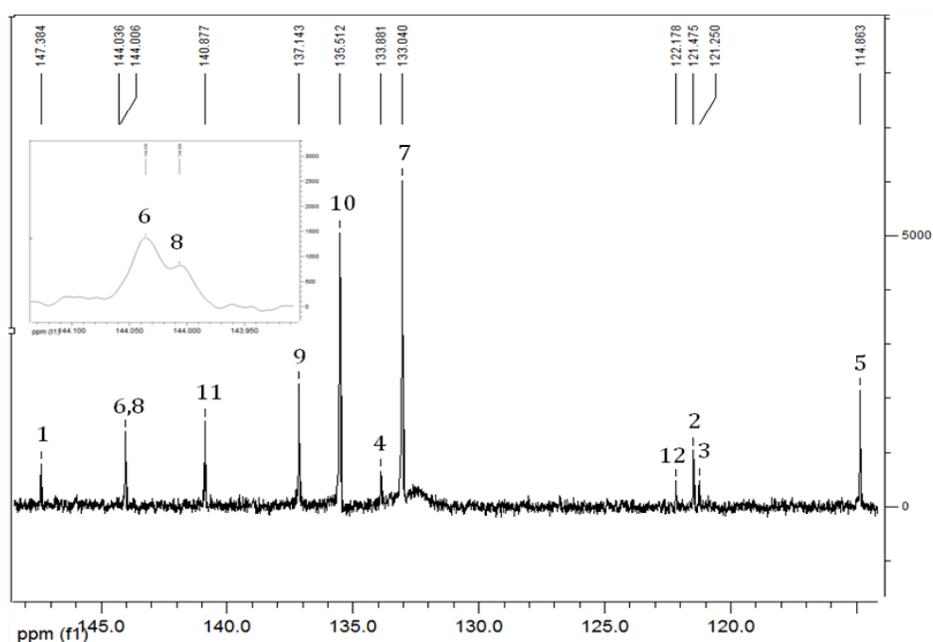


Figura 4.17. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN con expansión en la zona aromática de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNH}_2$ .

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Esquema 4.13)  $\delta$ : 147.3 (1C,  $\text{C}^1$ ), 144.1 (4C,  $\text{C}^6$ ), 144.0 (1C,  $\text{C}^8$ ), 140.8 (3C,  $\text{C}^{11}$ ), 137.1 (6C,  $\text{C}^9$ ), 135.5 (6C,  $\text{C}^{10}$ ), 133.8 (1C,  $\text{C}^4$ ), 133.0 (8C,  $\text{C}^7$ ), 122.1 (3C,  $\text{C}^{12}$ ), 121.4 (2C,  $\text{C}^2$ ), 121.2 (2C,  $\text{C}^3$ ), 114.8 (4C,  $\text{C}^5$ ), 0.62 (9C,  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ ) ppm.

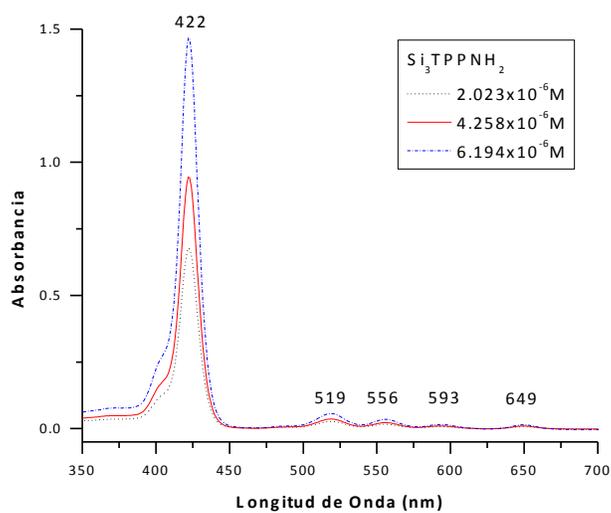
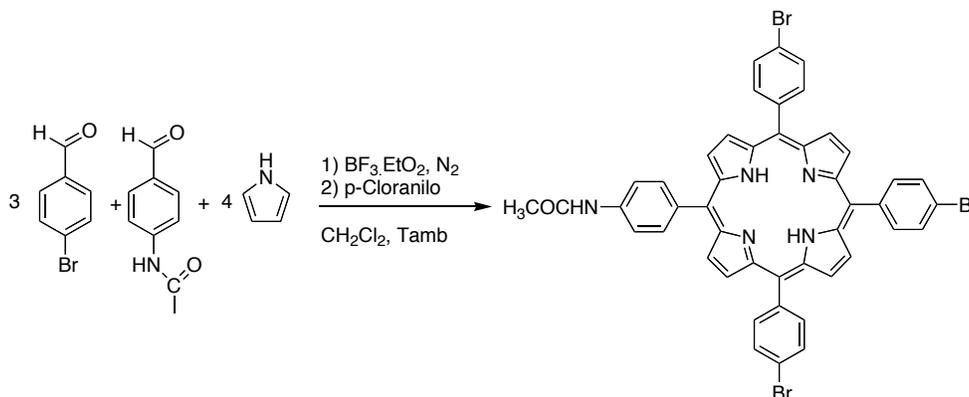


Figura 4.18. Espectro de absorción de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNH}_2$ .

UV-Vis [ $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon$ ),  $2.023 \times 10^{-6} \text{M}$ ] (Figura 4.18): 422 (385241), 516 (15052), 551 (9306), 590 (4309), 647 (4149) nm. MALDI-TOF: Calculado 845.4,  $\text{C}_{53}\text{H}_{55}\text{N}_5\text{Si}_3$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ , encontrado 847.4

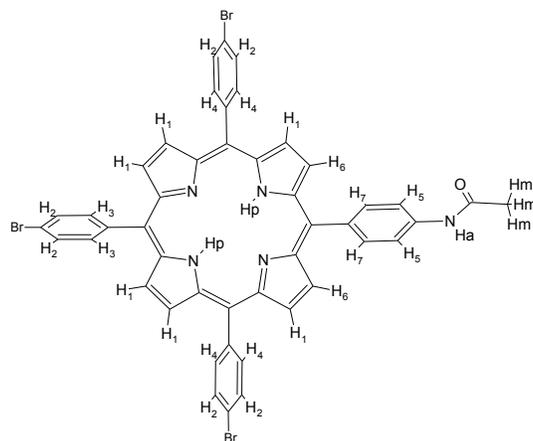
### Síntesis, purificación y caracterización 5-(4-acetamidofenil)10,15,20-tris(4-tribromo)fenilporfirina ( $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$ ):

La porfirina  $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$  se obtuvo de acuerdo al método de Lindsey<sup>10</sup> descrito previamente para la  $\text{TPPNHAc}$  (página 39). Las cantidades implicadas en los reactivos fueron: 1.2 L de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 6.27 g (33,9 mmol) de 4-bromobenzaldehído, 1.89 g (11,6 mmol) de 4-acetamidobenzaldehído, 3.09 g (46.2 mmol) de pirrol, 0.45 mL de etearato de trifluoruro de boro 2.5 M y 2.3 g (9.35 mmol) de p-cloranilo.



Esquema 4.14. Síntesis de  $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$ , rendimiento 14%.

La molécula  $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$  fue caracterizada por resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN) y espectroscopía de absorción. Los resultados de la caracterización se muestran a continuación. El Esquema 4.15 corresponde a la estructura de  $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$  con asignación de protones para espectro de  $^1\text{H}$ -RMN presentado en la Figura 4.19.



Esquema 4.15. Estructura de  $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$  con asignación de protones.

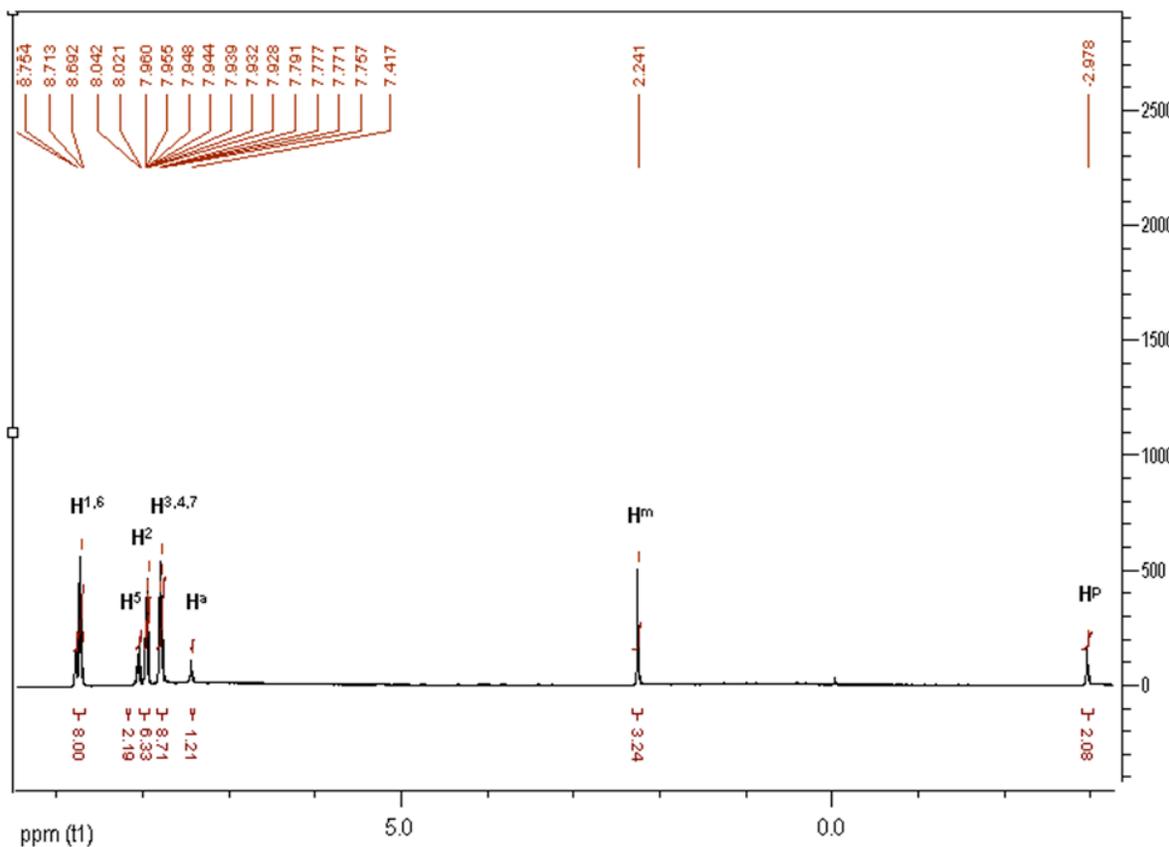


Figura 4.19. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$ .

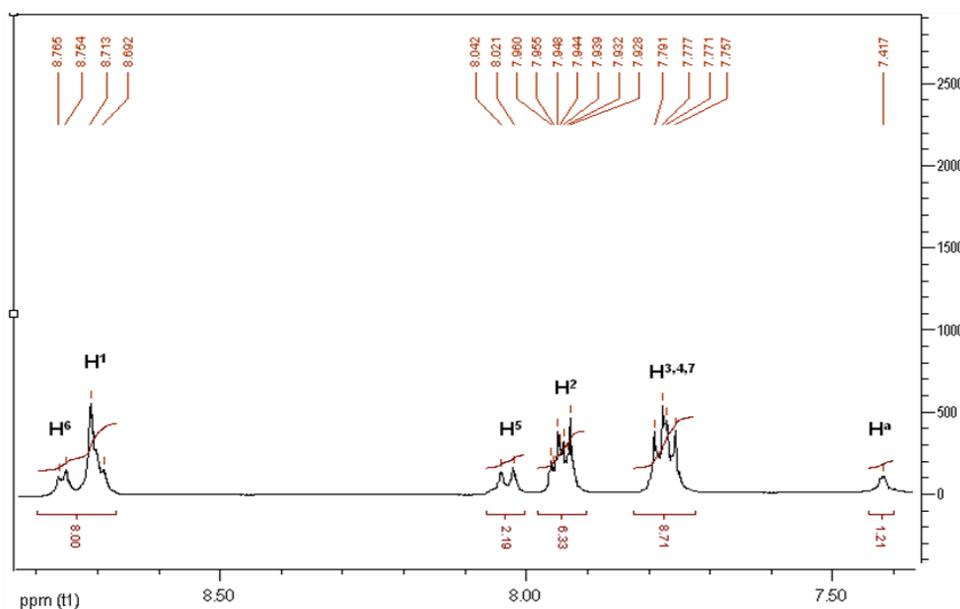


Figura 4.20. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN con expansión en la zona aromática de  $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$ .

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Esquema 4.15)  $\delta$ : -2.98 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{p}}$ ), 2.24 (s, 3H,  $\text{H}^{\text{m}}$ ), 7.42 (s, 1H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ), 7.77 (d,  $J=2.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^7$ ), 7.75 (d,  $J=1.6$  Hz, 4H,  $\text{H}^4$ ), 7.78 (d,  $J=1.6$  Hz, 2H,  $\text{H}^3$ ), 7.94 (m, 6H,  $\text{H}^2$ ), 8.03 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^5$ ), 8.70 (m, 6H,  $\text{H}^6$ ), 8.76 (d,  $J=4.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^1$ ) ppm.

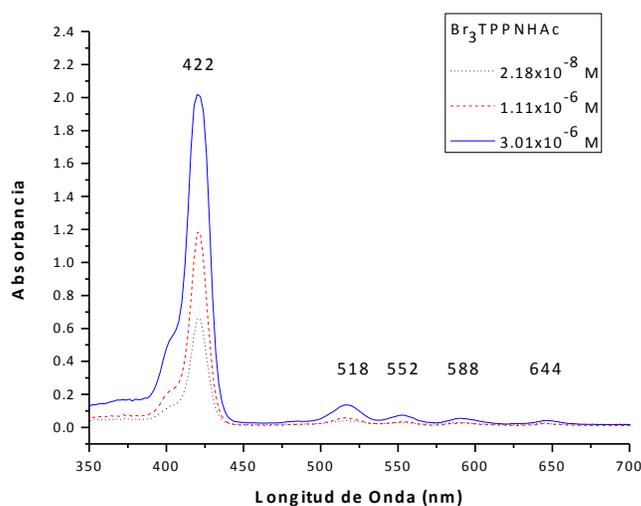
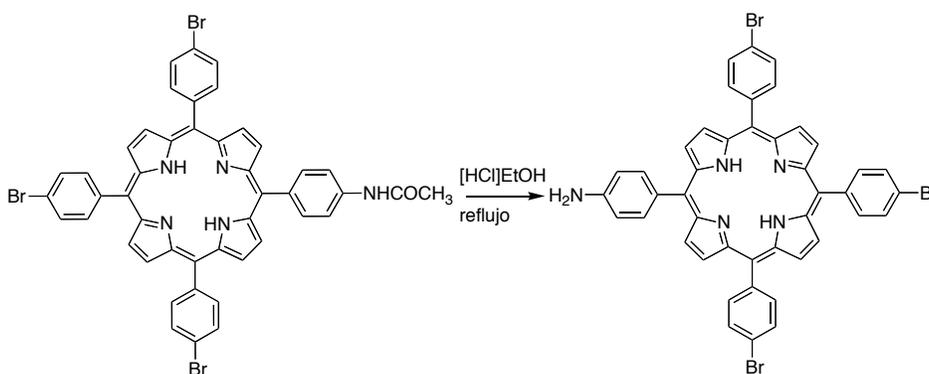


Figura 4.21. Espectro de absorción de  $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$ .

UV-Vis [ $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon$ ),  $2.18 \times 10^{-8}$  M] (Figura 4.21): 422 (469535), 518 (31627), 552 (17209), 588 (12558), 644 (9767) nm.

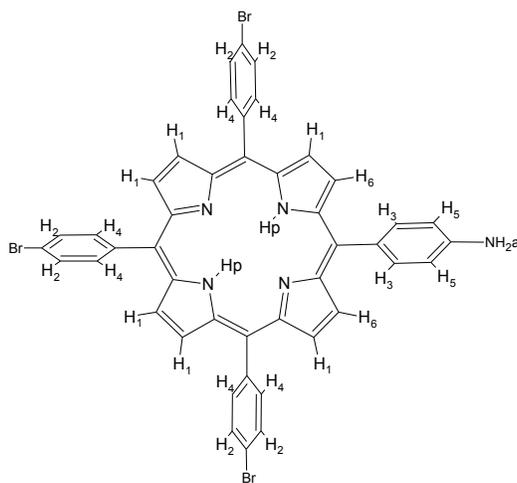
**Obtención de 5-(4-acetamidofenil)10,15,20-tris(4-tribromo)fenilporfirina ( $\text{Br}_3\text{TPPNH}_2$ ):**

Se llevó a cabo una reacción de hidrólisis de  $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$ .<sup>73</sup> En un matraz de 500 mL, equipado con agitador magnético y refrigerante Dimroth, se colocaron 190 mL de etanol previamente destilado. Se agregaron 0.55 g (0.60 mmol) de porfirina  $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$ , 130 mL de ácido clorhídrico concentrado. Esta disolución se calentó a reflujo con agitación, durante 4 horas. La mezcla de reacción se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se lavó tres veces con una solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$ . La fase orgánica se separó y se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, posteriormente se evaporó el disolvente. El sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna de silica gel, utilizando como eluyente una mezcla de  $\text{CHCl}_3$ :MeOH (97:3).



**Esquema 4.16.** Reacción de hidrólisis para obtener  $\text{Br}_3\text{TPPNH}_2$ , rendimiento 95%.

La molécula  $\text{Br}_3\text{TPPNH}_2$  fue caracterizada por resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN) y espectroscopía UV-Vis. Los resultados de la caracterización se presentan a continuación. El Esquema 4.17 corresponde a la estructura de  $\text{Br}_3\text{TPPNH}_2$  con asignación de protones para espectro de  $^1\text{H}$ -RMN presentado en la Figura 4.22.



Esquema 4.17. Estructura de  $\text{Br}_3\text{TPPNH}_2$  con asignación de protones.

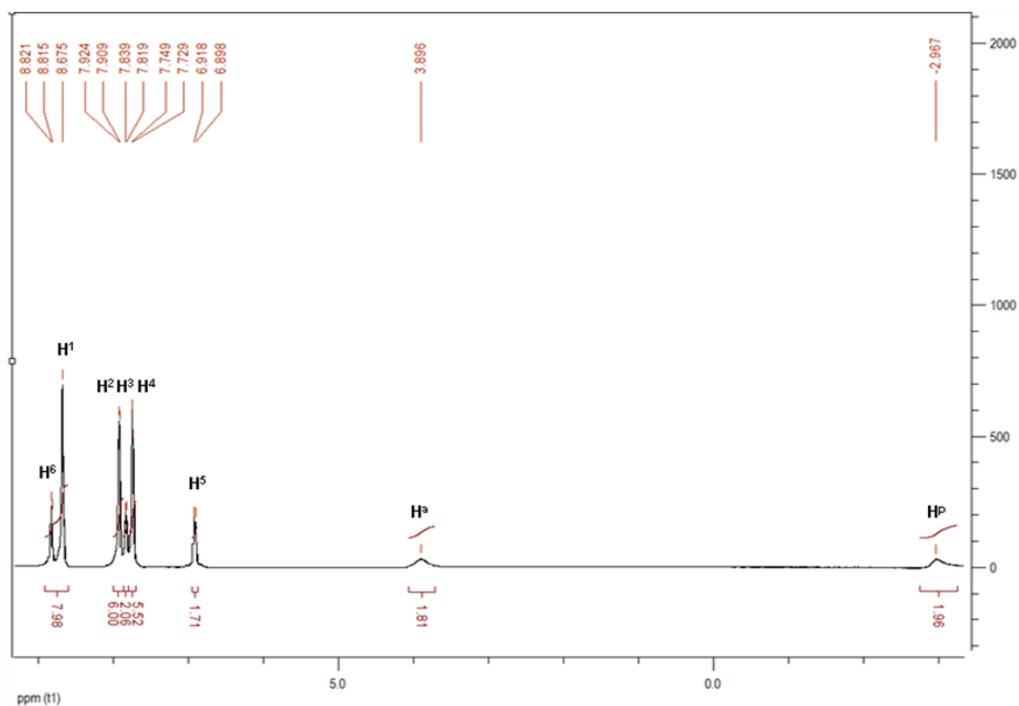


Figura 4.22. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $\text{Br}_3\text{TPPNH}_2$ .

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Esquema 4.17)  $\delta$ : -2.95 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{p}}$ ), 3.89 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ), 6.90 (d,  $J=6.0$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{s}}$ ), 7.73 (d,  $J=8.0$  Hz, 6H,  $\text{H}^{\text{4}}$ ), 7.82 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{3}}$ ), 7.91 (d,  $J=6.0$  Hz, 6H,  $\text{H}^{\text{2}}$ ), 8.67 (s, 6H,  $\text{H}^{\text{1}}$ ), 8.81 (d,  $J=2.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{6}}$ ) ppm.

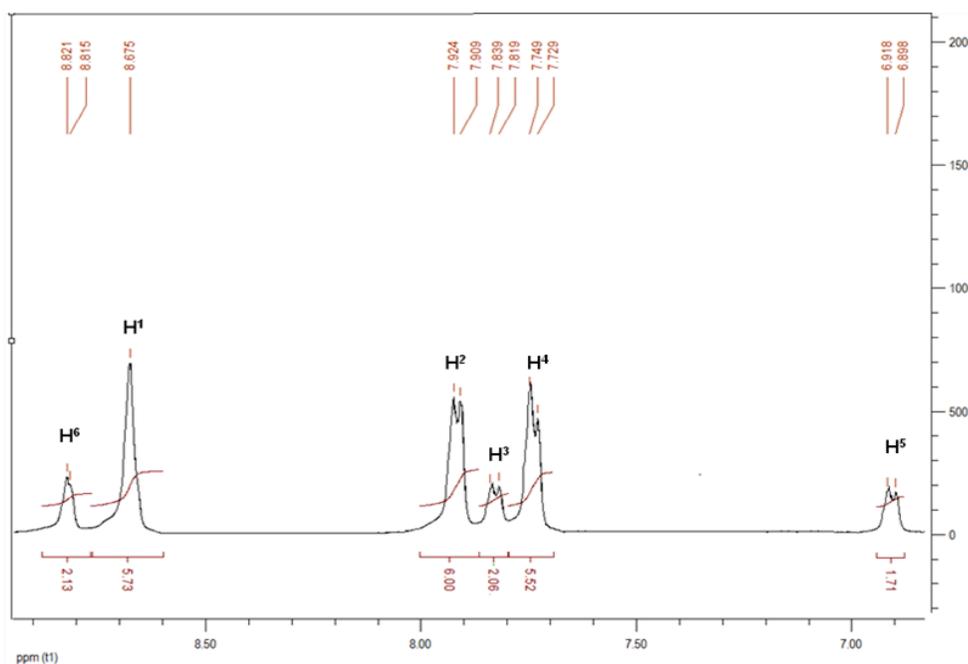


Figura 4.23. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN con expansión en la zona aromática de  $\text{Br}_3\text{TPPNH}_2$ .

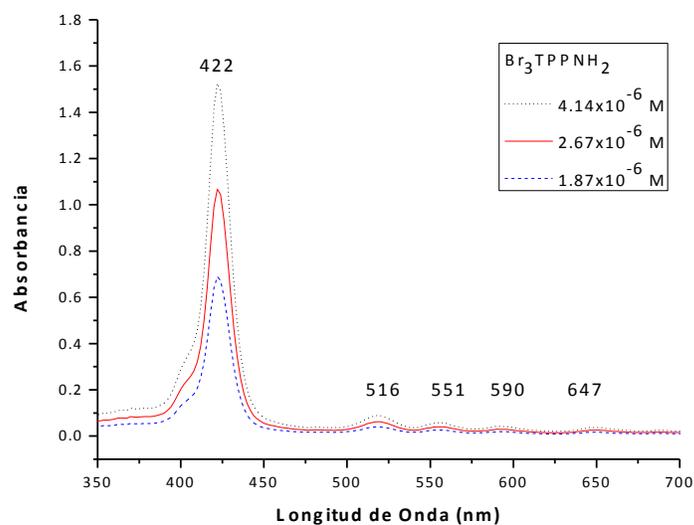


Figura 4.24. Espectro de absorción de  $\text{Br}_3\text{TPPNH}_2$ .

UV-Vis [ $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon$ ),  $2.668 \times 10^{-6} \text{M}$ ] (Figura 4.24): 422 (478864), 516 (30174), 551 (19475), 590 (14093), 647 (12658) nm.

### Preparación del Dióxido de Manganeso ( $\text{MnO}_2$ ):

En un matraz de 1 L, se adicionaron 250 mL de agua, 4.5 g (16.5 mmol) de  $\text{MnSO}_4$  y 2.75 g (27.2 mmol) de  $\text{KNO}_3$ . La mezcla se calentó a ebullición con agitación vigorosa. Posteriormente, se adicionaron 180 mL de una solución de  $\text{KMnO}_4$  al 2%. Se realizaron lavados con porciones de 500 mL de agua, hasta que la reacción para sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) indicó negativo. La mezcla fue filtrada utilizando vacío; el residuo obtenido  $\text{MnO}_2$  (pasta) se dejó por 1 día en la estufa a 60 °C. El producto se obtuvo como un polvo color marrón.

El producto obtenido fue analizado mediante la técnica de Difracción de Rayos X, sus espectro se muestra a continuación, Figura 4.25.

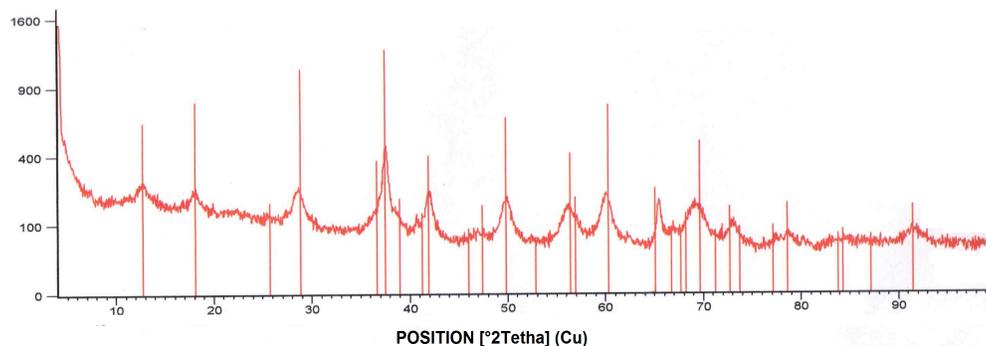


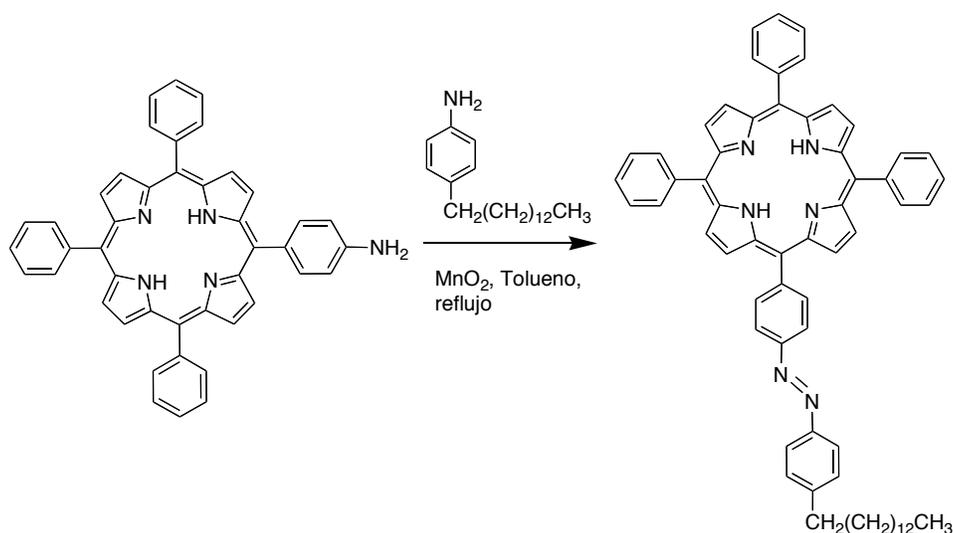
Figura 4.25. Difractograma de  $\text{MnO}_2$ .

Los picos marcados (líneas) en el espectro, fueron comparados con un patrón de  $\text{MnO}_2$  cristalino, se aprecian picos anchos debido a que la muestra analizada un polimorfo.

### Síntesis, purificación y caracterización 5-(4-(*p*-tetradecil)azobenceno)10,15,20-trisfenilporfirina ( $\text{TPPN}_2\text{PhR}_{14}$ ):

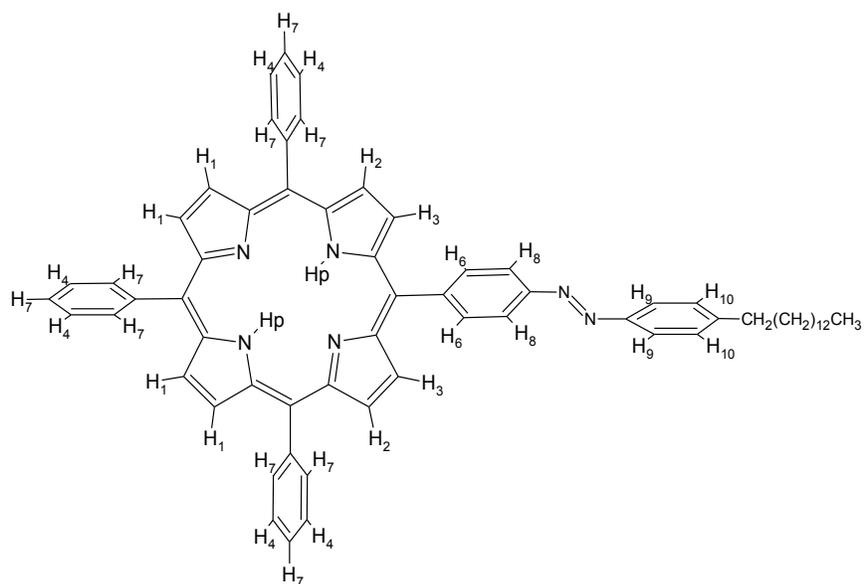
En un matraz de 250 mL, equipado con agitador magnético, trampa de DeanStark y refrigerante Dimroth, se suspendieron 200 mg (0.32 mmol) de  $\text{TPPNH}_2$ , 278 mg (0.96

mmol) de 4-tetradecilanilina, 1.4 g (16 mmol) de  $\text{MnO}_2$  en 160 mL de tolueno. La mezcla se calentó a reflujo por 2 días con adiciones graduales de  $\text{MnO}_2$  (este reactivo fue generado *in situ* por oxidación de una solución acuosa de  $\text{MnSO}_4$  con  $\text{KMnO}_4$ ). La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se filtró sobre celita y se lavó tres veces con 50 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solución se secó con  $\text{MgSO}_4$  anhidro y el solvente se evaporó. El sólido remanente se hizo pasar por una columna de cromatografía en silica gel (20 x 5 cm) utilizando como eluyente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , así se obtuvo la separación del compuesto **TPPN<sub>2</sub>PhR<sub>14</sub>**.



**Esquema 4.18.** Reacción de hetero-acoplamiento entre TPPNH<sub>2</sub> y 4-tetradecilanilina, rendimiento 56%.

La molécula **TPPN<sub>2</sub>PhR<sub>14</sub>** fue caracterizada por resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H-RMN) y espectrometría masas. Los resultados de la caracterización se muestran a continuación. El Esquema 4.19 corresponde a la estructura de **TPPN<sub>2</sub>PhR<sub>14</sub>** con asignación de protones para el espectro de <sup>1</sup>H-RMN presentado en la Figura 4.26.



Esquema 4.19. Estructura de TPPN<sub>2</sub>PhR<sub>14</sub>.

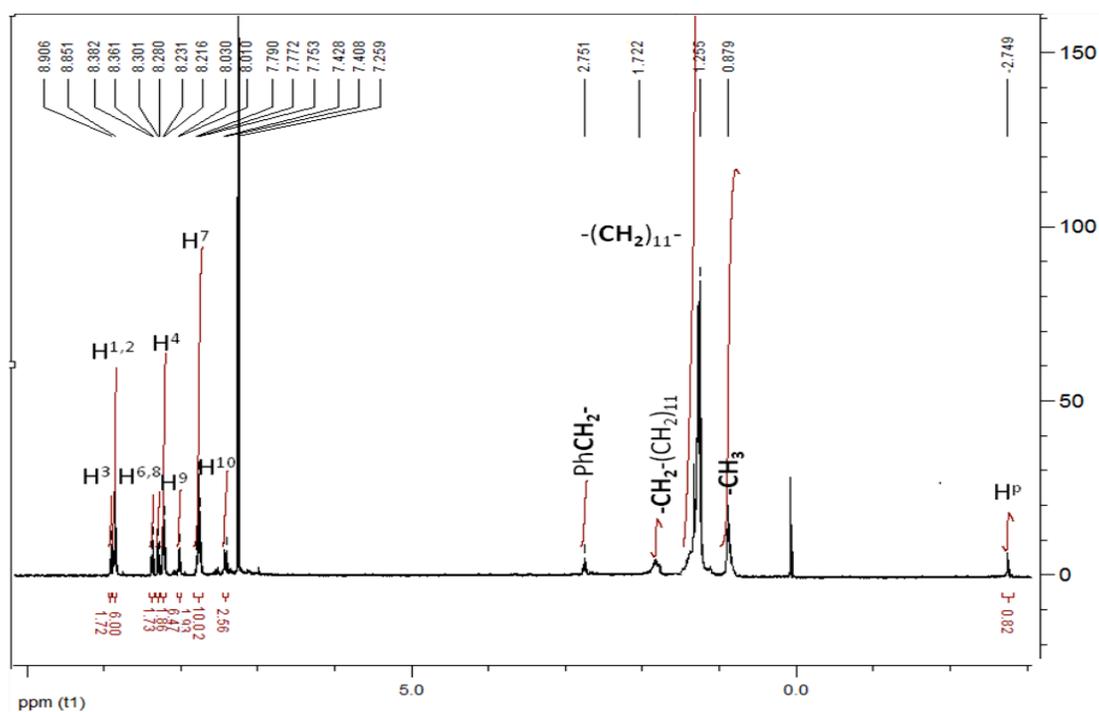
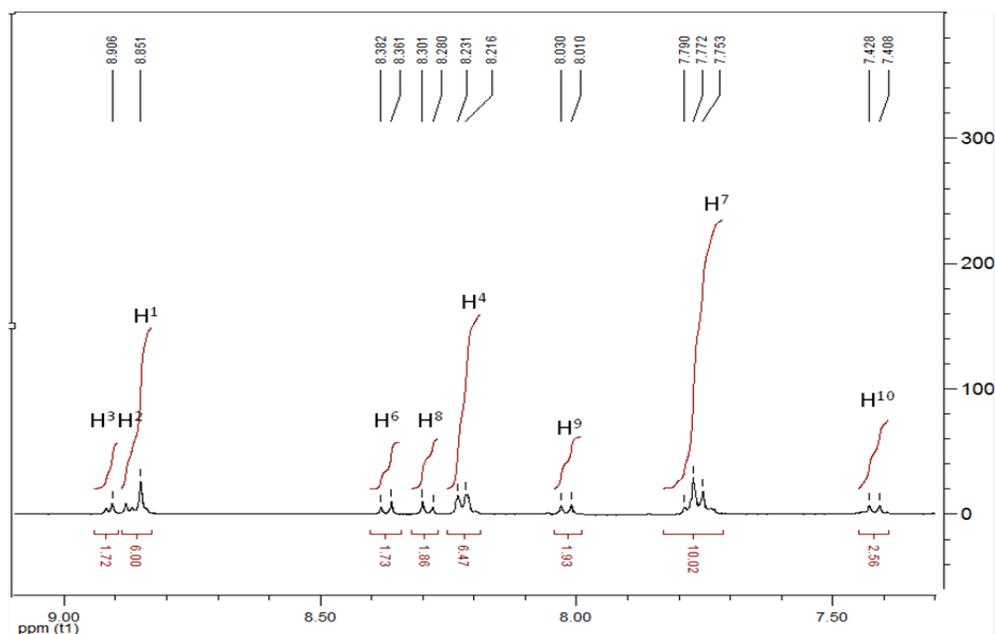
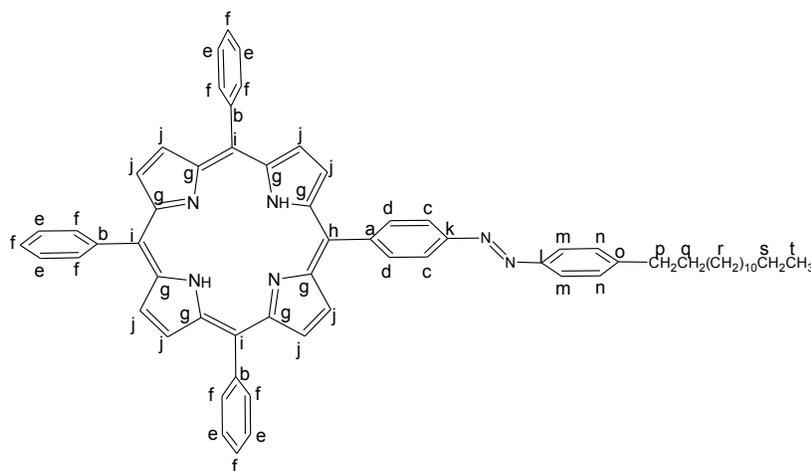


Figura 4.26. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de TPPN<sub>2</sub>PhR<sub>14</sub>.



**Figura 4.27.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN con expansión en la zona aromática de  $\text{TPPN}_2\text{PhR}_{14}$ .

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Esquema 4.19)  $\delta$ : -2.75 (s, 2H,  $\text{H}^p$ ), 0.88 (t,  $J_1=4.8$  Hz,  $J_2=4.8$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.25 (m, 22H,  $-(\text{CH}_2)_{11}$ ), 1.72 (q,  $J=6.8$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{11}$ ), 2.75 (t,  $J=8.0$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 7.42 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H,  $\text{H}^{10}$ ), 7.79-7.73 (m, 10H,  $\text{H}^7$ ), 8.02 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H,  $\text{H}^9$ ), 8.22 (dd,  $J_1=4.4$  Hz,  $J_2=1.6$  Hz, 6H,  $\text{H}^4$ ), 8.29 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^8$ ), 8.37 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^6$ ), 8.84 (s, 4H,  $\text{H}^1$ ), 8.85 (d,  $J=4.0$  Hz, 2H,  $\text{H}^7$ ), 8.92 (d,  $J=4.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^6$ ), 8.85 (s, 4H,  $\text{H}^1$ ), 8.87 (d,  $J=4.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^2$ ), 8.91 (d,  $J=4.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^3$ ) ppm.



**Esquema 4.20.** Estructura de  $\text{TPPN}_2\text{PhR}_{14}$ .

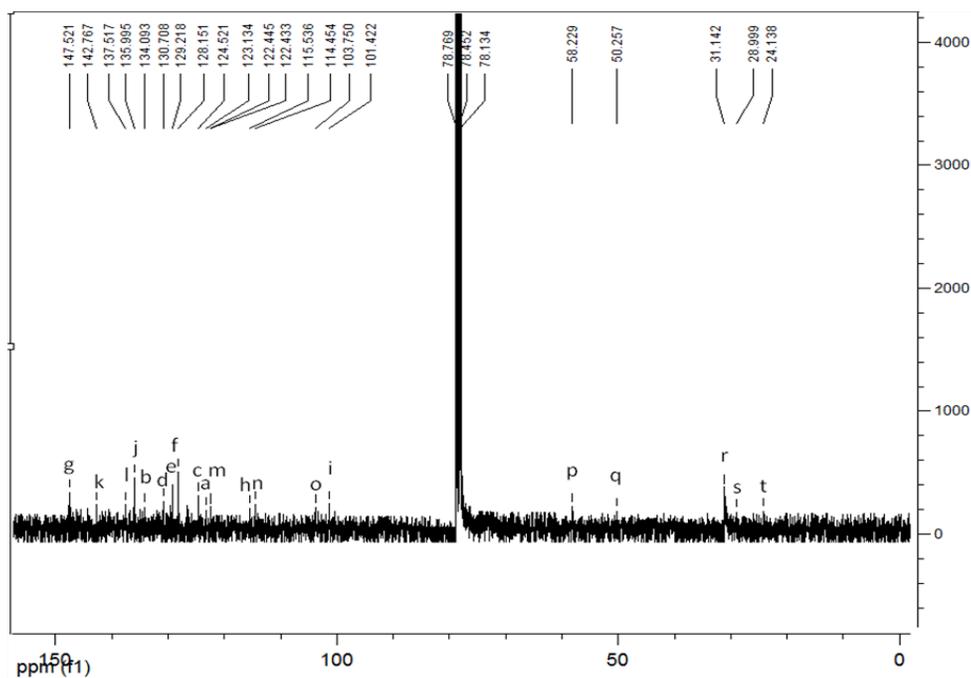


Figura 4.28. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de  $\text{TPPN}_2\text{PhR}_{14}$ .

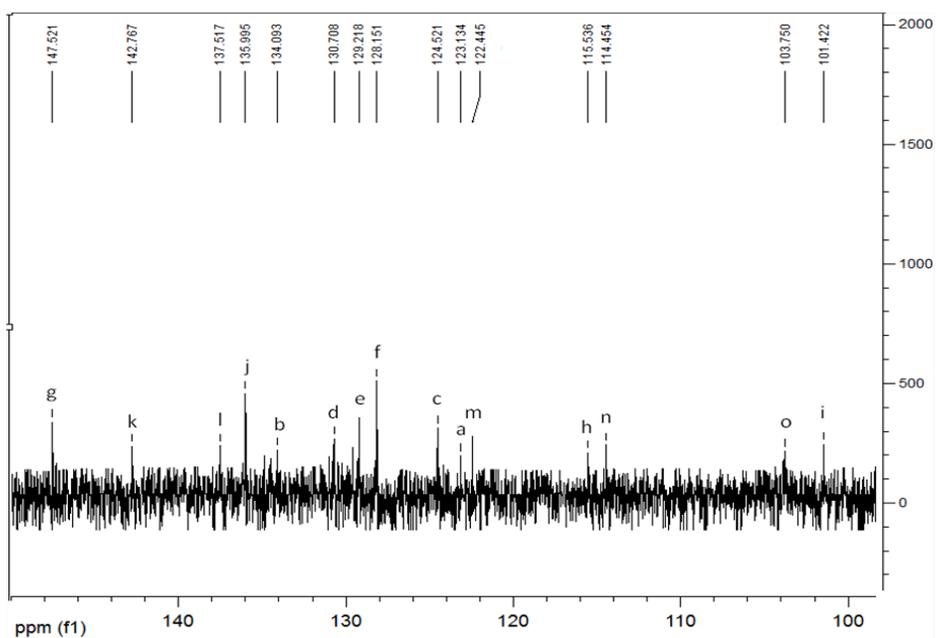
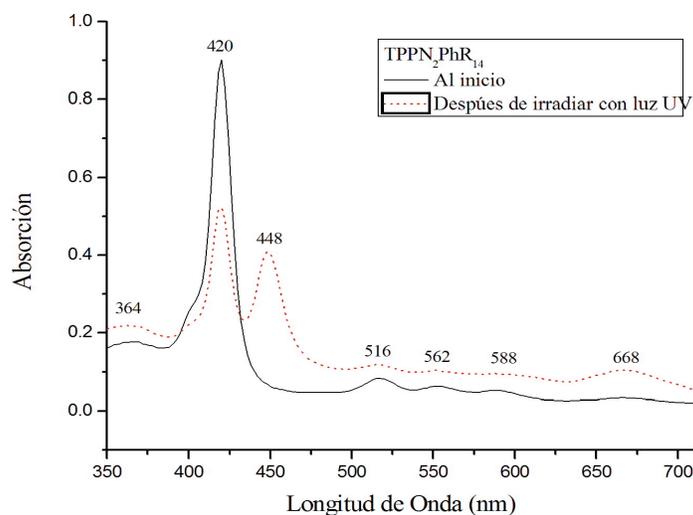


Figura 4.29. Expansión zona aromática del espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de  $\text{TPPN}_2\text{PhR}_{14}$ .

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Esquema 4.20)  $\delta$ : 147.5 (8C,  $\text{C}^g$ ), 142.7 (1C,  $\text{C}^k$ ), 137.5 (1C,  $\text{C}^l$ ), 135.9 (8C,  $\text{C}^j$ ), 134.0 (3C,  $\text{C}^b$ ), 130.7 (2C,  $\text{C}^d$ ), 129.2 (6C,  $\text{C}^e$ ), 128.1 (9C,  $\text{C}^f$ ), 124.5 (2C,  $\text{C}^c$ ), 123.1 (1C,  $\text{C}^a$ ), 122.4 (2C,  $\text{C}^m$ ), 115.5 (1C,  $\text{C}^h$ ), 114.4 (2C,  $\text{C}^n$ ), 103.7 (1C,  $\text{C}^o$ ), 102.4 (3C,  $\text{C}^i$ ), 58.2 (1C,  $\text{C}^p$ ), 50.25 (1C,  $\text{C}^q$ ), 31.1 (10C,  $\text{C}^r$ ), 28.9 (1C,  $\text{C}^s$ ), 24.1 (1C,  $\text{C}^t$ ) ppm.

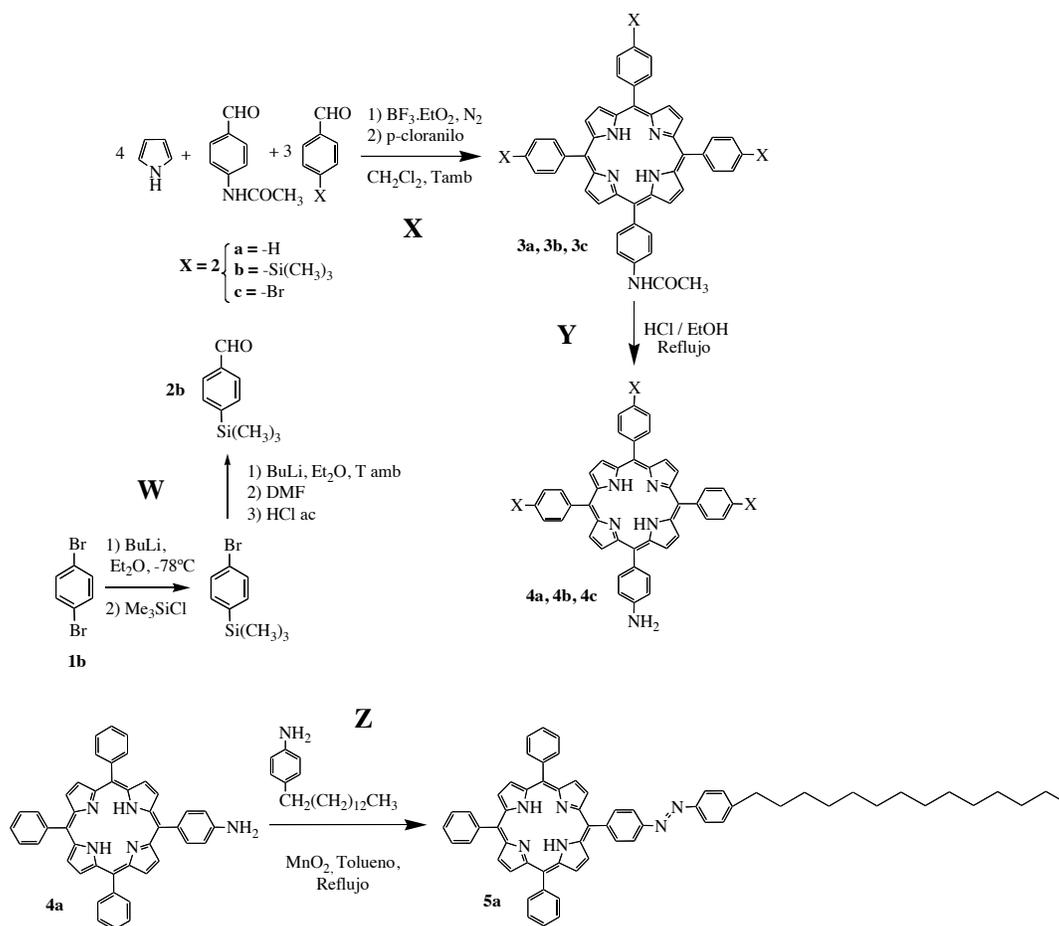


**Figura 4.30.** Espectro de absorción de la  $\text{TPPN}_2\text{PhR}_{14}$ .

UV-Vis [ $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\epsilon$ ),  $2.294 \times 10^{-8}$  M] (Figura 4.30): 364 (115305), 420 (624237), 516 (52842), 554 (43396), 591 (26416), 647 (11543) nm. MALDI-TOF: Calculado 914.5,  $\text{C}_{64}\text{H}_{62}\text{N}_6$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ , encontrado 915.5.

## 4.2. Discusión de la síntesis y purificación de los sistemas porfirínicos

La síntesis general de los sistemas porfirínicos asimétricos tipo  $\text{AB}_3$  obtenidos en el presente trabajo, se ilustra a continuación (Figura 4.31):



**Figura 4.31.** Ecuaciones químicas utilizadas en las reacciones de: **W)** intercambio doble, síntesis del aldehído precursor **2b**; **X)** condensación y oxidación, síntesis de las acetamidoporfirinas; **Y)** hidrólisis, obtención de las aminoporfirinas; y **Z)** acoplamiento, formación de la azoporfirina **5a**.

Los sistemas porfínicos asimétricos de tipo AB<sub>3</sub>, se prepararon a partir de la condensación de 4 moles de pirrol, 1 mol de aldehído **A**, 3 moles de aldehído **B**, y posterior oxidación. Particularmente, en la síntesis de las acetamidoporfirinas (**3a,b,c**) se utilizó como aldehído **A** el 4-acetamidobenzaldehído y como aldehído **B** diferentes benzaldehídos sustituidos en posición *para* con grupos como: -H (**2a**), -(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**2b**), -Br (**2c**). El trimetilsililbenzaldehído (**2b**) fue el único precursor para la reacción de porfirina que se sintetizó (**W**). Este fue preparado a partir del 1,4-dibromobenceno (**1b**) comercialmente asequible, y se emplearon dos reacciones de intercambio doble para obtener el producto **2b**. Las condiciones de

reacción para obtener las acetamidoporfirinas fue siguiendo la ruta de Lindsey, con la novedad de probar diferentes aldehídos (con relación estequiométrica 3:1). El sustituyente acetamido de la serie de porfirinas (**3a,b,c**) mediante la reacción de hidrólisis generó las aminoporfirinas (**4a,b,c**). Cabe mencionar que la aminoporfirina **4a** se utilizó como precursor en la reacción de heteroacoplamiento con 4-tetradecilanilina, dando lugar a la formación del nuevo sistema  $\pi$ -conjugado porfirina-azobenceno (**5a**).

La ruta sintética de Lindsey fue utilizada en este trabajo (**X**), ya que permite la obtención de tetrafenilporfirinas asimétricas. Para todas las porfirinas sintetizadas se favoreció estequiométricamente la formación del producto  $AB_3$ . Esta síntesis tuvo rendimientos alrededor del 14%. Los subproductos esperados para esta reacción son la combinación de porfirinas *meso* sustituidas de tipo:  $A_4$ ,  $A_3B$ , *cis*  $A_2B_2$ , *trans*  $A_2B_2$ , y  $B_4$ .

Para la formación de aminoporfirinas fue necesario llevar a cabo la reacción de hidrólisis sobre el grupo acetamido de los productos **3a,b,c**; en ésta se probaron diferentes condiciones en medio básico y ácido. Al probar los compuestos en suspensión con soluciones diluidas y concentradas de carbonato de potasio, no se obtuvo respuesta de reacción. Por otro lado, en medio ácido se logró la hidrólisis, aunque se debió ajustar las condiciones hasta obtener un rendimiento cuantitativo ( $\approx 100\%$ , **Y**).

La aminoporfirina **4a** fue acoplada (**Z**) con la 4-tetradecilanilina mediante un oxidante. Esta reacción tuvo un rendimiento del 56%, de aquí se generaron dos compuestos que corresponden al homoacoplamiento de sus precursores. Se seleccionaron como catalizadores el acetato de cobre ( $CuOAc$ ) y el dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) por mostrar buenos rendimientos en trabajos similares además de ser asequibles. El último se obtuvo *in-situ*, lo que contribuyó a generar un mejor rendimiento del producto deseado porfirina-azobenceno. Con la preparación de  $MnO_2$  fue posible obtener una estructura polimórfica, que ofrece mayor actividad catalítica.

En cada paso de reacción (Figura 4.31 W, X, Y, Z) fue necesario aislar los productos utilizando cromatografía de columna, como fase estacionaria dió buenos resultados la silica gel, aunque para los producto de reacción 3a,b,c, se empleó Florisil® por ser más efectivo. En general, la cromatografía de columna resulta ser la técnica más adecuada cuando se desean separar selectivamente los componentes de una mezcla compleja, como sucedió en este trabajo.

### 4.3. Caracterización de los sistemas porfirínicos

En esta sección se discutirá la caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( $^1\text{H-RMN}$ ) porque permite identificar los productos obtenidos mediante el análisis de las señales aromáticas del macrociclo, como son; la simetría, la multiplicidad y la integración.

La porfirina **TPPNHAc** presentó las siguientes señales en el espectro de  $^1\text{H-RMN}$ : un multiplete entre 8.86 y 8.84 pm correspondiente a los 8 protones de las posiciones  $\beta$ -pirrónicas del macrociclo; en 8.21 ppm aparece un doble doblete debido a los 6 protones de las posiciones *-meta* de los fenilos no sustituidos; en 8.17 y 7.89 ppm aparecen dos dobletes que corresponden a los 2 protones de la posición *-meta* y *-orto* respectivamente del fenilo sustituido con el grupo acetamido y entre 7.79 y 7.72 ppm aparece un multiplete debido a los 9 protones ubicados en posición *-orto* y *-para* de los fenilos no sustituidos. Adicionalmente, es posible observar un singulete a 2.36 ppm debido a los 3 protones del metilo. Finalmente, las señales anchas a 7.48 y -2.78 ppm corresponden a los protones de las aminas, la primera del grupo acetamido y la segunda debida a las aminas internas altamente protegidas del macrociclo de porfirina.

La porfirina **TPPNH<sub>2</sub>** mostró señales similares a las descritas para **TPPNHAc**, pero se ven un poco desplazadas a campos bajos debido al efecto del sustituyente amino. Por otro lado, las señales de los protones correspondiente a metilo y amino del grupo sustituyente acetamido en **TPPNHAc** son reemplazadas por los dos protones amino a 4.04 ppm.

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN para  $\text{TMS}_3\text{TPPNHAc}$  y  $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$  presentaron un patrón similar de señales. Los grupos trimetilsilil (TMS) presentes en el macrociclo presentaron una señal a 0.51 ppm que integra para 9 protones que involucra y además mostró a 8.20 ppm un doble doblete debido a los 6 protones en posición *-orto* de los fenilos sustituidos con TMS. Esta misma señal apareció desplazada a campos altos (7.75 ppm) en la molécula. Adicionalmente, se aprecia un doblete a 7.89 ppm debido a los protones en posición *-meta* de los fenilos sustituidos con TMS. Esta misma señal se mantuvo para la molécula  $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$  (7.92 ppm). Las señales *-orto* y *-meta* que corresponden a los protones del fenilo sustituido con el grupo acetamido, aparecieron a 7.77 y 8.03 ppm en la molécula  $\text{TMS}_3\text{TPPNHAc}$ , mientras que en  $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$  se mantuvieron a 7.89 y 8.17 ppm, respectivamente.

Para el caso de las porfirinas con grupo amino  $\text{TMS}_3\text{TPPNH}_2$  y  $\text{Br}_3\text{TPPNH}_2$ , mostró señales más desplazadas en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN. Sin embargo, conservó el patrón asimétrico de porfirinas tipo  $\text{A}_3\text{B}$ .

El sistema porfirina - azobenceno mostró de forma clara el patrón para porfirina asimétricas que se exhibe sobre la zona aromática. Se presentaron señales adicionales a 0.88, 1.25 y 1.72 ppm correspondientes a los protones de la cadena alifática ubicada en posición *-para* del azobenceno y respecto a la cadena alifática se observaron 2 señales sigulete del fenilo a 8.0 y 7.4 ppm de los protones ubicados en *-orto* y *-meta*. Mientras que el fenilo (azobenceno) unido a la porfirina tiene estas señales desplazadas hacia campos más bajos a 8.37 y 8.29 ppm.

#### 4.4. Espectros de FT-IR y UV-Vis de los sistemas porfirínicos

Los espectros infrarrojo de las moléculas de porfirina (**3a,b,c**; **4a,b,c** y **5a**) se presentan en el Anexo 1. Estas moléculas muestran algunas bandas en común debido a su similitud

estructural. Por ejemplo las vibraciones propias de aminas presentaron la elongación del enlace N-H pirrólico y grupo acetamido alrededor de  $3460\text{ cm}^{-1}$ . Otro estiramiento debido al enlace C-N a  $1190\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$  y C-N-C a  $510\text{ cm}^{-1}$ . Además a  $1650\text{ cm}^{-1}$  aparece la vibración de tensión del enlace del carbonilo (C=O). Para el caso de las aminoporfirinas se observó una deformación del  $\text{NH}_2$  entre  $1650\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ . Las otras bandas se debieron a los anillos aromáticos (fenilos y macrociclo porfirínico) con el enlace =C-H alrededor de  $3050\text{ cm}^{-1}$ . Se apreciaron también bandas a  $1590$ ,  $1490$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$ , debidas a los enlaces C=C del grupo fenilo, así como dos bandas a  $924$  y  $754\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los enlaces H-C (fuera de plano) de los grupos aromáticos monosustituídos. Por otro lado, las porfirinas sustituida con grupos trimetilsilil mostraron dos bandas adicionales en el espectro a  $1250$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ , debida a los estiramientos asimétrico y simétrico del enlace Si- $\text{CH}_3$ . Las porfirinas sustituidas con bromo mostraron una banda intensa a  $800\text{ cm}^{-1}$ . Además, se apreciaron dos bandas para el sistema conjugado porfirina azobenceno a  $2843$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$  debidas a los metilenos presentes en la cadena lateral y grupo azo (N=N), respectivamente.

Los resultados obtenidos de los espectros UV-Vis se resumen en la Tabla 4.1. Los espectros de absorción se obtuvieron en solución de cloroformo como se mencionó en el capítulo 4. Todos los compuestos porfirínicos mostraron una banda de absorción máxima (Soret) en el intervalo comprendido entre  $\lambda = 419$  y  $422\text{ nm}$ , debida a la transición  $\pi\text{-}\pi^*$  y cuatro bandas adicionales (Q) de menor absorción entre  $516$  y  $648\text{ nm}$ , debidas a la transición  $n\text{-}\pi^*$ . Dado que estos compuestos están sustituidos por distintos grupos funcionales se aprecia un desplazamiento hacia el rojo al incorporar el grupo amino y bromo, respecto al grupo acetamido no sustituido en la estructura porfirínica. Esto indica un mayor carácter de transferencia de carga en la molécula, por ser estos grupos fuertes electro-donadores ( $\text{NH}_2$ ) y electro-aceptores (Br). Por otro lado, el sistema porfirina - azobenceno mostró una banda adicional a  $364\text{ nm}$ , debida a la transición  $\pi\text{-}\pi^*$  del grupo N=N. Este compuesto al ser irradiado con luz UV, exhibió una banda adicional muy intensa a  $448\text{ nm}$ , debida a la transición  $n\text{-}\pi^*$ , la cual aumenta en intensidad debido a la fotoisomerización *trans-cis*.

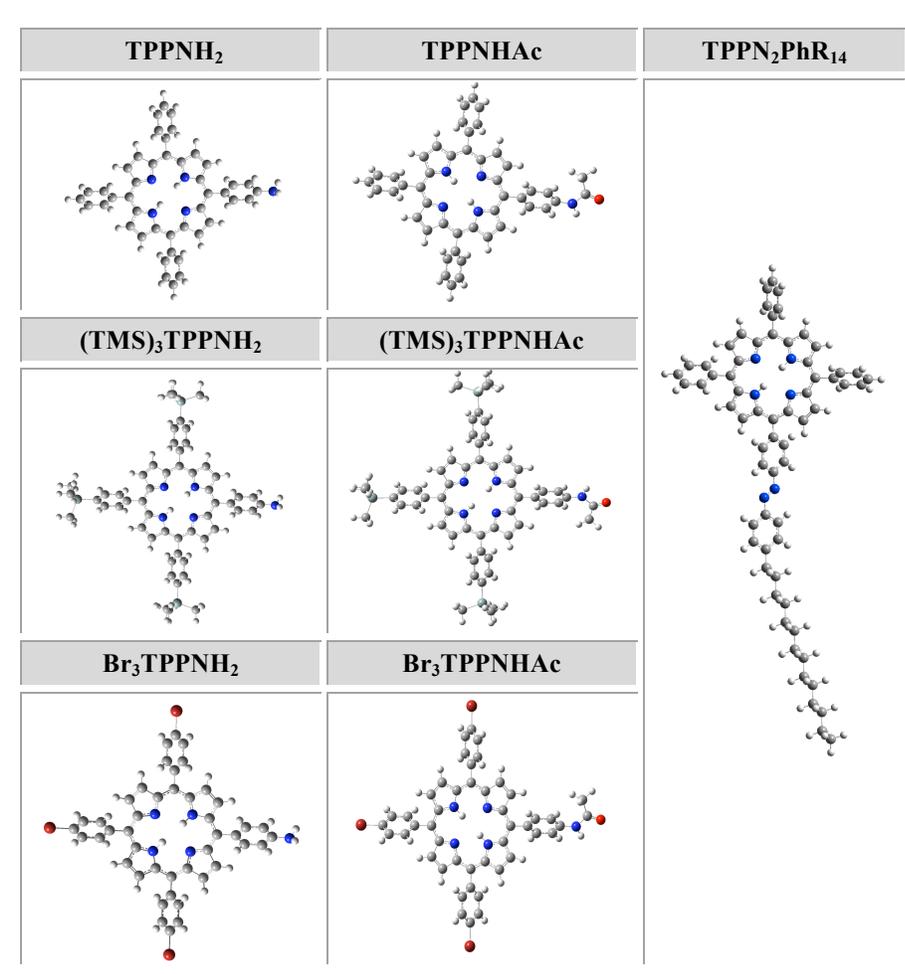
**Tabla 4.1.** Datos experimentales de las bandas de absorción: longitud de onda ( $\lambda$ ) y absorptividad molar ( $\epsilon$ ) para los sistemas porfirínicos sintetizados.

COMPUESTOS	BANDA SORET		BANDA Q1		BANDA Q2		BANDA Q3		BANDA Q4	
	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (mol/L*cm) <sup>-1</sup>								
TPPNHAc	419	433047	516	17312	551	8757	590	6297	647	4190
TPPNH <sub>2</sub>	421	449646	517	20154	554	11075	592	6503	647	5795
TMS <sub>3</sub> TPPNHAc	421	354761	517	15182	554	8820	592	7415	648	4081
TMS <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub>	422	385241	516	15052	551	9306	590	4309	647	4149
Br <sub>3</sub> TPPNHAc	422	469535	518	31627	553	17209	588	12558	644	9767
Br <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub>	422	478864	516	30174	551	19475	590	14093	647	12658
TPPN <sub>2</sub> PhR <sub>14</sub>	420	624237	516	52842	562	43396	588	26416	668	52960

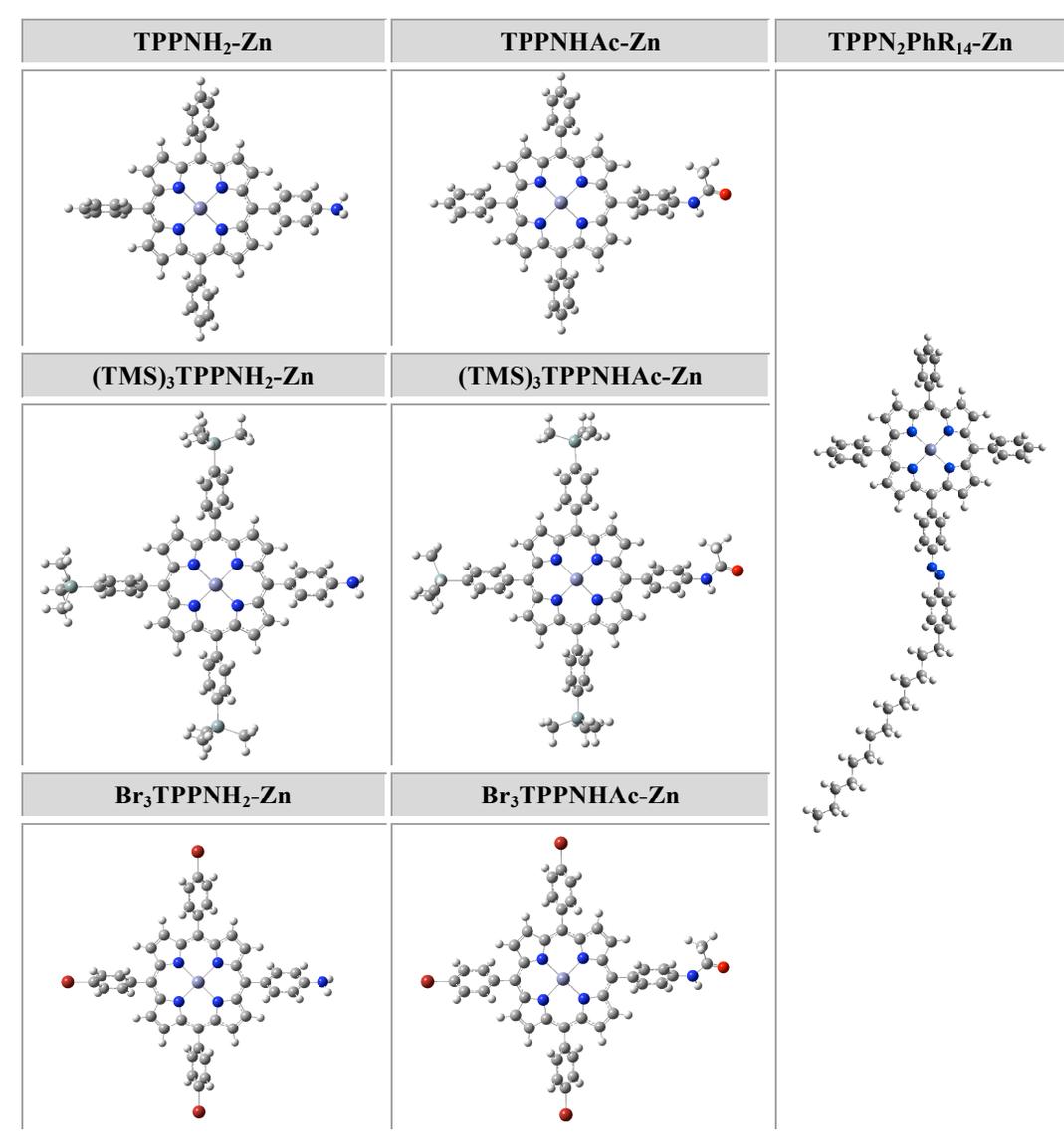
## CAPÍTULO 5

# CÁLCULOS TEÓRICOS

Se optimizaron las geometrías para cada uno de los sistemas porfirínicos (Figuras 5.1) en estado neutro usando los funcionales BPW91, M06-2x y B3LYP; y el conjunto base 6-31g (d, p). Para las porfirinas metaladas con zinc (Figuras 5.2) se utilizaron los funcionales BPW91 y B3LYP con el conjunto base 6-31g (d, p).



**Figure 5.1.** Representación esquemática de las estructuras de los sistemas porfirínicos base-libre estudiados experimental y teóricamente.



**Figure 5.2.** Representación esquemática de las estructuras de los sistemas porfirínicos metalados con zinc estudiados teóricamente.

A partir de las geometrías optimizadas de los sistemas porfirínicos base-libre se analizaron las distancias entre átomos pirrolenínicos y pirrólicos (N:--N: y NH--NH) para determinar la influencia del funcional en la optimización de geometría. Estas distancias variaron entre 4.20 a 4.25 Å y 4.05 a 4.08 Å, respectivamente, por lo que no se encontró una dependencia

apreciable entre las distancias y los diferentes funcionales utilizados para la optimización. Así mismo, se midieron las distancias de enlace N-Zn con las geometrías optimizadas para las porfirinas metaladas y los valores variaron entre 2.04 a 2.05 Å, con lo que concluimos que no hay influencia del tipo de funcional en la optimización de geometría.

Con el fin de determinar cuál de los funcionales es mejor para el estudio de esos sistemas, es necesario comparar con resultados experimentales disponibles. En este caso utilizamos los espectros UV-Visible.

### 5.1. Propiedades de absorción electrónica

Se realizó una comparación de los resultados experimentales de la longitud de onda ( $\lambda$ ) de la banda de Soret del espectro Ultravioleta Visible (UV-Vis) con los resultados obtenidos de los cálculos teóricos mediante los tres funcionales mencionados anteriormente (BPW91, B3LYP y M06-2X). Se optimizaron todas las geometrías en fase gas y los espectros de absorción electrónicos se obtuvieron en cloroformo, para simular las condiciones experimentales. La comparación de los resultados obtenidos con las diferentes metodologías se presenta en la Tabla 5.1. Para porfirinas sustituidas con grupo funcional amino y en la Tabla 5.2 para porfirinas sustituidas con grupo funcional acetamido. La Tabla 5.3 presenta los resultados para la porfirina con sustituyente azobenceno (**TPPN<sub>2</sub>PhR<sub>14</sub>**). En la segunda columna de las tablas, se indica el funcional utilizado para la optimización de la geometría y el análisis de frecuencias. La tercera columna indica el funcional empleado para los cálculos TD-DFT usando la geometría que fue previamente optimizada (de acuerdo a la metodología encontrada en la segunda columna). En todos los casos se muestran los datos obtenidos para la banda de absorción máxima (banda de Soret).

**Tabla 5.1.** Datos teóricos y experimentales de la banda de absorción máxima para porfirinas sustituidas con grupo funcional amino.

Amino-Porfirinas	Opt /Freq	TD-DFT	$\lambda$ (nm) Teórico	$\lambda$ (nm) Experimental	% Error
<b>TPPNH<sub>2</sub></b>	BPW91	BPW91	434	419	<b>3.58</b>
		M062X	395		5.73
		B3LYP	398		5.01
	M062X	M062X	388		7.40
	B3LYP	B3LYP	393		6.21
<b>(TMS)<sub>3</sub>TPPNH<sub>2</sub></b>	BPW91	BPW91	436	422	<b>3.32</b>
		M062X	391		7.35
		B3LYP	400		5.21
	M062X	M062X	384		9.00
	B3LYP	B3LYP	395		6.40
<b>Br<sub>3</sub>TPPNH<sub>2</sub></b>	BPW91	BPW91	440	422	<b>4.27</b>
		M062X	399		5.45
		B3LYP	402		4.74
	M062X	M062X	391		7.35
	B3LYP	B3LYP	396		6.16

**Tabla 5.2.** Datos teóricos y experimentales de la banda de absorción máxima para porfirinas sustituidas con grupo funcional acetamido.

Acetamido-Porfirinas	Opt /Freq	TD-DFT	$\lambda$ (nm) Teórico	$\lambda$ (nm) Experimental	% Error
<b>TPPNHAc</b>	BPW91	BPW91	436	419	4.1
		M062X	388		7.4
		B3LYP	409		<b>2.4</b>
	M062X	M062X	381		9.1
	B3LYP	B3LYP	402		4.1
<b>(TMS)<sub>3</sub>TPPNHAc</b>	BPW91	BPW91	438	421	4.0
		M062X	390		7.4
		B3LYP	411		<b>2.4</b>
	M062X	M062X	384		8.8
	B3LYP	B3LYP	404		4.0
<b>Br<sub>3</sub>TPPNHAc</b>	BPW91	BPW91	448	422	6.2
		M062X	390		7.6
		B3LYP	413		<b>2.1</b>
	M062X	M062X	384		9.0
	B3LYP	B3LYP	406		3.8

**Tabla 5.3.** Datos teóricos y experimentales de la banda de absorción máxima para porfirina sustituida con azobenceno.

Azo-porfirina	Opt /Freq	TD-DFT	$\lambda$ (nm) Teórico	$\lambda$ (nm) Experimental	% Error
<b>TPPN<sub>2</sub>PhR<sub>14</sub></b>	BPW91	BPW91	425	420	1.2
		M062X	394		6.2
		B3LYP	409		2.6
	M062X	M062X	-		-
	B3LYP	B3LYP	409		2.6

Estas moléculas exhibieron una banda máxima de absorción a  $\lambda = 420$  nm aproximadamente, presentando un comportamiento típico de porfirinas. Al comparar los datos experimentales con los resultados teóricos se calculó el error total como se muestra resumido en la Tabla 5.4.

**Tabla 5.4.** Porcentajes de error obtenido de la comparación entre los resultados de la banda de Soret teóricos y experimentales para todas las porfirinas.

Opt /Freq	TD-DFT	% de Error							
		TPPNH <sub>2</sub>	(TMS) <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub>	Br <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub>	TPPNHAc	(TMS) <sub>3</sub> TPPNHAc	Br <sub>3</sub> TPPNHAc	TPPN <sub>2</sub> PhR <sub>14</sub>	Promedio
BPW91	BPW91	3.6	3.3	4.3	4.1	4	6.2	3.1	4.1
	M062X	5.7	7.3	5.4	7.4	7.4	7.6	8.3	7.0
	B3LYP	5	5.2	4.7	2.4	2.4	2.1	1.2	3.3
M062X	M062X	7.4	9.0	7.3	9.1	8.8	9.0	-	8.4
B3LYP	B3LYP	6.2	6.4	6.2	4.1	4.0	3.8	4.5	5.0

El funcional BPW91 para cálculos de optimización y frecuencia, con el B3LYP para TD-DFT presentó el porcentaje de error más bajo. Los resultados obtenidos con el funcional BPW91 son los más cercanos al valor experimental de la banda de Soret y en los espectros aparecen las bandas Q, por lo que podría pensarse que este funcional es el mejor para el estudio de estos sistemas. Sin embargo, en la literatura se ha reportado que los funcionales corregidos por gradientes como el BPW91 no generan resultados precisos en los espectros de absorción de porfirinas. Aparentemente, el bajo porcentaje de error de los cálculos con BPW91 se debe a una cancelación de errores fortuita. En reportes previos se establece que para el estudio de los espectros de porfirinas es necesario utilizar funcionales GGA híbridos o meta-híbridos. Es importante enfatizar que, en la validación de la metodología no basta con obtener una buena comparación entre los valores teóricos y los experimentales. También es necesario revisar los datos que están en la literatura para poder determinar cuando puede haber una cancelación de errores fortuitos. Analizando los resultados de la Tabla 5.4 encontramos que el funcional híbrido B3LYP presenta un porcentaje de error

menor que el obtenido con M06-2x. Con este último funcional los resultados subestiman el valor experimental por más del 5% por lo que al parecer no es adecuado para el estudio de estos sistemas.

En cálculos realizados por otros autores,<sup>52</sup> donde incorporaron 29 funcionales de la densidad distintos (LDA, GGA, meta-GGA, los híbridos globales y corregidos de largo alcance), encontraron que los híbridos globales como B3LYP presentaban la mejor coherencia con los datos de referencia, y se estableció que los funcionales puros (por ejemplo, BP86, BLYP, OLYP y PBE) tienden a dar resultados menos consistentes, en contradicción con nuestros resultados. En el desarrollo de este trabajo se obtuvo el menor error para los cálculos realizados con el funcional puro BPW91. Del mismo modo, Jacquemin y colaboradores<sup>67</sup> reportaron que el funcional M05 (funcional similar al M062x utilizado) produce desviaciones pequeñas, aunque nosotros encontramos que esto no sucede en nuestro caso. Con este análisis dejamos claro que la precisión para este tipo de cálculos depende fuertemente del conjunto de moléculas objeto de estudio. En el caso de las porfirinas, el menor error se obtuvo con BPW91, pero esto puede ser causado por una cancelación fortuita de errores. Debido a que B3LYP genera resultados con un porcentaje de error menor que M062x y porque se han reportado resultados con este funcional para porfirinas se decidió que este funcional era el mejor para nuestros propósitos. De esta forma, las propiedades electro-donadoras de estas moléculas y la información de los orbitales moleculares que se reportan a continuación corresponden a los resultados obtenidos con B3LYP.

Los resultados experimentales de los espectros UV-visible para las porfirinas metaladas no se pudieron obtener. Estos sistemas se incluyeron en el estudio teórico para ver la influencia del metal en el espectro UV-Vis. Las porfirinas metaladas tienen el anillo de porfirina desprotonado. El ión del metal es un ácido de Lewis, con lo cual la porfirina desprotonada es un ligando dianiónico y actúa como base de Lewis. Esto significa que el metal acepta los pares de electrones libres de la porfirina.

Los valores teóricos para las longitudes de onda máximas se reportan en las Tabla 5.5 y 5.6, con la correspondiente contribución de los orbitales. Se puede observar que todos los compuestos exhibieron una banda entre 393 y 409 nm y que la presencia del metal afecta ligeramente este valor. Al comparar los cálculos de absorción máxima de porfirinas base-libre con sus correspondientes metaladas, se aprecia un desplazamiento hacia el rojo debido a la presencia del metal. Esto significa que ocurre un incremento de la brecha de energía por la transición  $\pi$ - $\pi^*$ . Los orbitales base del metal  $d\pi$  ( $dxz$ ,  $dyz$ ) son bajos en energía y ejercen un pequeño efecto sobre el espectro electrónico de las metaloporfirinas.

Las transiciones electrónicas de todos los sistemas porfirínicos siguen el modelo de Gouterman<sup>39</sup> de los cuatro orbitales que presentan transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  entre HOMO-1 (H-1) y LUMO (L) o LUMO+1 (L+1) (Tablas 5.5 y 5.6).

**Tabla 5.5.** Datos teóricos del espectro de absorción electrónico y contribución de los orbitales moleculares de porfirinas base-libre.

Compuestos	$\lambda$ (nm) Teórica	OM	Energía (eV)	Fuerza del oscilador ( <i>f</i> )	Configuraciones de transiciones electrónica
TPPNH <sub>2</sub>	393	L+1	-2.12	1.42	H-1 → L (35%)
		L	-2.14		H-2 → L+1 (23%)
		H	-4.78		H → L+1 (23%)
		H-1	-5.14		H → L+1 (19%)
(TMS) <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub>	395	L+1	-2.11	1.49	H-1 → L (35%)
		L	-2.13		H-2 → L+1 (23%)
		H	-4.76		H → L+1 (22%)
		H-1	-5.13		H-1 → L+1 (20%)
Br <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub>	396	L+1	-2.38	1.55	H-1 → L (34%)
		L	-2.41		H-1 → L+1 (25%)
		H	-5.03		H → L+1 (21%)
		H-1	-5.40		H-2 → L+1 (20%)
TPPNHAc	402	L+1	-2.30	1.68	H-1 → L (45%)
		L	-2.32		H → L+1 (30%)
		H	-4.98		H-1 → L+1 (15%)
		H-1	-5.31		H → L (10%)
(TMS) <sub>3</sub> TPPNHAc	404	L+1	-2.28	1.86	H-1 → L (38%)
		L	-2.30		H → L+1 (26%)
		H	-4.96		H-1 → L+1 (22%)
		H-1	-5.29		H → L (14%)
Br <sub>3</sub> TPPNHAc	406	L+1	-2.56	1.72	H-1 → L+1 (39%)
		L	-2.58		H → L (25%)
		H	-5.23		H-1 → L (21%)
		H-1	-5.57		H → L+1 (15%)
TPPN <sub>2</sub> PhR <sub>14</sub>	425	L+1	-2.43	1.15	H-2 → L+1 (41%)
		L	-2.54		H-3 → L+2 (33%)
		H	-5.12		H → L+2 (15%)
		H-1	-5.46		H-5 → L+1 (11%)

**Tabla 5.6.** Datos teóricos del espectro de absorción electrónico y contribución de los orbitales moleculares de porfirinas metaladas.

Compuestos	$\lambda$ (nm) Teórica	OM	Energía (eV)	Fuerza del oscilador ( <i>f</i> )	Configuraciones de transiciones electrónica
TPPNH <sub>2</sub> -Zn	398	L+1	-2.05	0.95	H-1 → L+1 (30%)
		L	-2.06		H-2 → L (27%)
		H	-4.84		H-3 → L (24%)
		H-1	-5.08		H → L (19%)
(TMS) <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub> -Zn	400	L+1	-2.04	1.13	H-1 → L+1 (32%)
		L	-2.06		H-2 → L (29%)
		H	-4.82		H-3 → L (21%)
		H-1	-5.06		H → L (18%)
Br <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub> -Zn	402	L+1	-2.31	1.20	H-1 → L+1 (33%)
		L	-2.34		H-2 → L (25%)
		H	-5.08		H-3 → L (22%)
		H-1	-5.33		H → L (20%)
TPPNHAc-Zn	406	L+1	-2.23	1.56	H-1 → L+1 (47%)
		L	-2.24		H → L (34%)
		H	-5.04		H-3 → L (19%)
		H-1	-5.24		--
(TMS) <sub>3</sub> TPPNHAc-Zn	407	L+1	-2.21	1.65	H-1 → L+1 (48%)
		L	-2.22		H → L (35%)
		H	-5.02		H-3 → L (17%)
		H-1	-5.22		--
Br <sub>3</sub> TPPNHAc-Zn	409	L+1	-2.49	1.64	H-1 → L (43%)
		L	-2.50		H → L+1 (32%)
		H	-5.29		H-3 → L+1 (14%)
		H-1	-5.50		H-2 → L+1 (11%)
TPPN <sub>2</sub> PhR <sub>14</sub> -Zn	427	L+1	-2.81	1.09	H-1 → L+2 (41%)
		L	-3.10		H-1 → L+1 (33%)
		H	-4.64		H-5 → L (15%)
		H-1	-4.95		H-3 → L+1 (11%)

## 5.2. Brecha de energía (HOMO-LUMO)

Como se mencionó anteriormente en la introducción, los materiales útiles para el diseño de celdas solares deben absorber la mayor parte de la radiación de la luz solar en la región visible. Para la absorción de la luz, el valor de la brecha HOMO-LUMO es crucial. Dado que el máximo de absorción en el espectro de radiación de la energía solar corresponde a 2.0 eV,<sup>45</sup> es deseable tener una brecha de energía (HOMO-LUMO) aproximada a este valor. Por otra parte, el nivel del HOMO debe estar por debajo del potencial Redox del electrolito (por ejemplo I/I<sub>3</sub><sup>-</sup>) y el LUMO debe estar por encima de la banda de conducción del semiconductor (por ejemplo TiO<sub>2</sub>). Con el fin de analizar la posible aplicación de los sistemas estudiados como materiales útiles para el diseño de celdas solares, se calcularon las brechas de energía HOMO-LUMO con los diferentes funcionales para cada molécula de porfirina base-libre como se muestra en las Tablas 5.7 y 5.8.

**Tabla 5.7.** Valores de energía en eV de los orbitales moleculares HOMO y LUMO analizados para las porfirinas base-libre con los diferentes funcionales.

Funcionales	O. M	TPPNH2	TPPNHAc	(TMS)3	(TMS)3	Br3	Br3	TPPN <sub>2</sub> PhR <sub>14</sub>
				TPPNH2	TPPNHAc	TPPNH2	TPPNHAc	
BPW91	HOMO	-4.29	-4.5	-4.27	-4.47	-4.51	-4.73	-4.47
	LUMO	-2.62	-2.8	-2.6	-2.76	-2.88	-3.05	-2.97
	Brecha	-1.67	-1.71	-1.67	-1.7	-1.64	-1.68	-1.15
M06-2X	HOMO	-5.73	-5.94	-5.72	-5.9	-5.98	-6.19	-
	LUMO	-1.66	-1.84	-1.65	-1.83	-1.95	-2.12	-
	Brecha	-4.07	-4.1	-4.06	-4.07	-4.04	-4.07	-
B3LYP	HOMO	-4.79	-4.99	-4.77	-4.96	-5.03	-5.23	-4.93
	LUMO	-2.14	-2.32	-2.13	-2.3	-2.41	-2.58	-2.35
	Brecha	-2.65	-2.67	-2.64	-2.67	-2.62	-2.65	-2.58

**Tabla 5.8.** Valores de energía en eV de los orbitales moleculares HOMO y LUMO analizados para las porfirinas metaladas con los diferentes funcionales.

Funcional	O. M	TPPNH <sub>2</sub>	TPPNHAc	(TMS) <sub>3</sub>	(TMS) <sub>3</sub>	Br <sub>3</sub>	Br <sub>3</sub>	TPPN <sub>2</sub> PhR <sub>14</sub>
		TPPNH <sub>2</sub>	TPPNHAc	TPPNH <sub>2</sub>	TPPNHAc	TPPNH <sub>2</sub>	TPPNHAc	TPPN <sub>2</sub> PhR <sub>14</sub>
BPW91	HOMO	-4.33	-4.55	-4.31	-4.45	-4.56	-4.77	-4.52
	LUMO	-2.55	-2.72	-2.53	-2.67	-2.81	-2.97	-2.93
	Brecha	-1.78	-1.81	-1.78	-1.78	-1.74	-1.79	-1.59
B3LYP	HOMO	-4.84	-5.04	-4.82	-5.02	-5.08	-5.29	-5.08
	LUMO	-2.06	-2.24	-2.06	-2.22	-2.34	-2.5	-2.38
	Brecha	-2.78	-2.80	-2.76	-2.80	-2.74	-2.79	-2.70

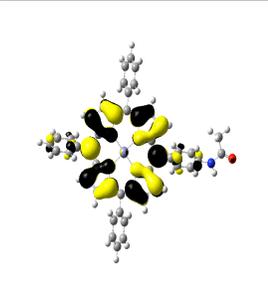
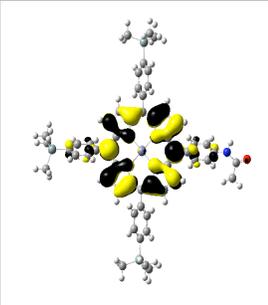
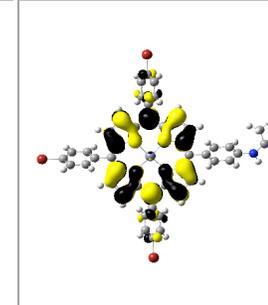
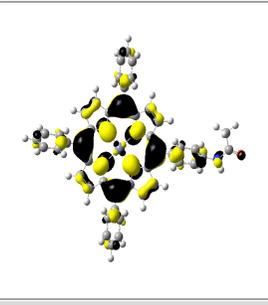
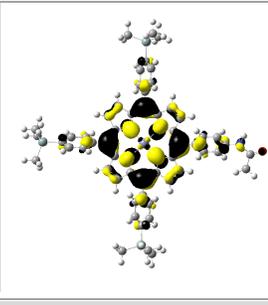
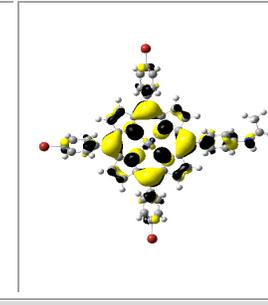
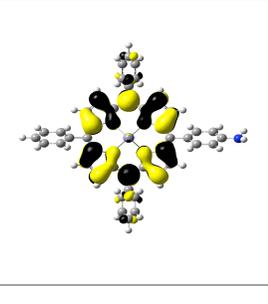
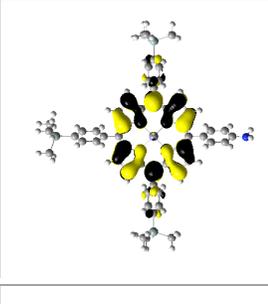
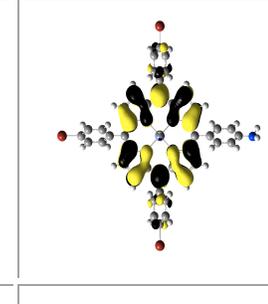
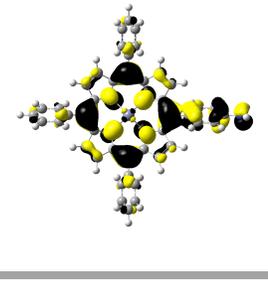
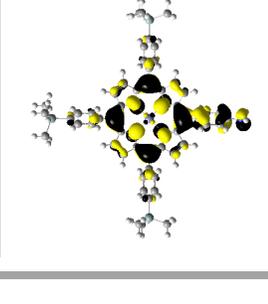
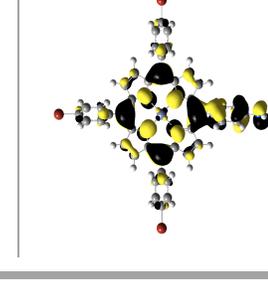
Al analizar los datos de energía de la brecha HOMO-LUMO observamos que con BPW91 se obtienen valores menores que con B3LYP, en todos los casos. Los resultados obtenidos con el funcional M06-2x muestran a las energías del HOMO más bajas y las del LUMO más altas y como consecuencia las brechas son mayores. Los resultados son muy diferentes porque el valor de la brecha HOMO-LUMO depende fuertemente del funcional con el que se calcula, como ya se había reportado en trabajos previos.<sup>67</sup> Por lo mismo, es necesario tener cautela en el momento de sacar conclusiones, sobretodo cuando no se cuenta con información experimental para verificar los datos y así poder determinar cuál es el mejor funcional para el estudio de un sistema en particular. Además, si se quieren comparar los resultados con otros publicados previamente, con el objeto de determinar qué porfirinas y con que sustituyentes son mejores para el diseño de celdas solares, es importante utilizar el mismo funcional para la comparación de las brechas HOMO-LUMO. De lo contrario, se podría concluir que un sustituyente es mejor por tener menor brecha cuando en realidad es sólo un efecto del nivel de cálculo. Para poder comparar con trabajos previos hay que utilizar los resultados obtenidos con el funcional B3LYP.

Las Tablas 5.9, 5.10 y 5.11 presentan los valores obtenidos de la brecha de energía (HOMO-LUMO) y las figuras de los orbitales moleculares para todos los sistemas porfíricos obtenidos mediante el funcional B3LYP y con la base 6-31g (d, p).

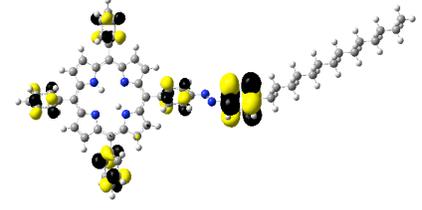
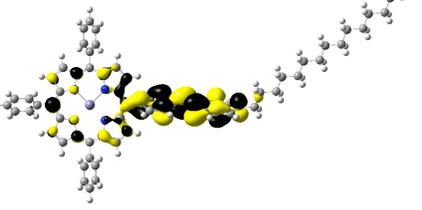
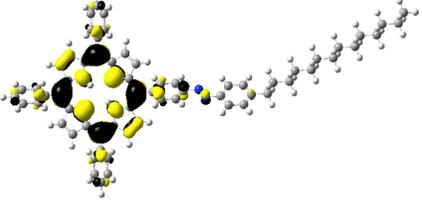
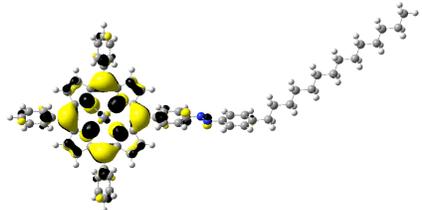
**Tabla 5.9.** Valores de energía en eV y figuras de los orbitales moleculares HOMO y LUMO calculados con B3LYP para las diferentes porfirina base-libre.

TPPNHAc		(TMS) <sub>3</sub> TPPNHAc		Br <sub>3</sub> TPPNHAc	
-2.32 LUMO		-2.30 LUMO		-2.58 LUMO	
-4.99 HOMO		-4.96 HOMO		-5.23 HOMO	
TPPNH <sub>2</sub>		(TMS) <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub>		Br <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub>	
-2.14 LUMO		-2.13 LUMO		-2.41 LUMO	
-4.79 HOMO		-4.77 HOMO		-5.03 HOMO	

**Tabla 5.10.** Valores de energía en eV y figuras de los orbitales moleculares HOMO y LUMO calculados con B3LYP para las diferentes porfirina metaladas con Zn.

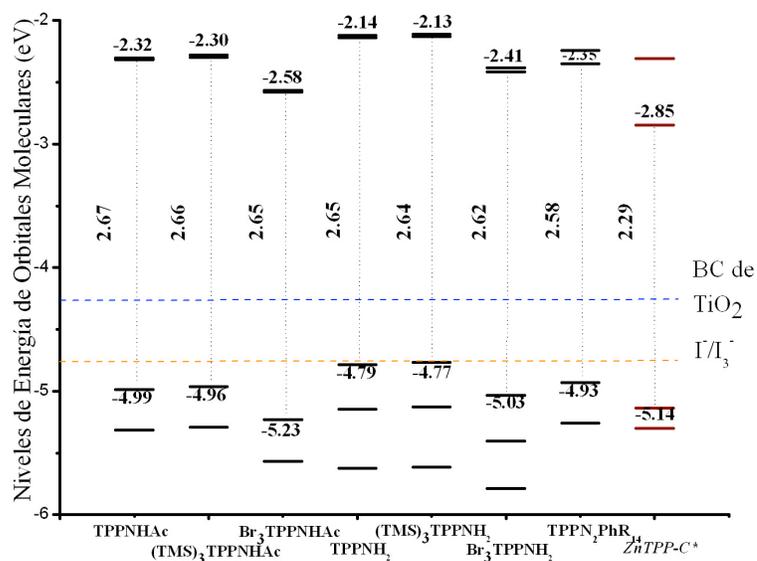
TPPNHAc-Zn		(TMS) <sub>3</sub> TPPNHAc-Zn		Br <sub>3</sub> TPPNHAc-Zn	
-2.24 LUMO		-2.22 LUMO		-2.50 LUMO	
-5.04 HOMO		-5.02 HOMO		-5.29 HOMO	
TPPNH <sub>2</sub> -Zn		(TMS) <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub> -Zn		Br <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub> -Zn	
-2.06 LUMO		-2.06 LUMO		-2.34 LUMO	
-4.84 HOMO		-4.82 HOMO		-5.08 HOMO	

**Tabla 5.11.** Valores de energía en eV y figuras de los orbitales moleculares HOMO y LUMO calculados con B3LYP para las diferentes porfirina metaladas con Zn.

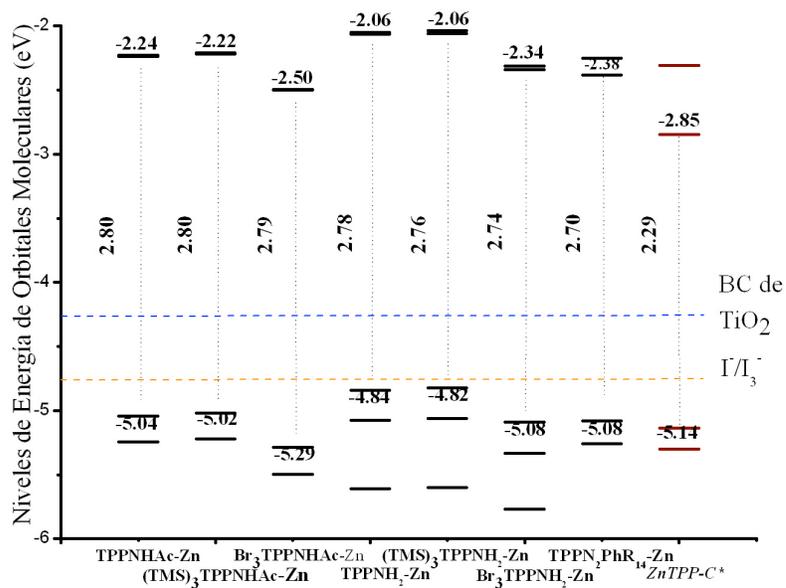
TPPN <sub>2</sub> PhR <sub>14</sub>		TPPN <sub>2</sub> PhR <sub>14</sub> -Zn	
-2.35 LUMO		-2.38 LUMO	
-4.93 HOMO		-5.08 HOMO	

Las porfirinas base-libre con sustituyentes amino y acetamido en su estructura presentaron una diferencia de energía HOMO-LUMO entre 2.58 y 2.66 eV, mientras que las metaloporfirinas presentaron valores mayores, 2.70 y 2.80 eV. Estos sistemas fueron comparados con otros similares reportados por otros grupos utilizando el mismo enfoque teórico.<sup>45</sup> Las Figuras 5.3 y 5.4 indican que las brechas HOMO-LUMO para todas las moléculas consideradas en este estudio varían de 2.58 (TPPN<sub>2</sub>PhR<sub>14</sub>) a 2.80 eV (TPPNHAc-Zn y TMS<sub>3</sub>TPPNHAc-Zn). Estos son superiores (en 0.29 eV) a los que presentan las porfirinas ZnTPP-C (2.29 eV) reportadas previamente.<sup>45</sup> Sin embargo, todos los valores están cerca de 2.0 eV por lo que son materiales con potencial uso en la construcción de celdas solares. Los valores del LUMO en todos los casos se presentan cerca de la banda de conducción del dióxido de titanio, con lo que se facilita la transferencia de carga. El LUMO de las porfirinas Br<sub>3</sub>TPPNH<sub>2</sub> y Br<sub>3</sub>TPPNHAc está situado más cerca de la banda de conducción del semiconductor (TiO<sub>2</sub>) que el de las otras

porfirinas. Esto se debe a que la presencia del Br favorece el proceso de transferencia de carga.



**Figura 5.3.** Diagrama de energía de orbitales moleculares para porfirinas base-libre. *ZnTPP-C\** fue reportada en la referencia 45. BC es la banda de conducción del dióxido de titanio.



**Figura 5.4.** Diagrama de energía de orbitales moleculares para porfirinas metaladas. *ZnTPP-C\** fue reportada en la referencia 45. BC es la banda de conducción del dióxido de titanio.

### 5.3. Parámetros de reactividad

#### Propiedades electro-donadoras

Las porfirinas pueden actuar como unidades electrodonadoras o electroceptoras, dependiendo de si son o no metaladas. En algunos casos estos cromóforos se comportan como aceptores en antenas moleculares y captan la energía emitida desde otra unidad donadora, por lo que es deseable incrementar las propiedades electroceptoras de estos sistemas. Las electronegatividades donadoras yceptoras son un parámetro importante para determinar la capacidad de transferencia electrónica de estas moléculas. En trabajos previos<sup>71,72</sup> se analizaron las propiedades electro-donadoras y electro-ceptoras utilizando un mapa donador-aceptor (DAM), que es una nueva clasificación bidimensional. El DAM se utilizó para identificar la capacidad antioxidante y antireductora de algunos carotenoides y es una herramienta útil para realizar comparaciones cualitativas ya que todas las sustancias pueden ser clasificadas en términos de la capacidad electro-donadora y electro-aceptora. En este caso se utilizó un DAM construido a partir de las electronegatividades donadoras yceptoras (Figura 5.5). El DAM tiene dos regiones: la primera zona es para buenos aceptores de electrones, donde la sustancia es un mal donador de electrones ( $\chi^-$ ) y un buen aceptor de electrones ( $\chi^+$ ); la segunda zona es para un buenos donadores de electrones donde la sustancia es un buen donador de electrones ( $\chi^-$ ) y un mal aceptor de electrones ( $\chi^+$ ). Los electrones se transfieren en una sustancia que es buena donadora hacia otra que es buena aceptora.

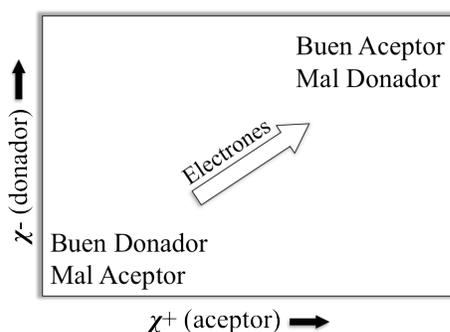


Figura 5.5. Mapa Donador-Aceptor.

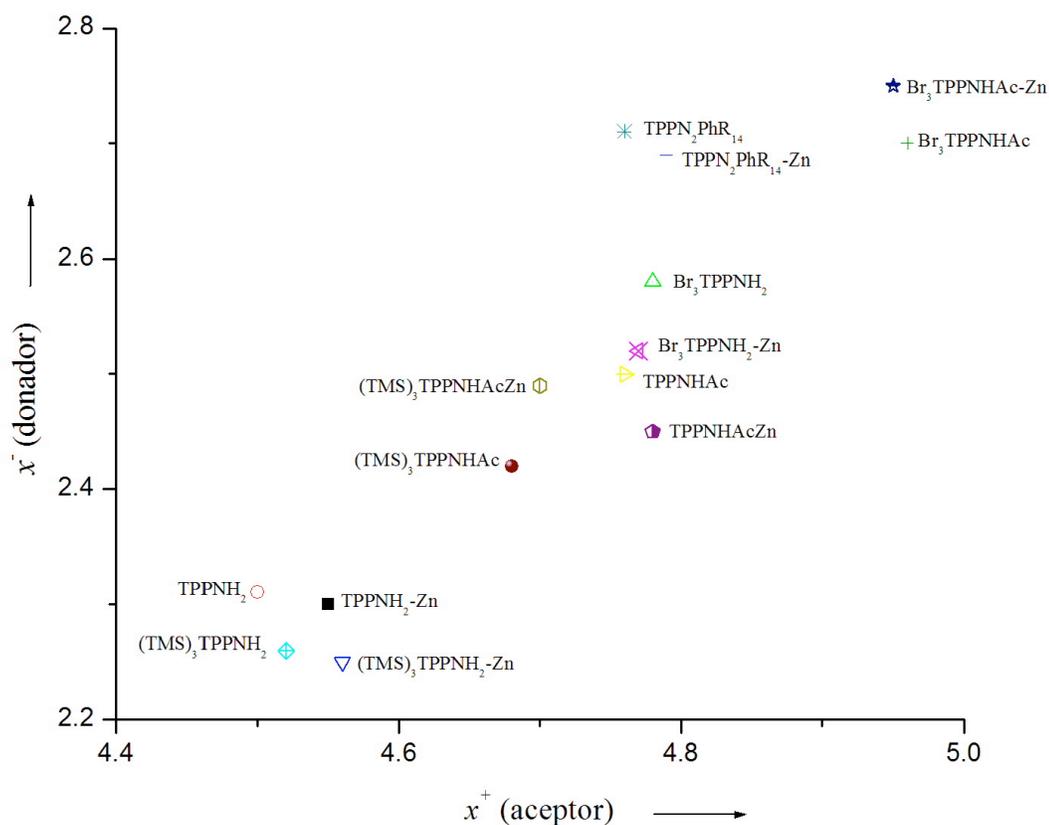
Para obtener los valores de las electronegatividades, se calcularon los valores de la energía de ionización vertical (I) y de la afinidad electrónica vertical (A). En la Tabla 5.12 se muestran los resultados obtenidos para los sistemas porfirínicos y en la Figura 5.6 se presenta el DAM para estos sistemas.

**Tabla 5.12.** Datos teóricos de los parámetros de reactividad estudiados para todos los sistemas porfirínicos y sus correspondientes metalados con zinc.

Sistemas Porphirínicos	Afinidad Electrónica (A)	Energía de Ionización (I)	Electronegatividad donadora ( $\chi^-$ )	Electronegatividad aceptora ( $\chi^+$ )
TPPNH <sub>2</sub>	1.17	5.68	4.55	2.30
(TMS) <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub>	1.21	5.60	4.50	2.31
Br <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub>	1.47	5.89	4.78	2.58
TPPNH <sub>2</sub> -Zn	1.10	5.72	4.56	2.25
(TMS) <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub> -Zn	1.14	5.64	4.52	2.26
Br <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub> -Zn	1.40	5.89	4.77	2.52
TPPNHAc	1.37	5.90	4.76	2.50
(TMS) <sub>3</sub> TPPNHAc	1.38	5.80	4.70	2.49
Br <sub>3</sub> TPPNHAc	1.65	6.06	4.95	2.75
TPPNHAc-Zn	1.29	5.94	4.78	2.45
(TMS) <sub>3</sub> TPPNHAc-Zn	1.29	5.81	4.68	2.42
Br <sub>3</sub> TPPNHAc-Zn	1.57	6.09	4.96	2.70
TPPN <sub>2</sub> PhR <sub>14</sub>	1.69	5.78	4.76	2.71
TPPN <sub>2</sub> PhR <sub>14</sub> -Zn	1.63	5.83	4.79	2.69

Como se observa en la Tabla 5.12 y en la Figura 5.6, la presencia del bromo incrementa  $\chi^-$  y  $\chi^+$ . Esto significa que estas porfirinas son peores electrodonadores y mejores electroaceptores debido a la presencia del Br, lo que es lógico por ser el bromo un átomo muy electronegativo. El efecto del metal en la capacidad de donar o aceptar carga no es

perceptible. Se logró incrementar la característica aceptora introduciendo grupos captadores a la estructura. Como muestran estos resultados, la metalación no contribuye a aumentar las capacidad electroaceptora, mientras que el átomo de Br ejerce un mayor efecto electroaceptor en el sistema porfirínico. En resumen, la metalación con Zn no representa mayor ventaja sobre la porfirina base-libre respecto a las propiedades electroaceptoras, pero la presencia de bromo incrementa la capacidad electroaceptora.



**Figura 5.6.** DAM para los sistemas porfirínicos estudiados.  $\chi^-$  y  $\chi^+$  son reportados en eV.

## CAPÍTULO 6

# CONCLUSIONES

- Se sintetizaron y caracterizaron los sistemas porfirínicos asimétricos de tipo AB<sub>3</sub>, *meso*-sustituidos con grupos electrodonadores y electroaceptores, logrando optimizar las condiciones de reacción para cada uno de los compuestos. Por otro lado, se caracterizaron mediante Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono 13 (<sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN), espectrometría de masas (MALDI-TOF) y espectroscopía FT-IR y UV-Vis.
- Los análisis de UV-Vis de los sistemas porfirínicos presentaron una banda de absorción máxima (Soret) entre 419 y 422 nm, debida a la transición  $\pi$ - $\pi^*$ . Adicionalmente, se observó la serie de bandas (Q) de menor intensidad en el intervalo de 516 a 648 nm, debidas a la transiciones  $n$ - $\pi^*$ . Este desplazamiento hacia el rojo en algunas moléculas se debe a un mayor carácter de transferencia de carga en la molécula, por efecto de los grupos sustituyentes que fueron incorporados. El sistema acoplado porfirina-azobenceno presentó una banda experimental adicional alrededor de 350 nm, debida a la transición  $n$ - $\pi^*$  del grupo azo. Este sistema tiene valores más altos de coeficiente de extinción molar que sus precursores, mostrando ser más eficiente en la absorción de la luz.
- Se optimizaron las geometrías para todos los sistemas porfirínicos base-libre y sus correspondientes metalados con zinc, utilizando los funcionales BPW91, B3LYP y M062x, con el conjunto de base 6-31g (d, p). Al comparar los resultados obtenidos de las distancias de enlace, brechas de energía y espectros de absorción, se obtuvieron diferencias significativas en los resultados obtenidos con los diferentes funcionales sólo en las brechas de energía HOMO-LUMO y en los espectros de absorción.

- La longitud de onda de la banda de Soret obtenida con el funcional BPW91 tiene una mayor concordancia con los valores experimentales que las obtenidas con B3LYP y M062x y también se obtuvieron las longitudes de onda de las bandas Q cercanas a los valores experimentales. Este bajo porcentaje de error de los cálculos con BPW91 se debe aparentemente a una cancelación de errores fortuita. Los porcentajes de error para los resultados obtenidos con B3LYP fueron menores al 5%, lo que hace confiables los valores. Adicional a esto, el funcional B3LYP ha sido utilizado en sistemas similares por lo que los resultados son útiles para la comparación. Con el fin de determinar cuál es el mejor funcional para el estudio teórico de estos sistemas es necesaria más investigación.
- Al estudiar las energías de orbitales HOMO-LUMO se encontró que los sistemas AZOTPP,  $\text{Br}_3\text{TPPNH}_2$  y  $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$  son materiales prometedores como fotosensibilizadores para la construcción de celdas solares, debido a que las brechas de energía fueron cercanas a 2.5 eV y los valores del LUMO se presentaron cerca de la banda de conducción del dióxido de titanio (semiconductor), lo que permite aumentar la transferencia de carga que es necesaria para estos sistemas.
- Los cálculos realizados para conocer la capacidad electrodonadora o electroaceptora de los sistemas porfirínicos mostraron claramente que la metalación con Zn no representa ningún tipo de ventaja sobre la porfirina base-libre respecto a las propiedades electroaceptoras, pero la presencia de los sustituyentes en la periferia como es el caso del bromo incrementa de forma radical la capacidad electroaceptora. Con la incorporación de grupos en la posición meso se logran modificar radicalmente las propiedades de reactividad, lo cual es una importante guía en la búsqueda de materiales útiles para la fabricación de celdas solares.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) S. J. Silver, A. Tulinsky, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 3331.
- 2) K. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard., *The Porphyrin Handb.* London. 2000, Vol. I.
- 3) J. Crusats, Z. El-Hachemi, J. M. Ribó., *Chem. Soc. Rev.* 2010,39, 569-577.
- 4) P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* 1935, 57, 2010.
- 5) P. Rothmund, A.R. Menotti., *J. Am. Chem. Soc.* 1941, 63, 267.
- 6) M. Calvin, R. H. Ball, S. Aronoff., *J. Am. Chem. Soc.* 1943, 65, 2278.
- 7) a) A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis., *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 3145. b) A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, M. G. Finarelli. *J. Heterocycl. Chem.* 1968, 5, 669. c) J. B. Kim, A. D. Adler, F. R. Longo., *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 3986.
- 8) B. Evans, K. M. Smith, J. H. Fuhrhop., *Tetrahedron Lett.* 1977, 443.
- 9) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz., *J. Org. Chem.* 1987, 57, 827.
- 10) J. S. Lindsey, K. A. MacCrum, J. S. Tyhonas, Y. Chuang., *J. Org. Chem.* 1994, 59, 579.
- 11) S. Aronoff, M. Calvin., *J. Org. Chem.* 1943, 8, 205.
- 12) D. Dolphin., *J. Heterocycl. Chem.* 1970, 7, 275.
- 13) H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa., *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 767.
- 14) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grazynski, K. Rachlewicz, T. Glowiac., *Angew. Chem. Int. Ed.* 1994, 33, 779.
- 15) J. L. Kong, P. A. Loach., *J. Heterocycl. Chem.* 1980, 17, 737.
- 16) Griffiths., *J. Chem. Soc. Rev.* 1972, 1, 481-493.
- 17) G. S. Hartley., *J. Chem. Soc.*, 1938, 633
- 18) H. Rau, E. Lddecke., *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 1616.
- 19) H. Knoll, *Handb. Org. Photochem. Photobiol.* 2004.
- 20) P. Cattaneo, M. Persico., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, 1, 4739-4743.
- 21) T. Fujino, S. Y. Arzhantsev, T. Tahara., *J. Phys. Chem. A.* 2001, 105, 8123.

- 22) H. Rau., Azo Compounds; *Photochromism – Mol. Syst.* 1990.
- 23) H. Rau, J. K. Rabek., *Photochem. Photophys.* Vol II, 1990, p. 119.
- 24) P. P. Birnbaum, J. H. Linford, D. W. G. Style., *Trans. Farad. Soc.* 1953, 49, 735-744.
- 25) Brode, W. R.; Gould, J. H.; Wyman, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 4641-4646.
- 26) Griffiths., *J. Chem. Soc. Rev.* 1972, 1(4), 481-493.
- 27) E. Rivera. *Materiales Avanzados.* 2004, 2, 23-30.
- 28) a) T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida., *Nature.* 2006, 440, 512; b) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore., *Chem. Commun.* 2006, 1169; c) J. L. Rodríguez-Redondo, A. Sastre-Santos, F. Fernández- Lázaro, D. Soares, G. C. Azzellini, B. Elliott, L. Echegoyen., *Chem. Commun.* 2006, 1265.
- 29) a) T. Ikeda, J. M. Lintulu, N. Aratani, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka., *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 3193; b) H. S. Cho, D. H. Jeong, D. Kim, Y. Matsuzak, K. Tanaka, A. Tsuda, A. Osuka., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14642.
- 30) a) J. M. Lehn., *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 5910; b) G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek., *Chem. Rev.* 2005, 105, 1281; c) K. Kinbara, T. Aida., *Chem. Rev.* 2005, 105, 1377.
- 31) L. J. Esdaile, P. Jensen, J. C. McMurtrie, D. P. Arnold. *Commun. Porphyrinoids.* 2006.
- 32) D. I. Schuster, K. Li, D. M. Guldi, A. Palkar, L. Echegoyen, C. Stanisky, R. James Cross, M. Niemi, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen., *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 521, 15973 – 15982.
- 33) K. Suwa, J. Otsuki, K. Goto., *J. Phys. Chem. A.* 2010, 114, 884–890.
- 34) V. P. Maïke, R. Goddard, S. Hecht., *J. Org. Chem.* 2006, 71, 7846-7849.
- 35) E. F. Pratt, T. P. McGovern., *J. Org. Chem.* 1964, 29, 6, 1540–1543.
- 36) D. I. Schuster, K. Li, D. M. Guldi, A. Palkar, L. Echegoyen, C. Stanisky, R. J. Cross, M. Niemi, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen., *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 521, 15973 – 15982.
- 37) L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2382.
- 38) L. R. Milgrom., *The Colours of Life*, OUP, Oxford. 1997.
- 39) a) M. Gouterman., *J. Mol. Spec.* 1961, 6, 138. b) M. Gouterman, G. H. Wagnière, L. C. Snyder., *J. Mol. Spec.* 1963, 11, 108. 1982, p. 43.
- 40) M. Grätzel., *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2000, 8, 171.

- 41) M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. I. Officer, W. M. Campbell, A. K. Burrell, M. Grätzel., *Langmuir*. 2004, 20, 6514.
- 42) S. V. Natarajan, S. Ambigapathy, N. Hitoshi, M. Hiroshi, K. Yoshiyuki., *Int. J. Quantum Chem.* 2011, 111, 2340.
- 43) N. Katsunori, K. Kei, O. Atsuhiko, U. Masanobu, K. Nagao., *J. Inorg. Biochem.* 2008, 102, 466. 44) Y-H. Zhang, L-H. Zhao, W-J. Ruan, Y. Xu., *Spectrochim. Acta Part A.* 2011, 79, 1449.
- 45) M. P. Balanay, D. H. Kim., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 5121.
- 46) O. Cramariuc, T. I. Hukka, T. T. Rantala., *J. Phys. Chem. A.* 2004, 108, 9435.
- 47) D. S. Corinne, L. B. Jonathan, L. S. Amy, W. Birgit, L. Nicolai, *Inorg. Chem. Acta.* 2012, 380, 148.
- 48) L. Xia, K. L. Y. Edwin, V. Suresh, P. S. Ronald, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 1298.
- 49) L-F. Wang, X-W. Meng, F-Q. Tang., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 2010, 956, 26.
- 50) Y. Chan, Y. Li-Kai, G. Wei, L. Chun-Guang, Ping Song, S. Zhong-Min., *Dalton Trans.* 2010, 39, 7645–7649
- 51) Y. Zhu, S. Zhou, Y. Kan, Z. Su., *Int. J. Quantum Chem.* 2007, 107, 1614.
- 52) M. E. Casida, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 2009, 914, 3.
- 53) (a) G. Knoer, *Inorg. Chem. Commun.* 2001, 4, 160; (b) N. Sheng, J. Sun, Y. Bian, J. Jiang, D. Xu., *J. Porph. Phthal.* 2009, 13, 275.
- 54) X. Camps, E. Dietel, A. Hirsch, S. Pyo, L. Echegoyen, S. Hackbarth, B. Roeder., *Chem. Eur. J.* 1999, 5, 2362.
- 55) (a) J. Brettar, J-P. Gisselbrecht, M. Gross, N. Solladie., *Chem. Commun.* 2001, 8, 733; (b) L. Flamigni, A. M. Talarico, B. Ventura, R. Rein, N. Solladie., *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 701.
- 56) E. Aguilar-Ortíz, G. Zaragoza-Galán, N. Solladié, R. Rein, M. Aguilar-Martínez, N. Macías-Ruvalcaba, E. Rivera., *Synthetic Metals.* 2011.
- 57) G. Zaragoza-Galán, M. A. Fowler, J. Duhamel, R. Rein, N. Solladié, E. Rivera. *Langmuir.* 2012.

- 58) M. Ruimin, P. Guo, L. Yang, L. Guo, Q. Zeng, G. Liu, X. Zhang., *THEOCHEM*. 2010, 942, 131–136.
- 59) X. Liu, E. K. L. Yeow, S. Velate, R. P. Steer., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, 1298–1309.
- 60) M. Ruimin, P. Guo, H. Cui, X. Zhang, K. Mohammad. Michael Gratzel., *J. Phys. Chem. A*. 2009, 113, 10119–10124.
- 61) a) W. Kohn, A. D. Becke, D. R. Parr., *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12974-12980; b) P. Hohenberg, W. Kohn., *Phys. Rev.* 1964, 136, B864-B871; c) W. Kohn, L. Sham., *J. Phys. Rev.* 1965, 140 A1133-A1138.
- 62) E. Runge, E. K. U. Gross., *Phys. Rev. Lett.* 1984, 52, 12, 997–1000.
- 63) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 64) M. T. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi., *J. Chem. Phys.*, 1997, 107, 3032.
- 65) B. Mennucci, J. Tomasi., *J. Chem. Phys.*, 1997, 106, 5151.
- 66) J. L. Gázquez, A. Cedillo, A. Vela., *J. Phys. Chem. A.*, 2007, 111, 1966. b) J. L. Gázquez, *J. Mex. Chem. Soc.*, 2008, 52, 3. c) J. Z. Ramírez-Ramírez, R. Vargas, J. Garza, J. L. Gázquez., *J. Phys. Chem. A.*, 2010, 114, 7945.
- 67) D. Jacquemin, E. A. Perpète, I. Ciodini, C. Adamo., *J. Chem. Theor. Comput.* 2010, 6, 1532.

68) (a) A. D. Becke., *Phys. Rev. A.*, 1988, 38, 3098. (b) B. Mielich, A. Savin, H. Stoll, H. Peuss., *Chem. Phys. Lett.* 1989, 157, 200. (c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr., *Phys. Rev. B.*, 1988, 37, 785.

69) Zhao, Y.; Donald, G. Truhlar., *Theor. Chem. Acc.* 2008, 120, 215- 241.

70) a) G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, J. Mantzaris., *J. Chem. Phys.* 1988, 89, 2193-218. b) G. A. Petersson, M. A. Al-Laham., *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 6081-90.

71) (a) M. Avelar, A. Martínez, *J. Mex. Chem. Soc.* (in press); (b) F. J. Tenorio, R. Sato-Berru, J. M. Saniger, A. Martínez, *Int. J. Quantum Chem.* DOI: 10.1002/qua.24153.

72) L. H. Skibsted, *J. Agric Food Chem.* 2012, 60, 2409.

73) H. K. Hombrecher, K. Ludtke., *Tetrahedron Lett.* 1993, 49, 42, 9489-9494.

## ANEXOS

## Espectros Infrarrojos:

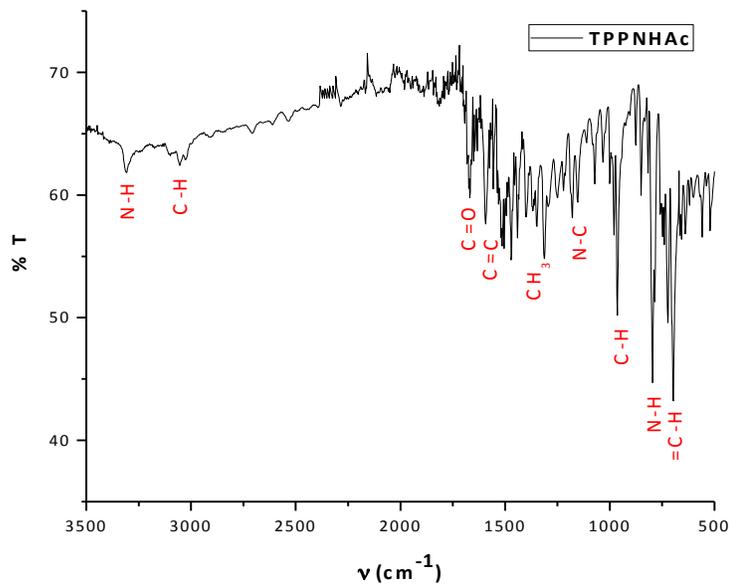
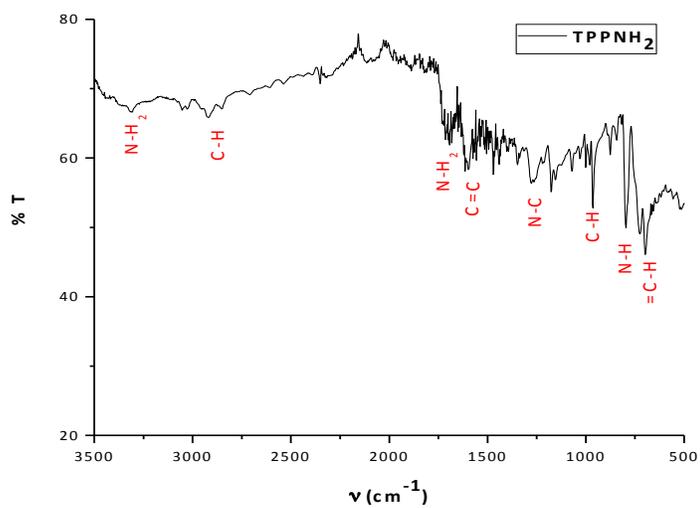


Figura A. Espectro FT-IR de TPPNHAc.

Figura B. Espectro FT-IR de TPPNH<sub>2</sub>.

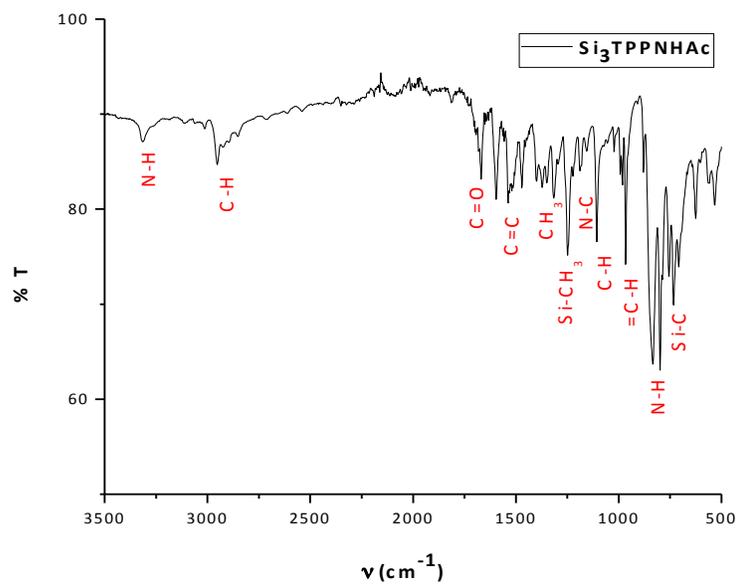


Figura C. Espectro FT-IR de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNHAc}$ .

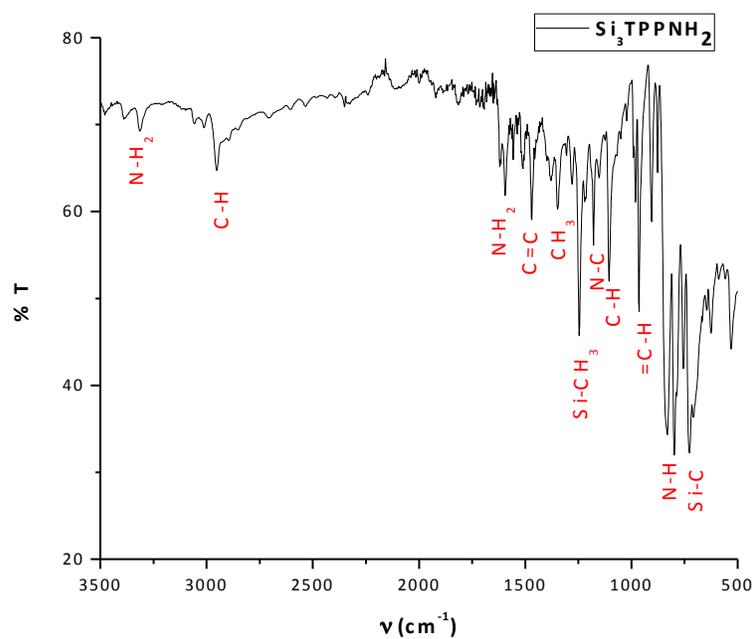
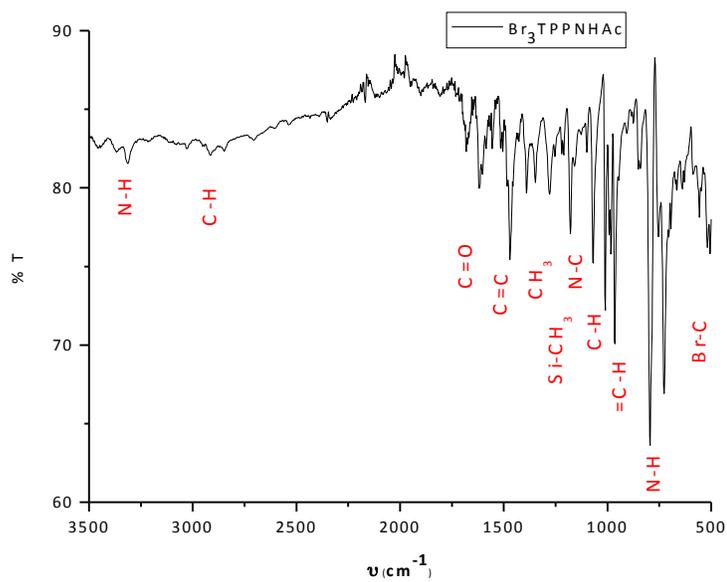
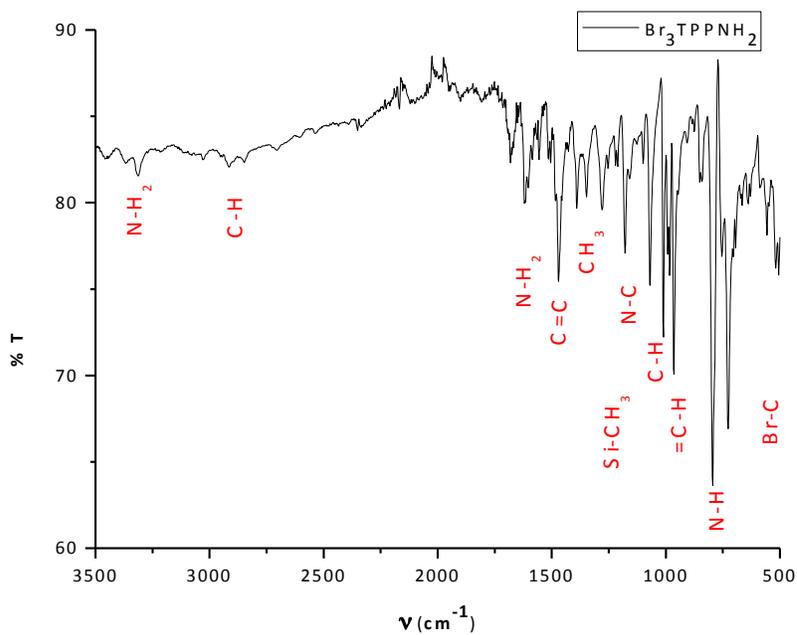


Figura D. Espectro FT-IR de  $(\text{TMS})_3\text{TPPNH}_2$ .

Figura E. Espectro FT-IR de  $\text{Br}_3\text{TPPNHAc}$ .Figura F. Espectro FT-IR de  $\text{Br}_3\text{TPPNH}_2$ .

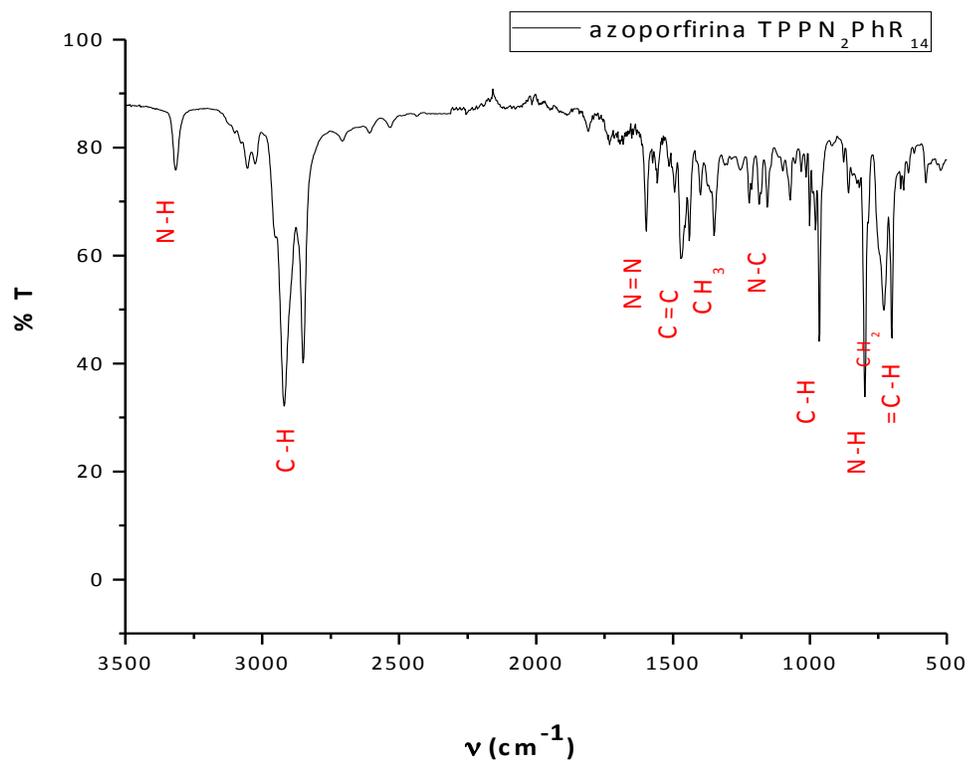
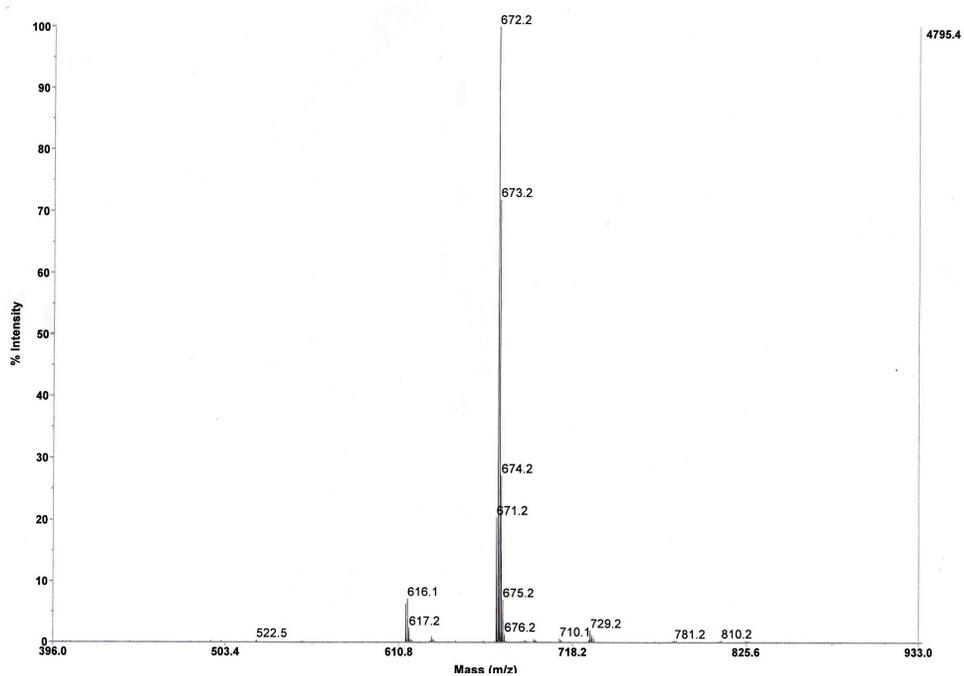
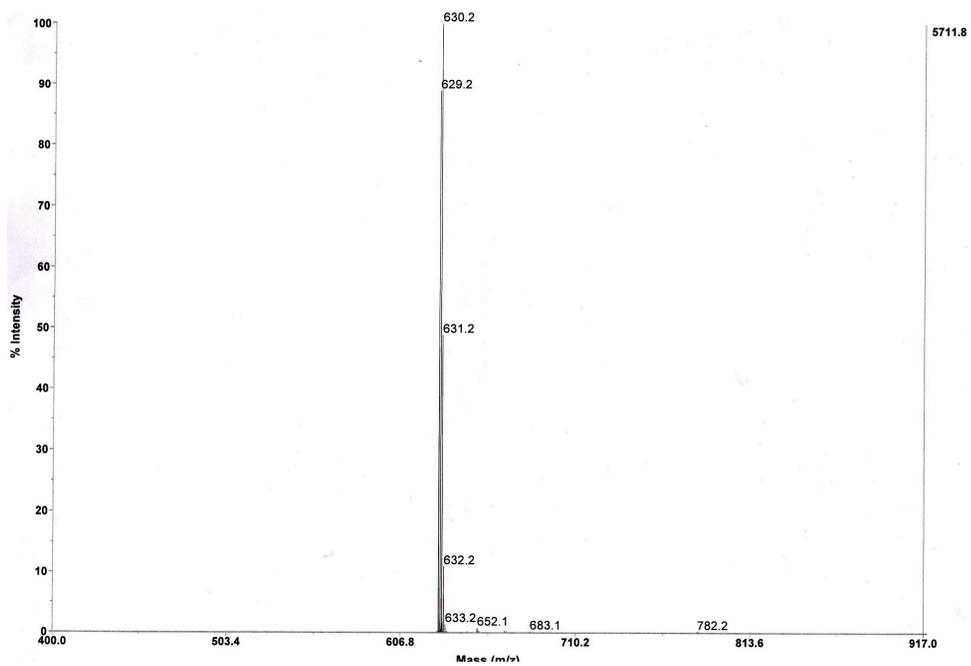


Figura G. Espectro de FT-IR de TPPN<sub>2</sub>PhR<sub>14</sub>.

**Espectros de Masas (MALDI-TOF):****Figura H.** Espectro de masas de TPPNHAc, (BP = 672.2).**Figura I.** Espectro de masas de TPPNH<sub>2</sub>, (BP = 630.2).

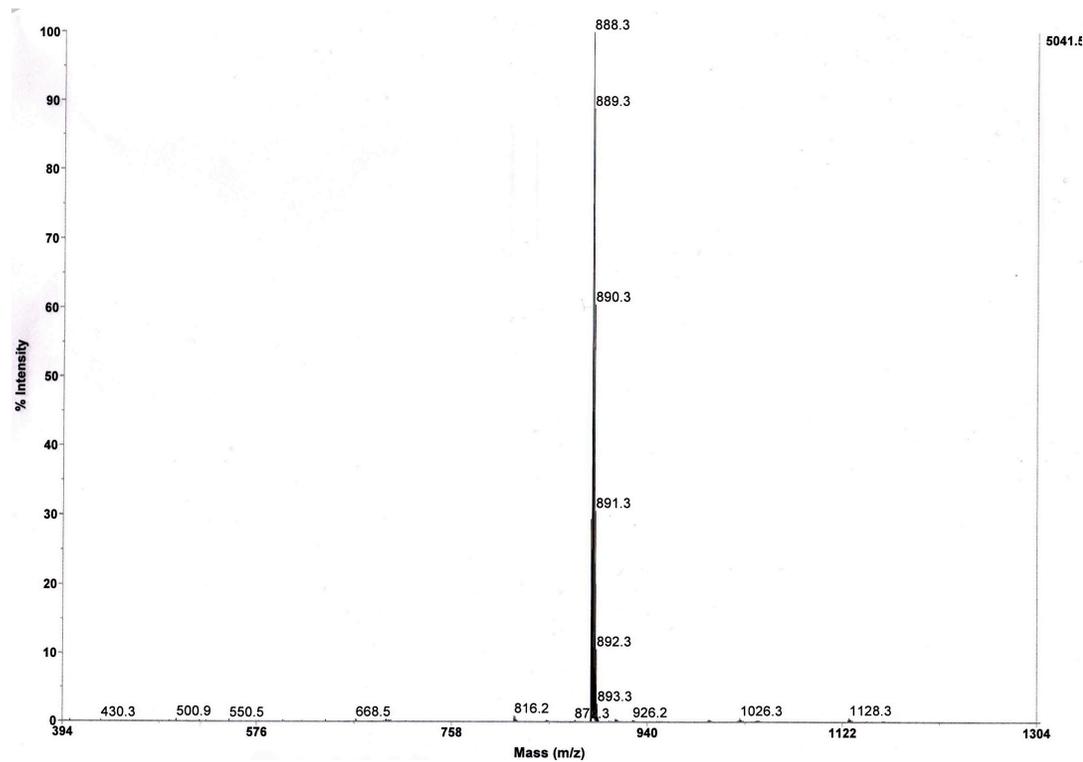


Figura J. Espectro de masas de TMS<sub>3</sub>TPNHAc, (BP = 888.3).

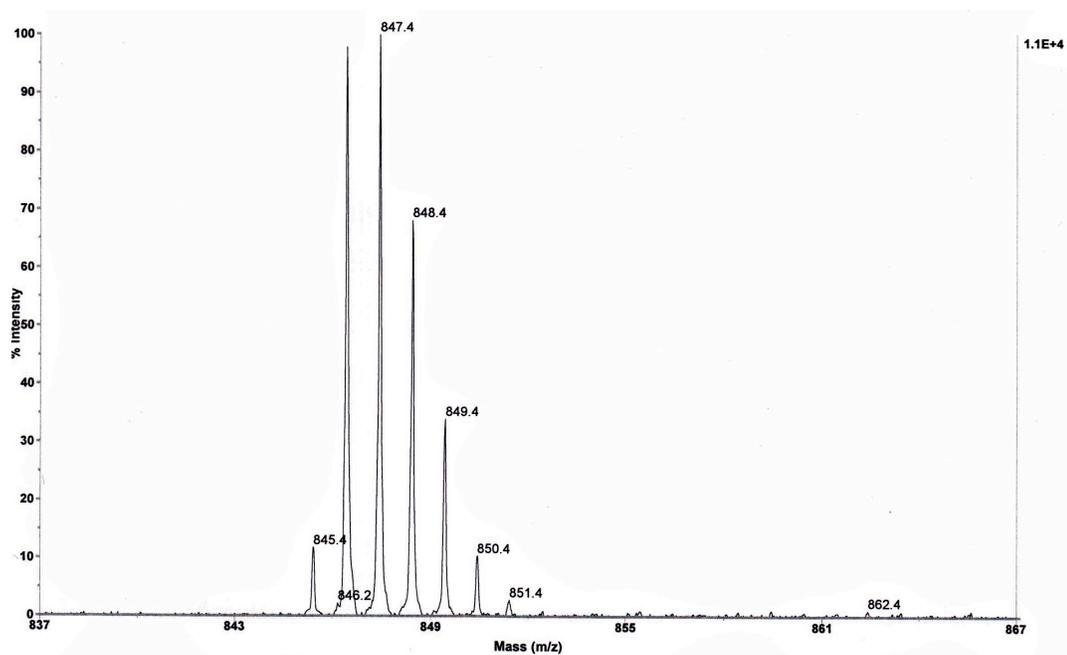


Figura K. Espectro de masas de TMS<sub>3</sub>TPNH<sub>2</sub>, (BP = 847.4).

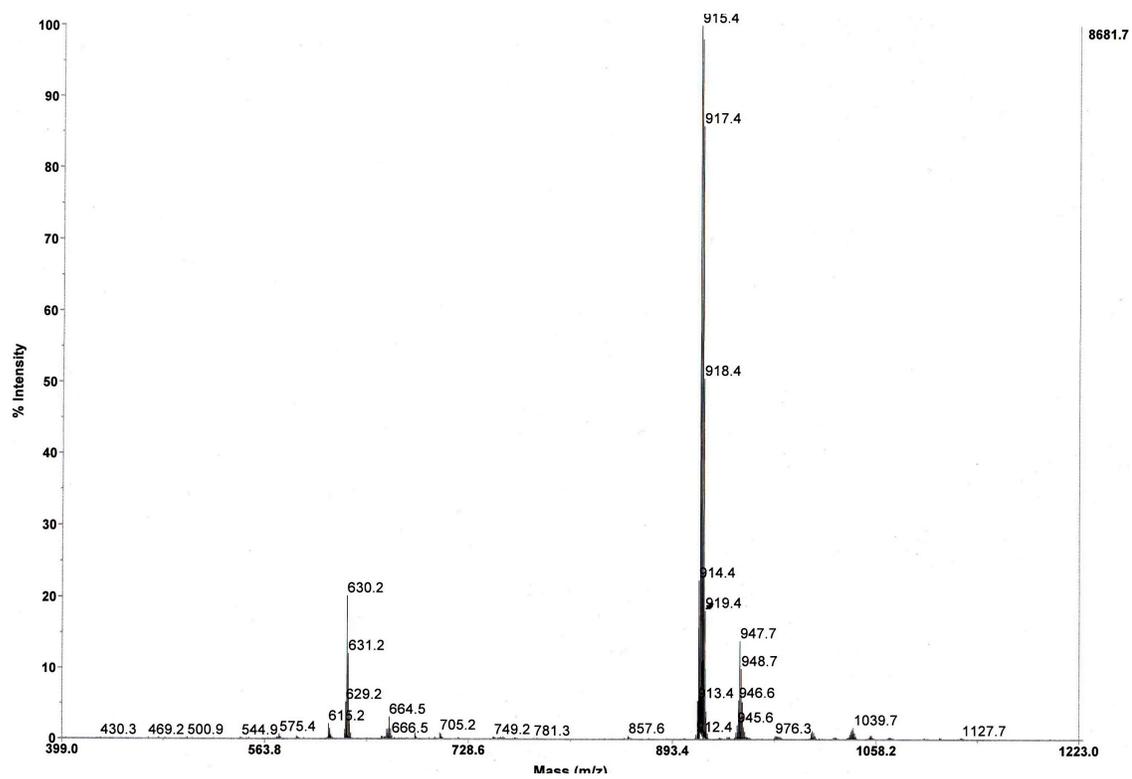


Figura L. Espectro de masas de TPPN<sub>2</sub>PhR<sub>14</sub> (BP = 915.4).

# Theoretical Study of Novel Porphyrins Bearing Electron Donor–Acceptor Groups

Carolina Caicedo, Ana Martínez\* and Ernesto Rivera

This research project is focused on molecules that comprise a series of asymmetrically A<sub>3</sub>B-type meso-substituted free-base porphyrins and their related Zn-metalloporphyrins. A and B were taken as electron-donor and electron-acceptor groups. Full geometry optimizations without symmetry constraints were performed with B3LYP/6-31G(d,P) methodology. Time-dependent density functional theory calculations of the optimized structures indicate that there is a good agreement with the available experimental results. The highest occupied molecular orbital–lowest occupied molecular orbital (LUMO) gaps (ranging between 2.62 and 2.80 eV) are similar to those reported before for other porphyrins (2.29 eV). Also, the LUMO

is situated close to the conduction band of titanium oxide, increasing the possibility of a charge transfer process. As porphyrins may act as electron transfer systems, the electron donor–acceptor capacity of these systems is characterized using two parameters; electrodonating ( $\chi^-$ ) and electroaccepting ( $\chi^+$ ) electronegativity. The main goal of this investigation is to analyze the electronic structure and the donor–acceptor properties of these porphyrins to see if these compounds could be useful for further applications related to the design of solar cells. © 2012 Wiley Periodicals, Inc.

DOI: 10.1002/qua.24316

## Introduction

Porphyrins are part of a very important family of fluorophores, which have been widely studied in the context of macromolecular and material sciences.<sup>[1–4]</sup> These chromophores are highly delocalized  $\pi$ -systems, considered as a unique category of ionic scavengers, whose defined characteristics arise from the heteroatoms present in their structure.<sup>[5]</sup> Because of their efficient light absorption, porphyrins have been the subject of intense research for the purpose of solar energy transfer and electron transfer systems.<sup>[6–9]</sup> The incorporation of porphyrins into polymers permits easy handling, recycling, and adaptation of this important set of complexant agents for ongoing processes. Porphyrins have also been used in the synthesis of push-pull  $\pi$ -conjugated systems bearing electron-donor and electron-acceptor groups and also in the design of dendritic molecules able to act as molecular antennae for photovoltaic applications.<sup>[6,7]</sup> Moreover, several electro- and photoactive units have been incorporated into porphyrins to tune their electronic and photophysical properties. The electron donor–acceptor character of porphyrins can also be modified, depending on their coordination state and their photoactive units which are linked together.<sup>[10–12]</sup> Thus, the preparation, electronic, and optical properties of several porphyrin derivatives, linked to electro- and photoactive units such as fullerene C<sub>60</sub>,<sup>[10]</sup> anthracene,<sup>[11]</sup> pyrene,<sup>[12]</sup> and functionalized porphyrins<sup>[13]</sup> have been described in the literature. In the context of theoretical studies, certain authors use density functional theory (DFT) calculations,<sup>[14–24]</sup> to study the geometry and electronic structure of porphyrins with varying substituents for the purpose of designing an efficient material with the potential applications of an organic-based dye for solar cells. Usually, the absorption spectra are interpreted qualitatively in terms of

the Gouterman's four-orbital model<sup>[25–27]</sup> which only considers transition in the cases of the two highest occupied and the two lowest unoccupied molecular orbitals.

In previous works, it has been established that the porphyrin synthesizers for dye-sensitized solar cells must absorb most of the radiation from the solar light in the near-IR and visible regions and for this purpose, the energy difference between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest occupied molecular orbital (LUMO) should be approximately 2 eV, since this value corresponds to the maximum in the solar radiation energy spectrum. For this reason, the HOMO–LUMO energy gap is a good parameter to analyze the potential efficiency of these materials. Likewise, it is important that the LUMO to be situated above and close to the conduction band of titanium oxide, to augment the charge transfer character. Using these two parameters: the HOMO–LUMO gap and the value of the LUMO energy when compared to the conduction band of titanium oxide, in a previous work,<sup>[17]</sup> the authors analyzed Zn meso-tetraphenylporphyrin (ZnTPP) complexes bearing different substituents and found that inserting thiophene units produces materials that improve these properties than porphyrins with other substituents. Another report<sup>[18]</sup> indicated that the asymmetric substitution of the porphyrin rings will result in a strong mixing of configurations, which contributes to the red shift of the absorption spectra. In all these studies, the absorption spectra were analyzed with reference to Gouterman's four orbital model.

C. Caicedo, A. Martínez, E. Rivera  
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, C.P. 04510 México D.F. México  
E-mail: martina@iim.unam.mx

© 2012 Wiley Periodicals, Inc.

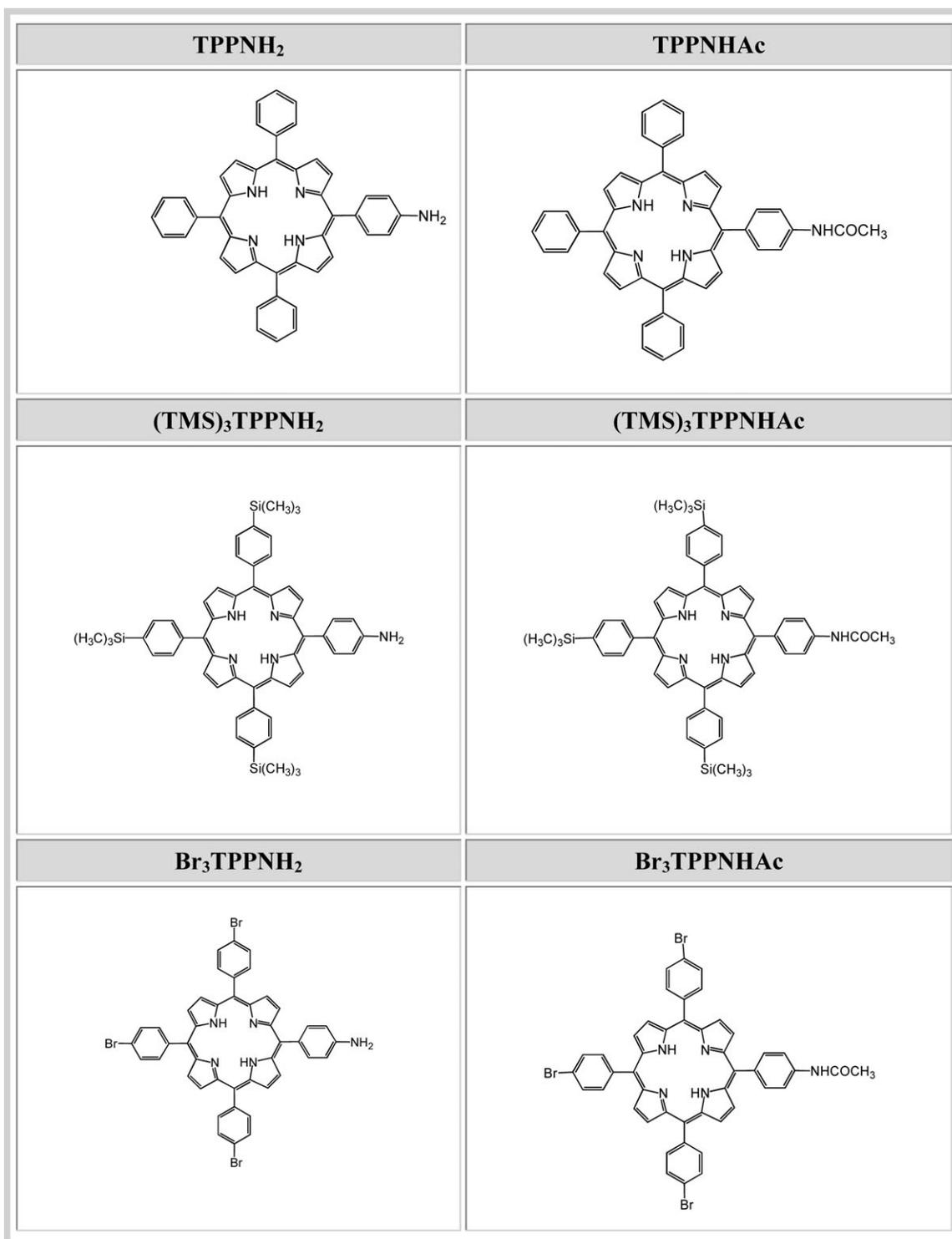


Figure 1. Molecular structures of the studied compounds. The corresponding Zn metallated were also analyzed.

In view of the fact that the design of molecular antennae and push-pull  $\pi$ -conjugated systems is one of the main interests of our group, we performed the synthesis and characterization of some porphyrin derivatives that are unusual in terms of their solubility in common organic solvents and their capacity of acting either as electron-donor or electron-acceptor groups (see Supporting Information). The meso-substituted free-base porphyrins that were synthesized are:

5-(4-aminophenyl)10,15,20-triphenyl porphyrin (TPPNH<sub>2</sub>) and 5-(4-acetamidophenyl) 10,15,20-triphenyl porphyrin (TPPNHAc) with different substituents as illustrated in Figure 1. These constitute meso-substituted A<sub>3</sub>B-type porphyrins which contain two different groups that are electron-donors: aminophenyl and acetamidophenyl. Another substituent is bromide (Br) which is a very well-known electron-acceptor. Trimethylsilyl (TMS) was also used to find a substituent that is neither an

electron donor nor an electron acceptor group. The optical properties of all these compounds have been determined by absorption spectroscopy (experimental details are included as Supporting Information). It is important to note that neither the synthesis, nor the electronic structure of TPPNH<sub>2</sub> and TPPNHAc porphyrins has previously been reported. The theoretical study of the related Zn-metalloporphyrins is also discussed. Time-dependent DFT (TD-DFT) calculations have been carried out with B3LYP, to make a comparison between the theoretical and the experimental UV–visible spectra. This methodology was previously used with success in the study of other molecules and porphyrins.<sup>[16,17,20–24]</sup> The electronic structure of these porphyrins was also determined to find materials that are apt for creating solar cells. To facilitate the charge transfer to the electrodes in a solar cell, it is important to have an electron-donor group with low ionization energy and an electron-acceptor group with high electron affinity. Considering that porphyrins may act as electron transfer systems, it is worth to characterize the electron donor–acceptor capacity of these systems. In this report, we propose two parameters; electrodonating ( $\chi^-$ ) and electroaccepting ( $\chi^+$ ) electronegativity, to characterize these compounds. Thus, the main goal of this investigation is to analyze the electronic structure and the donor–acceptor properties of these porphyrins.

## Computational Details

Previous TD-DFT benchmark<sup>[28]</sup> reports indicate that the results obtained with B3LYP are in good agreement with experimental values. Density functional approximation<sup>[29]</sup> as implemented in *Gaussian 09*<sup>[31]</sup> was used for all calculations. Full geometry optimization without symmetry constraints and frequency analyses were carried out for all the stationary points using the three parameters hybrid B3LYP functional.<sup>[32]</sup> In all cases, calculations were done in gas phase with 6-31g (d,p) basis sets.<sup>[33]</sup> Harmonic frequency analysis allowed us to verify optimized minima. The local minima were identified with the number of imaginary frequencies (NIMAG = 0). The absorption spectra have been computed with TD-DFT using B3LYP functional and the same basis sets. Theoretically, the intensity of the band is expressed in terms of the oscillator strengths (*f*). Stationary points were first modeled in gas phase (vacuum), and solvent effects were included *a posteriori*, applying single point calculations at the same level of theory, using a polarisable continuum model, specifically the integral-equation-formalism-PCM (Polarisable Continuum

Model)<sup>[34,35]</sup> with chloroform as solvent to make a comparison with available experimental results.

In DFT, the first derivative of the energy with respect to the number of electrons at constant external potential is identified as the chemical potential,  $\mu$ . From the results of Gázquez et al.<sup>[36]</sup> it is possible to define two different electronegativities for the charge transfer process: one that describes the donation ( $\chi^-$ ) and another one that is useful for the electron acceptance ( $\chi^+$ ).

$$\chi^- = \frac{1}{4}(3I + A) \quad (1)$$

$$\chi^+ = \frac{1}{4}(I + 3A) \quad (2)$$

Lower values of  $\chi^-$  imply a better electron donor and larger values of  $\chi^+$  represent a better electron acceptor character. These parameters were used with success previously.<sup>[37]</sup> *I* and *A* refer to one electron transfer processes whilst  $\chi^-$  and  $\chi^+$  consider fractional charge transfer reactions. As the partial charge transfer is one of the main intermolecular factors that dominates the binding energies in many reactions,  $\chi^-$  and  $\chi^+$  will be better parameters than *I* and *A* to describe the electron donor–acceptor properties of these systems.

## Results and Discussion

### UV–visible spectra

In Table 1, we present the obtained results for the six substituted TPPNH<sub>2</sub> and TPPNHAc porphyrins shown in Figure 1 and

**Table 1.** Theoretical and available experimental data (see Supporting Information) of the maximum absorption UV–vis.

Label	$\lambda_{\text{max}}$ (nm) Theo	$\lambda_{\text{max}}$ (nm) Exp	MO	Energy (eV)	<i>f</i>	Electronic transition configurations
TPPNH <sub>2</sub>	393	419	L+1	-2.12	1.42	H-1 → L (35%)
			L	-2.14		H-2 → L+1 (23%)
			H	-4.78		H → L+1 (23%)
			H-1	-5.14		H → L+1 (19%)
(TMS) <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub>	395	422	L+1	-2.11	1.49	H-1 → L (35%)
			L	-2.13		H-2 → L+1 (23%)
			H	-4.76		H → L+1 (22%)
			H-1	-5.13		H-1 → L+1 (20%)
Br <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub>	396	422	L+1	-2.38	1.55	H-1 → L (34%)
			L	-2.41		H-1 → L+1 (25%)
			H	-5.03		H → L+1 (21%)
			H-1	-5.40		H-2 → L+1 (20%)
TPPNHAc	402	419	L+1	-2.30	1.68	H-1 → L (45%)
			L	-2.32		H → L+1 (30%)
			H	-4.98		H-1 → L+1 (15%)
			H-1	-5.31		H → L (10%)
(TMS) <sub>3</sub> TPPNHAc	404	421	L+1	-2.28	1.86	H-1 → L (38%)
			L	-2.30		H → L+1 (26%)
			H	-4.96		H-1 → L+1 (22%)
			H-1	-5.29		H → L (14%)
Br <sub>3</sub> TPPNHAc	406	422	L+1	-2.56	z	H-1 → L+1 (39%)
			L	-2.58		H → L (25%)
			H	-5.23		H-1 → L (21%)
			H-1	-5.57		H → L+1 (15%)

Molecular orbital contribution of the two HUMO and two LUMO of TPPNH<sub>2</sub> and TPPNHAc porphyrins, oscillator strength (*f*), and electronic transition configuration composition.

Table 2. Theoretical data of the maximum absorption UV-vis

Label	$\lambda_{\max}$ (nm)	MO	Energy (eV)	$f$	Electronic transition configurations
TPPNH <sub>2</sub> -Zn	398	L+1	-2.05	0.95	H-1 → L+1 (30%)
		L	-2.06		H-2 → L (27%)
		H	-4.84		H-3 → L (24%)
(TMS) <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub> -Zn	400	L+1	-2.04	1.13	H-1 → L+1 (32%)
		L	-2.06		H-2 → L (29%)
		H	-4.82		H-3 → L (21%)
Br <sub>3</sub> TPPNH <sub>2</sub> -Zn	402	L+1	-2.31	1.20	H-1 → L+1 (33%)
		L	-2.34		H-2 → L (25%)
		H	-5.08		H-3 → L (22%)
TPPNHAc-Zn	406	L+1	-2.23	1.56	H-1 → L+1 (47%)
		L	-2.24		H → L (34%)
		H	-5.04		H-3 → L (19%)
(TMS) <sub>3</sub> TPPNHAc-Zn	407	L+1	-2.21	1.65	H-1 → L+1 (48%)
		L	-2.22		H → L (35%)
		H	-5.02		H-3 → L (17%)
Br <sub>3</sub> TPPNHAc-Zn	409	L+1	-2.49	1.64	H-1 → L (43%)
		L	-2.50		H → L+1 (32%)
		H	-5.29		H-3 → L+1 (14%)
		H-1	-5.50		H-2 → L+1 (11%)

Molecular orbital contribution of the two HOMO and two LUMO of Zn-metalloporphyrins, oscillator strength ( $f$ ), and electronic transition configuration composition.

those of their corresponding Zn-metallated porphyrins are summarized in Table 2. There are no experimental results for the last ones, but it is possible to use the theoretical values to anticipate the influence of the metal on the UV-visible spectra. In metallated porphyrins, the porphyrin ring system is completely deprotonated. In fact, the metal ion is an acid of Lewis, whereas the deprotonated porphyrins are dianionic ligands and act as Lewis bases; this means that the metal will accept lone pairs of electrons from the porphyrins.

TPPNH<sub>2</sub> and TPPNHAc porphyrins have asymmetric substituted rings so that we can observe a strong mixing of configurations. All the compounds shown in Table 1 exhibited an experimental  $\lambda_{\max}$  value in the range of 419–422 nm, whereas theoretical values fall between 393 and 406 nm, thereby indicating that the maximum error is 6.1%. The bands of TPPNH<sub>2</sub> and TPPNHAc bearing acceptor groups such as Br are slightly red-shifted with respect to the nonsubstituted porphyrins (TPPNHAc vs. Br<sub>3</sub>TPPNHAc, for example), which is in agreement with the experimental results.

The comparison of the calculated  $\lambda_{\max}$  of TPPNH<sub>2</sub> and TPPNHAc porphyrins (Table 1) and the corresponding Zn-metalloporphyrins (Table 2) indicates that in all cases there is a bathochromic shift of the maxima absorption bands due to the presence of this metal. This means that a decrement occurs in terms of the  $\pi$  to  $\pi^*$  energy gap. It is important to remember that metallated porphyrins with Zn are so-called regular metalloporphyrins because they present closed-shell metal atoms. The  $d\pi$  ( $dxz$ ,  $dyz$ ) metal-based orbitals are high

in energy and there is little effect on the  $\pi$  to  $\pi^*$  energy gap in the regular metalloporphyrins electronic spectra. To some extent, this explains the discrete red shift in the spectra.

The electronic transitions of the porphyrins reported in Tables 1 and 2, indicate that TPPNHAc and TPPNH<sub>2</sub> porphyrins follow Gouterman's four orbital model and there are  $\pi$ - $\pi^*$  transitions between HOMO-1 and LUMO or LUMO+1. These outcomes match well with other reports, which explain results by referring to transitions between lower occupied, and higher unoccupied molecular orbitals, as well as those from Gouterman's model.<sup>[25–27]</sup> The transition follows the same trend as the related porphyrins without Zn. Further experiments with Zn-metalloporphyrins are needed to verify these theoretical predictions.

### The HOMO-LUMO gap

As previously indicated in the introduction, useful materials for the design of solar cells must absorb most of the radiation from the solar light in the near-IR and visible regions. For the absorption of light, the value of the HOMO-LUMO gap is crucial. Given that the maximum in the solar radiation energy spectrum corresponds to 2 eV, it is desirable to have an energy gap (HOMO-LUMO) approximating this value. To analyze the possible efficiency of TPPNH<sub>2</sub> and TPPNHAc porphyrins, and the corresponding Zn-metalloporphyrins considering the HOMO-LUMO energy gap, in Figures 2 and 3 we pre-

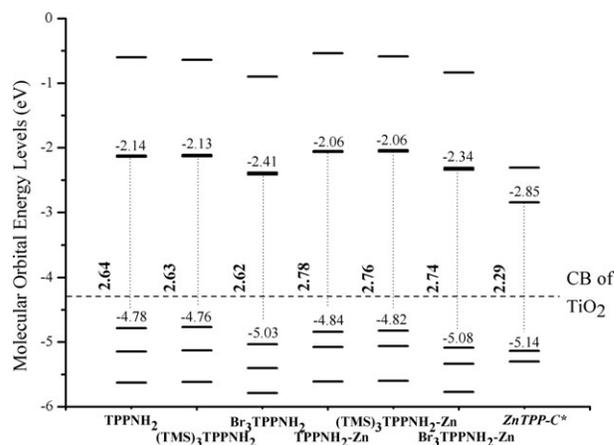
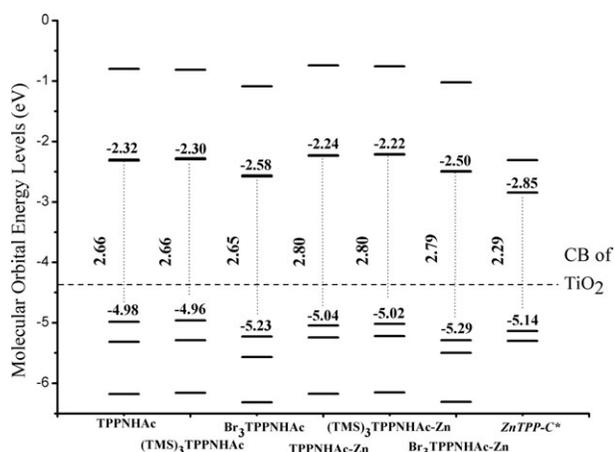


Figure 2. Molecular orbital energy diagram for TPPNH<sub>2</sub> porphyrins. ZnTPP-C was reported in Ref. [17]. CB is the conduction band of titanium oxide.

sented these values and in Tables 3 and 4 we included the molecular orbital picture of the HOMO and the LUMO. For comparison, other values for ZnTPP-C porphyrin that were previously reported are also included in Figures 2 and 3. For TPPNH<sub>2</sub> and TPPNHAc porphyrins bearing different substituents, the HOMO-LUMO energy gap is similar (2.64–2.66 eV), whereas in the case of Zn-metalloporphyrins the HOMO-LUMO energy gap is larger in all cases (2.74–2.80 eV). Comparisons with other previously described porphyrins<sup>[17]</sup> are also important and for such comparison it is necessary that the results to have been acquired with the same theoretical approach. In



**Figure 3.** Molecular orbital energy diagram for TPPNHAc porphyrins. ZnTPP-C was reported in Ref. [17]. CB is the conduction band of titanium oxide.

this case, all the results were obtained within the B3LYP approximation. Results illustrated in Figures 2 and 3 indicate that the HOMO–LUMO gaps of all the molecules considered in this study vary from 2.62 ( $\text{Br}_3\text{TPPNH}_2$ ) to 2.80 eV [TPPNHAc-Zn and  $(\text{TMS})_3\text{TPPNHAc-Zn}$ ]. These values are higher by at least 0.33 eV with respect to the ZnTPP-C porphyrins (2.29 eV) previously reported.<sup>[17]</sup> However, all values are near 2.0 eV and these types of porphyrins should therefore represent promising materials for solar cell design. Besides, the LUMO values are also important for the efficiency of solar cells, and it is necessary that the LUMO should be situated close to the conduction band of titanium oxide, to increase charge transfer behavior. As presented in Figures 3 and 4, the LUMO of  $\text{Br}_3\text{-TPPNH}_2$  and  $\text{Br}_3\text{-TPPNHAc}$  porphyrins are closer to the conduction band of titanium oxide than the other porphyrins included in

this study, and they are similar to that previously reported for other molecules (2.41–2.58 vs. 2.85 eV). Consequently, the presence of Br may favor the charge transfer process.

According to Figures 2 and 3, it is evident that Zn increases the HOMO–LUMO gap. For metallated porphyrins, the LUMO are higher in energy and the HOMO are lower in energy. Consequently, the energy difference between the LUMO and the conduction band of titanium oxide is larger, and the HOMO–LUMO energy gap is also higher than that predicted for porphyrins without metal. Apparently the presence of Zn in TPPNH<sub>2</sub> and TPPNHAc porphyrins does not represent an advantage in terms of requirements for solar cell design.

Tables 3 and 4 indicate that the identity of the HOMO and LUMO molecular orbitals are very similar and do not depend on the substituents. In the case of Zn-metalloporphyrins, the  $d\pi$  ( $dxz$ ,  $dyz$ ) metal-based orbitals correspond to the HOMO orbitals that are lower in energy than the HOMO of the analogous porphyrins. The LUMO orbitals of the metallated porphyrins are higher in energy, but they are similar to the LUMO orbitals of TPPNH<sub>2</sub> and TPPNHAc porphyrins. Consequently, the metal affects the  $\pi$  to  $\pi^*$  energy gap in the electronic spectra, conforming with that expected for regular metalloporphyrins. Overall, the most important difference corresponds to TPPNH<sub>2</sub> and TPPNHAc bearing Br groups. The presence of this substituent produces greater negative values for the molecular orbital energies in all cases, corresponding to the electronegativity of this atom, but the molecular orbital diagram is similar.

### Electron-donor acceptor properties

The electron donor–acceptor electronegativities are important in order to determine the electron transfer capability of these molecules. In previous reports<sup>[38,39]</sup> the electron donor–acceptor properties were considered simultaneously using a

Table 3. Molecular orbital picture of HOMO and LUMO of TPPNH <sub>2</sub> porphyrins. [Color table can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]			
TPPNH <sub>2</sub>	$(\text{TMS})_3\text{TPPNH}_2$	$\text{Br}_3\text{TPPNH}_2$	
–2.14 (LUMO)	–2.13 (LUMO)	–2.41 (LUMO)	
–4.78 (HOMO)	–4.76 (HOMO)	–5.03 (HOMO)	
TPPNH <sub>2</sub> -Zn	$(\text{TMS})_3\text{TPPNH}_2\text{-Zn}$	$\text{Br}_3\text{TPPNH}_2\text{-Zn}$	
–2.06 (LUMO)	–2.06 (LUMO)	–2.34 (LUMO)	
–4.84 (HOMO)	–4.82 (HOMO)	–5.08 (HOMO)	

The corresponding energy values are given in electron volt.

**Table 4.** Molecular orbital picture of HOMO and LUMO for TPPNHAc porphyrins. [Color table can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

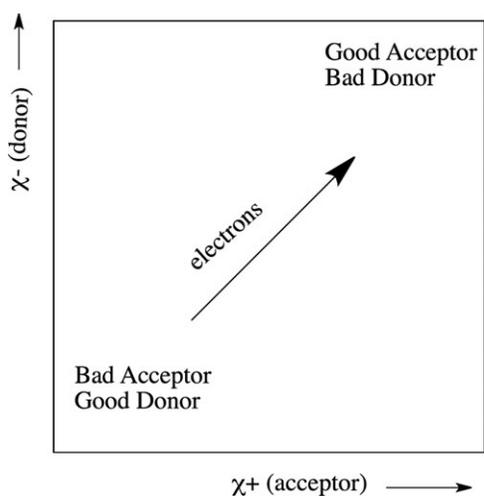
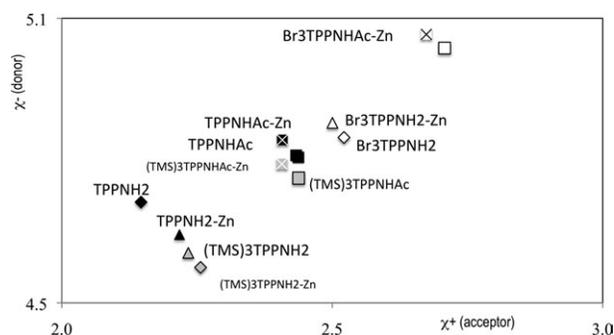
TPPNHAc	(TMS) <sub>3</sub> TPPNHAc	Br <sub>3</sub> TPPNHAc
−2.32 (LUMO)	−2.30 (LUMO)	−2.58 (LUMO)
−4.98 (HOMO)	−4.96 (HOMO)	−5.23 (HOMO)
TPPNHAc-Zn	(TMS) <sub>3</sub> TPPNHAc-Zn	Br <sub>3</sub> TPPNHAc-Zn
−2.24 (LUMO)	−2.22 (LUMO)	−2.50 (LUMO)
−5.04 (HOMO)	−5.02 (HOMO)	−5.29 (HOMO)

The corresponding energy values are given in electron volt.

donor–acceptor map (DAM), a novel 2D classification. There, the authors used the DAM to identify the capability as antioxidants or antireductants of several substances such as carotenoids. The DAM is a useful tool for qualitative comparison since any substance can be classified in terms of its electron donating–accepting capability. For the purpose of this investigation, a modified DAM is used. In this case, the electron donor–acceptor electronegativities are used to construct the DAM. The modified DAM shown in Figure 4 is a useful tool for the classification as electron donor–acceptors of the molecules reported in this investigation. There are two regions in the DAM, namely: (1) the good electron acceptor zone where the substance is a bad electron donor ( $\chi^-$  large) and a good electron acceptor ( $\chi^+$  large); (2) the good electron donor zone where the substance is a good electron donor ( $\chi^-$  small) and

a bad electron acceptor ( $\chi^+$  small). The electrons will transfer from the good donor to the good acceptor moiety.

As can be seen in Figure 5, the presence of Br increases  $\chi^-$  and  $\chi^+$ . This means that porphyrins become worse electron


**Figure 4.** Donor–acceptor map.

**Figure 5.** DAM for the molecules under study.  $\chi^-$  and  $\chi^+$  are reported in electron volt.

donors and better electron acceptors due to the presence of Br. This is a logical finding since Br is an electronegative atom. The metal effect is not noticeable in the case of partial electron donor–acceptor properties. Although porphyrins can act either as donor or acceptor units, depending on whether they are metallated or not; in most cases these chromophores behave as acceptors in molecular antennae and collect the energy emitted from other donor units. For this reason, it is desirable to increase the electron acceptor properties. We can augment this acceptor characteristic by introducing electron-withdrawing groups into their structure, when the acceptor effect of metallation is not strong enough. This is the case with the Br atom that has more effect on electron donor–acceptor properties than metallation. In summary, metallation

with Zn does not represent an advantage over no-metallated porphyrins in terms of electron donor–acceptor properties, but the presence of Br increment the electron acceptor capability.

## Conclusions

● TPPNH<sub>2</sub> and TPPNHAc porphyrins have asymmetric substituted rings and present strongly mixed configurations. All the electronic transitions follow Gouterman's four orbital model, the electronic transitions are found in HOMO–1 to LUMO or LUMO+1.

● The bands of TPPNH<sub>2</sub> and TPPNHAc bearing acceptor groups, such as Br are red-shifted with respect to the non substituted porphyrins. This is desirable quality in the case of dye-sensitized solar cells. Zn-metalloporphyrins bands are slightly red shifted, due to the presence of the metal in all cases. The transition follows the same trend as the related porphyrins without Zn. Further experiments with Zn-metalloporphyrins are needed to verify these theoretical predictions.

● The HOMO–LUMO gaps of TPPNH<sub>2</sub> and TPPNHAc porphyrins are close to 2.0 eV and consequently, these compounds should be good materials for solar cell design. Moreover, the absorption of light would be facilitated in the case of systems with smaller HOMO–LUMO gaps and this might be an advantage for TPPNH<sub>2</sub> and TPPNHAc porphyrins, when compared to others.

● The electron donor–acceptor properties of porphyrins and metallated porphyrins of this investigation are similar. The presence of Br, an acceptor group, increases the electron acceptor properties, something that could be useful for future applications.

## Acknowledgments

CC is grateful for doctoral scholarship from CONACYT–México (number 226754). The authors are grateful to PAPIIT (Project IN105610) and CONACYT (Project 128788). The work was carried out, using a KanBalam supercomputer, provided by DGTIC, UNAM. The authors would like to acknowledge both Oralia L. Jiménez A and María Teresa Vazquez for Technical support.

**Keywords:** solar cells · TD-DFT · absorption · electro-negativity · synthesis of porphyrins

How to cite this article: C. Caicedo, A. Martínez, E. Rivera, *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, DOI: 10.1002/qua.24316

 Additional Supporting Information may be found in the online version of this article.

- [1] R. J. M. K. Gebbink, B. M. J. M. Suijkerbuijk, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 7396.
- [2] M. O. Senge, M. Fazekas, E. G. A. Notaras, W. Blau, J. Zawadzka, M. O. B. Locos, E. M. N. Mhuircheartaigh, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2737.
- [3] M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Denning, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 3244.
- [4] H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **1999**, *23*, 2323.
- [5] J. Li, L. Yuliang, *J. Porph. Phthal.* **2007**, *11*, 299.
- [6] L. Petit, A. Quartarotolo, A. Adamo, N. Russo, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 2398.
- [7] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435.
- [8] (a) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, J. Seth, V. Palaniappan, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3996; (b) A. Ambrosie, R. W. Wagner, P. D. Rao, J. A. Riggs, P. Hascoat, J. R. Diers, J. Seth, R. K. Lammi, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1023.
- [9] P. A. Liddell, G. Kodis, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7668.
- [10] X. Camps, E. Dietel, A. Hirsch, S. Pyo, L. Echegoyen, S. Hackbarth, B. Röder, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2362.
- [11] (a) J. Brettar, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, N. Solladié, *Chem. Commun.* **2001**, *8*, 733; (b) L. Flamigni, A. M. Talarico, B. Ventura, R. Rein, N. Solladié, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 701.
- [12] (a) G. Knör, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 160; (b) N. Sheng, J. Sun, Y. Bian, J. Jiang, D. Xu, *J. Porph. Phthal.* **2009**, *13*, 275; (c) M. Zhu, Y. Lu, Y. Du, J. Li, X. Wang, P. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy.* **2011**, *36*, 4298.
- [13] T. D. M. Bell, S. V. Bhosale, K. P. Ghiggino, S. J. Langford, C. P. Woodard, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 692.
- [14] S. V. Natarajan, S. Ambigapathy, N. Hitoshi, M. Hiroshi, K. Yoshiyuki, *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111*, 2340.
- [15] N. Katsunori, K. Kei, O. Atsuhiko, U. Masanobu, K. Nagao *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 466.
- [16] Y.-H. Zhang, L.-H. Zhao, W.-J. Ruan, Y. Xu, *Spectrochim. Acta Part A.* **2011**, *79*, 1449.
- [17] M. P. Balanay, D. H. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5121.
- [18] O. Cramariuc, T. I. Hukka, T. T. Rantala, *J. Phys. Chem. A.* **2004**, *108*, 9435.
- [19] D. S. Corinne, L. B. Jonathan, L. S. Amy, W. Birgit, L. Nicolai, *Inorg. Chem. Acta.* **2012**, *380*, 148.
- [20] L. Xia, K. L. Y. Edwin, V. Suresh, P. S. Ronald, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1298.
- [21] L.-F. Wang, X.-W. Meng, F.-Q. Tang, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2010**, *956*, 26.
- [22] (a) M. Ruimin, P. Guo, H. Cui, X. Zhang, K. M. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. A.* **2009**, *113*, 10119; (b) M. Ruimin, P. Guo, L. Yang, L. Guo, Q. Zeng, G. Liu, X. Zhang, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2010**, *942*, 131.
- [23] Y. Zhu, S. Zhou, Y. Kan, Z. Su, *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 1614.
- [24] M. E. Casida, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2009**, *914*, 3.
- [25] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138.
- [26] M. Gouterman, G. H. Wagniere, *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, *11*, 108.
- [27] M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1139.
- [28] D. Jacquemin, E. A. Perpète, I. Ciodini, C. Adamo, *J. Chem. Theor. Comput.* **2010**, *6*, 1532.
- [29] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974.
- [30] (a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864; (b) W. Kohn, L. Sham, *J. Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [31] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Á. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision A.1; Gaussian Inc.: Wallingford CT, **2009**.
- [32] (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098; (b) B. Mielich, A. Savin, H. Stoll, H. Peuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200; (c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
- [33] (a) G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193; (b) G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081.
- [34] M. T. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032.
- [35] B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5151.

- [36] J. L. Gázquez, A. Cedillo, A. Vela, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1966; (b) J. L. Gázquez, *J. Mex. Chem. Soc.* **2008**, *52*, 3; (c) J. Z. Ramírez-Ramírez, R. Vargas, J. Garza, J. L. Gázquez, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7945.
- [37] (a) M. Avelar, A. Martínez, *J. Mex. Chem. Soc. (in press)*; (b) F. J. Tenorio, R. Sato-Berrú, J. M. Saniger, A. Martínez, *Int. J. Quantum Chem.* DOI: 10.1002/qua.24153.
- [38] L. H. Skibsted, *J. Agric Food Chem* **2012**, *60*, 2409.
- [39] (a) A. Martínez, M. A. Rodríguez-Gironés, A. Barbosa, M. Costas, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9037; (b) A. Martínez, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4915.

---

Received: 22 June 2012

Revised: 24 July 2012

Accepted: 25 July 2012

Published online on Wiley Online Library