



**Porfirinas Solubles en Agua: Síntesis, Homoasociación y
Propiedades Fotofísicas de Porfirinas Sulfonadas
5,15-Difenilsustituidas.**

Memoria que presenta Héctor García Ortega para optar al grado de
Doctor en Química.

Programa de Doctorat: Química Orgànica
Bienni 1998-2000.

Revisada por:

Dr. Josep M. Ribó i Trujillo,
Dept. Química Orgànica,
Universitat de Barcelona.

Héctor García Ortega,
Dept. Química Orgànica,
Universitat de Barcelona.

Barcelona, Abril de 2003.

Índice.

I. Introducción general.....	i
II. Estructuras de los compuestos estudiados.....	ii
Capítulo 1. Síntesis de porfirinas sulfonadas 5,15-difenilsustituidas.....	1
1.1. Introducción.....	3
1.1.2. Reacciones de sustitución en porfirinas.....	12
1.2. Objetivo.....	13
1.3. Resultados y discusión.....	15
1.3.1. Síntesis de porfirinas sulfonadas 5,15-difenilsustituidas.....	15
1.3.2. Reacción de bromación.....	24
1.3.3. Reacción de metalación.....	25
1.4. Conclusiones.....	27
Capítulo 2. Equilibrio tautomérico de 5,15-difenilporfirinas sulfonadas sustituidas asimétricamente.....	29
2.1. Introducción.....	31
2.1.1. Equilibrio tautomérico.....	31
2.2. Objetivo.....	35
2.3. Resultados y discusión.....	37
2.3.1. Experimentos de RMN- ¹³ C.....	37
2.3.2. Experimentos de RMN- ¹ H.....	43
2.3.3. Experimentos de RMN- ¹ H a temperatura variable.....	50
2.3.4. Experimentos de RMN- ¹ H- ¹⁵ N.....	52
2.3.4.1. Heterocorrelación a larga distancia ¹ H- ¹⁵ N.....	52
2.3.4.2. Heterocorrelación a un enlace ¹ H- ¹⁵ N.....	54
2.3.5. Interconversión tautomérica de A a B y velocidad de intercambio de protón.....	56
2.4. Conclusiones.....	60
Capítulo 3. Homoasociación de porfirinas sulfonadas 5,15-difenilsustituidas.....	61
3.1. Introducción.....	63
3.1.1. Estructura de <i>meso</i> -arilporfirinas.....	64
3.1.2. Homoasociación de porfirinas.....	66

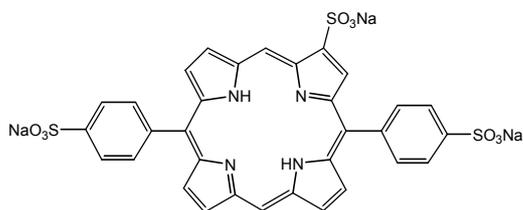
3.2. Objetivo.....	72
3.3. Resultados y discusión.....	72
3.3.1. Espectroscopia de RMN- ¹ H.....	72
3.3.2. Homoasociación de las bases libres de porfirinas <i>meso</i> -sustituidas.....	81
3.3.2.1. Espectroscopia de UV/Vis.....	81
3.3.2.1.1. DPSS ₃	81
3.3.2.1.2. BrDPSS ₃	84
3.3.2.1.3. DPSS _{2A}	85
3.3.2.1.4. DPSS _{2B}	86
3.3.2.1.5. DPSS _{1A}	88
3.3.2.1.6. DPSS ₄	88
3.3.2.2. Espectroscopia de fluorescencia en presencia de oxígeno.....	90
3.3.2.2.1. DPSS ₃	90
3.3.2.2.2. BrDPSS ₃	91
3.3.2.2.3. DPSS _{2A}	92
3.3.2.2.4. DPSS _{2B}	93
3.3.2.2.5. DPSS ₄	94
3.3.3. Homoasociación de las porfirinas de zinc <i>meso</i> -sustituidas.....	94
3.3.3.1. Espectroscopia de UV/Vis.....	94
3.3.3.1.1. ZnBrDPSS ₃	94
3.3.3.1.2. ZnDPSS ₃	96
3.3.3.2. Espectroscopia de fluorescencia en presencia de oxígeno.....	97
3.3.3.2.1. ZnBrDPSS ₃	97
3.3.3.2.2. ZnDPSS ₃	98
3.3.4. Homoasociación de las porfirinas <i>meso</i> -sustituidas en medio ácido.....	99
3.3.4.1. Espectroscopia de UV/Vis.....	99
3.3.4.1.1. H ₂ DPSS ₃	99
3.3.4.1.2. H ₂ BrDPSS ₃	100
3.3.4.1.3. H ₂ DPSS _{2A}	101
3.3.4.1.4. H ₂ DPSS _{2B}	102
3.3.4.1.5. H ₂ DPSS ₄	103
3.3.4.2. Espectroscopia de fluorescencia en presencia de oxígeno.....	103

3.3.4.2.1. H ₂ DPPS ₃	103
3.3.4.2.2. H ₂ BrDPPS ₃	104
3.3.4.2.3. H ₂ DPPS _{2A}	105
3.3.4.2.4. H ₂ DPPS _{2B}	107
3.3.4.2.5. H ₂ DPPS ₄	108
3.3.5. Resumen de los resultados sobre agregación observada por espectroscopia electrónica.....	109
3.4. Conclusiones.....	112
Capítulo 4. Efecto de la agregación de porfirinas sulfonadas en la generación de estados triplete y de oxígeno singlete.....	113
4.1. Introducción.....	115
4.1.1. Fotólisis de destello.....	115
4.1.2. Fotofísica de las porfirinas y metaloporfirinas.....	117
4.1.3. Oxígeno singlete O ₂ (¹ Δ _g).....	118
4.1.4. Rendimiento cuántico de oxígeno singlete O ₂ (¹ Δ _g).....	121
4.2. Objetivo.....	122
4.3. Resultados y discusión.....	122
4.3.1. Fotólisis de destello.....	122
4.3.1.1. Resumen general de los resultados sobre la absorción de fotólisis de destello.....	143
4.3.2. Rendimiento cuántico de oxígeno singlete (Φ _Δ).....	144
4.4. Conclusiones.....	151
Parte experimental.....	153
Citas.....	171
Anexo.....	183

Introducción general.

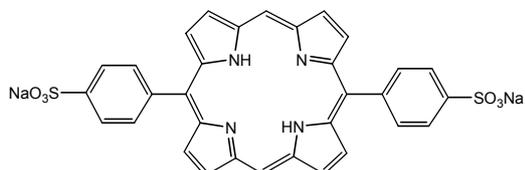
Esta tesis se divide en cuatro capítulos en los cuales se reporta el estudio realizado sobre 5,15-difenilporfirinas sulfonadas. En el capítulo 1 se estudia la síntesis de porfirinas sulfonadas 5,15-difenilsustituidas, teniendo como base los antecedentes del grupo en este tipo de reacciones, lográndose obtener 5,15-difenilporfirinas con varios grados de sulfonación así como derivados bromados y metalados de la porfirina trisulfonada. El capítulo 2 presenta el estudio realizado sobre el equilibrio tautomérico mediante experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) de la 2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina y de la 10-bromo-2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina. En el capítulo 3 se presenta el estudio de la homoasociación de porfirinas sulfonadas 5,15-difenilsustituidas mediante las técnicas espectroscópicas de RMN a temperatura variable (Desplazamiento de las señales de los hidrógenos al aumentar o disminuir la temperatura); ultravioleta/visible (UV/Vis) (Desplazamientos de las bandas de absorción y cumplimiento de la ley de Lambert-Beer); y por fluorescencia (Diferenciación de las bandas de emisión de las especies asociadas y no asociadas). Por último, en el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos, por fotólisis de destello láser, sobre el efecto de la agregación en los transitorios triplete de las porfirinas objeto de esta tesis y de otros porfirinoides solubles en agua y su uso como fotosensibilizadores para la producción de oxígeno singlete.

Estructuras de los compuestos estudiados:



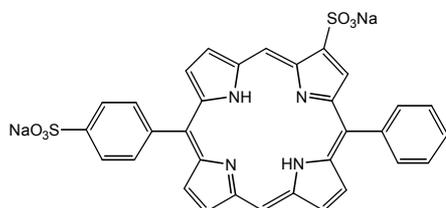
DPPS₃

Sal trisódica de la 2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina



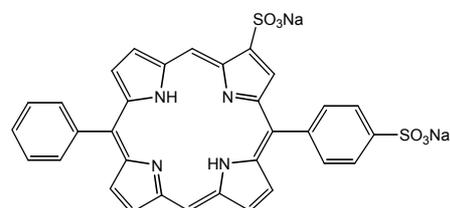
DPPS_{2A}

Sal disódica de la 5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina



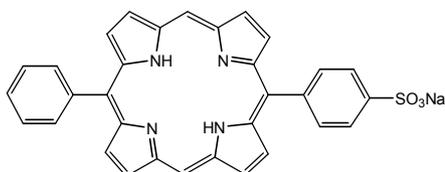
DPPS_{2B}

Sal disódica de la 5-fenil-2-sulfonato-15-(4-sulfonatofenil)porfirina



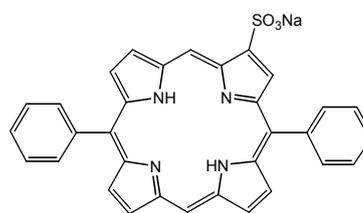
DPPS_{2C}

Sal disódica de la 15-fenil-2-sulfonato-5-(4-sulfonatofenil)porfirina



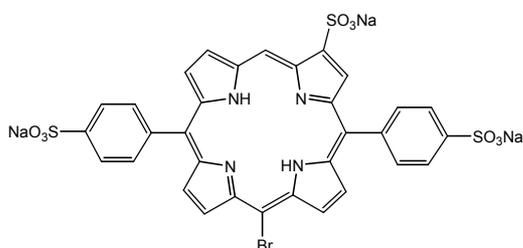
DPPS_{1A}

Sal sódica de la 15-fenil-5-(4-sulfonatofenil)porfirina



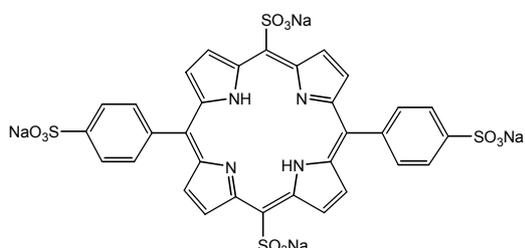
DPPS_{1B}

Sal sódica de la 2-sulfonato-5,15-difenilporfirina



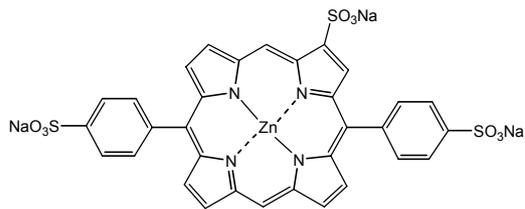
BrDPPS₃

Sal trisódica de la 10-bromo-2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina



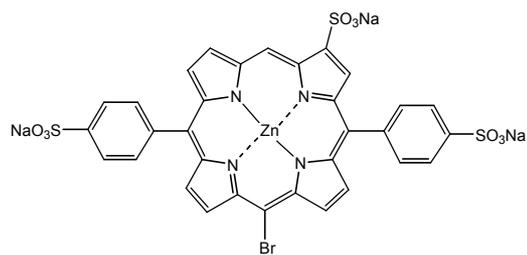
DPPS₄

Sal tetrasódica de la 5,15-disulfonato-10,20-bis(4-sulfonatofenil)porfirina



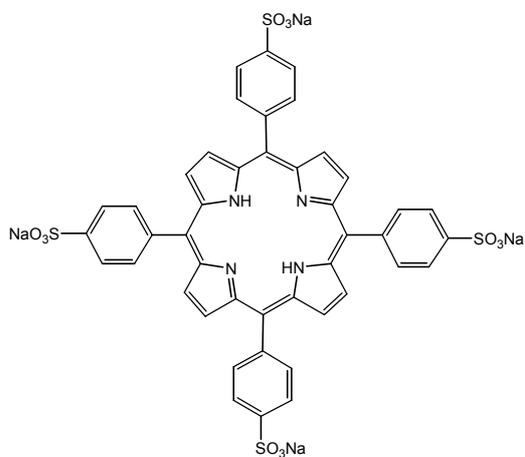
ZnDPPS₃

Sal trisódica de la 2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina de zinc (II)



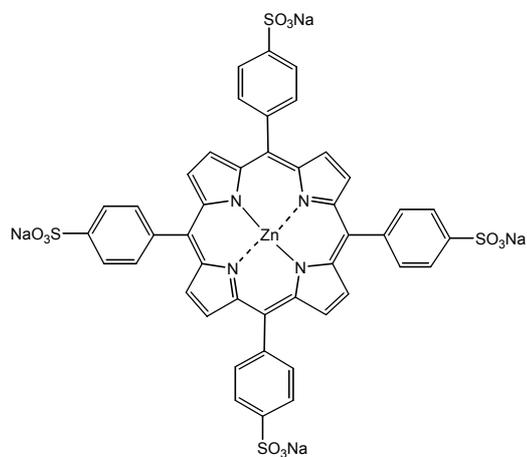
ZnBrDPPS₃

Sal trisódica de la 10-bromo-2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina de zinc (II)



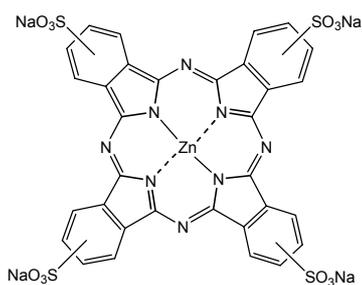
TPPS₄

Sal tetrasódica de la 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina



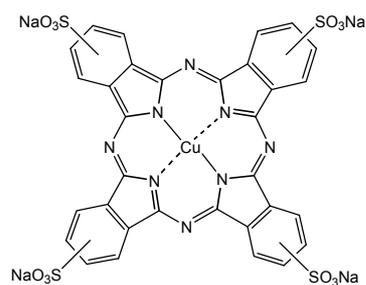
ZnTPPS₄

Sal tetrasódica de la 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina de zinc (II)



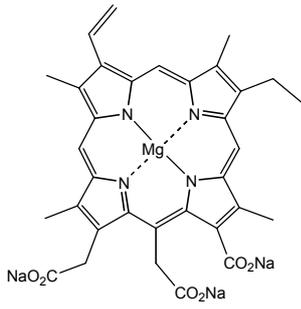
ZnFTS₄

Sal tetrasódica de la tetrasulfonatoftalocianina de zinc (II)



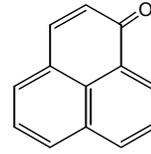
CuFTS₄

Sal tetrasódica de la tetrasulfonatoftalocianina de cobre (II)



MgCio

Sal trisódica de la clorofilina de magnesio (II)



Pn

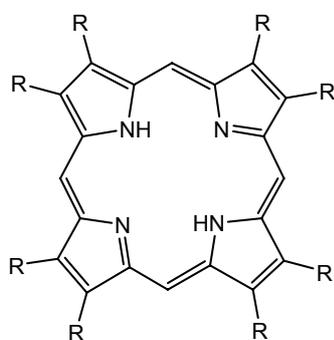
Perinaftena

Capítulo 1.

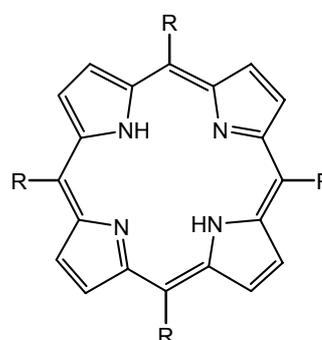
Síntesis de porfirinas sulfonadas 5,15-difenilsustituidas.

1.1. Introducción.

Las porfirinas y metaloporfirinas *meso*-sustituidas son componentes estructurales importantes en el diseño y preparación de sistemas modelo en química biomimética y en materiales. En este sentido la síntesis de porfirinas es el primer paso en muchos proyectos de investigación. Las porfirinas ofrecen la posibilidad de tener diversos sustituyentes y en distintos patrones específicos alrededor de la periferia del macrociclo. El control sintético sobre las entidades moleculares unidas a la periferia facilita el diseño y síntesis de porfirinas para aplicaciones específicas. Las porfirinas ofrecen dos tipos de sustitución (Esquema 1.1), las de las posiciones β -pirrólicas, que requieren la introducción de sustituyentes en la síntesis previa de las unidades pirrólicas, y la de las posiciones puente, denominadas *meso*, que pueden ser sustituidas en el proceso de síntesis del anillo. Las porfirinas β -sustituidas tienen la ventaja de su similitud con las porfirinas de origen biológico mientras que las *meso*-sustituidas no tienen contraparte biológica directa pero son de fácil acceso sintético y tienen una gran variedad de aplicaciones.



Porfirina β -sustituida



Porfirina *meso*-sustituida

Esquema 1.1.

Las *meso*-tetraarilporfirinas son muy versátiles en el diseño de estructuras tridimensionales basadas en el autoensamblaje de porfirinas. La demanda de crear estructuras más complejas ha incitado al desarrollo de una variedad de métodos sintéticos más elaborados que permitan sintetizar porfirinas con un patrón de

sustitución específico. Un método muy usado es la preparación de porfirinas *meso*-tetrasustituidas a partir de la condensación de un aldehído y pirrol utilizando el proceso de “un solo paso”. La amplia variedad y fácil manipulación de los aldehídos ha permitido disponer de diversas porfirinas sin la necesidad de síntesis largas de precursores sintéticos. Los grupos funcionales incorporados en el aldehído utilizado amplían el uso de las porfirinas en nuevas estrategias sintéticas. Los sustituyentes en la posición *meso* pueden ser grupos alquilo, arilo, heterociclos, organometálicos e incluso otra porfirina. Para la preparación de porfirinas sustituidas en *meso* por grupos distintos se ha recurrido a la condensación estadística del pirrol con los correspondientes aldehídos. No obstante en muchos casos la separación es laboriosa y aparecen problemas de estabilidad con algunos de los esquemas de sustitución.

1.1.1. Síntesis de porfirinas *meso*-sustituidas.

Rothemund fue el primero en reportar trabajos sobre porfirinas *meso*-sustituidas¹. Él sintetizó la *meso*-tetrametilporfirina (TMP) a partir de acetaldehído y pirrol en metanol a diferentes temperaturas (Figura 1.1). Estudios similares se realizaron con otros aldehídos, por ejemplo, calentando a 95°C durante 30 horas una disolución de pirrol (0,44 M) y formaldehído (0,58 M) en metanol y bajo atmósfera de nitrógeno en un tubo cerrado obteniéndose un rendimiento de 0,9% de la porfina². De esta manera se obtuvieron varias porfirinas a partir de diferentes aldehídos.

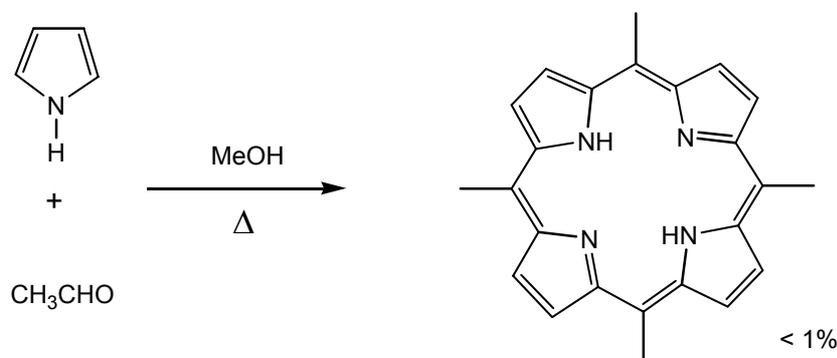


Figura 1.1. Síntesis de TMP, utilizando el método de Rothemund.

En estos primeros trabajos, se contaba con técnicas analíticas de determinación estructural limitadas que consistían de un espectrógrafo y medidas de coeficiente de partición. Sin embargo, se pudo detectar la presencia de una segunda sustancia porfirínica³. Este contaminante fue aislado por cromatografía y se identificó como la clorina (2,3-dihidroporfirina)⁴, la cual fue aislada y convertida por oxidación a la correspondiente porfirina. Esto sugirió que es necesario un proceso de oxidación después de la condensación por ataque electrofílico del aldehído protonado sobre la posición α del pirrol.

Calvin y colaboradores siguiendo el método de Rothmund encontraron que al adicionar acetato de zinc a la mezcla de reacción se obtenía la *meso*-tetrafenilporfirina de zinc (ZnTPP) con un rendimiento mayor que para la obtención de la TPP⁵. Éste fue el primer artículo que describió el efecto de plantilla que ciertos metales ejercen en la formación de macrociclos de porfirinoides.

Las características del método de Rothmund son utilizar altas concentraciones de los reactivos, altas temperaturas y realizar la reacción en un tubo cerrado en ausencia de un agente oxidante. El problema de este método es que los rendimientos obtenidos son muy bajos por lo que su aplicación no es muy práctica, aunque se han realizado modificaciones que han logrado mejoras en los rendimientos de reacción⁶.

Adler y colaboradores desarrollaron un método de síntesis de porfirinas realizando la condensación de benzaldehído y pirrol usando medios ácidos y temperaturas de reflujo a presión atmosférica. Utilizando ácido acético o benceno acidificado obtuvieron rendimientos del 40%, pero este rendimiento fue menor cuando hicieron la reacción en presencia de sales metálicas⁷. Las mejores condiciones de trabajo las obtuvieron utilizando como disolvente ácido propiónico, altas concentraciones de aldehído y pirrol (0,27 M), reflujo de 30 minutos en un matraz abierto y aislando la porfirina después de enfriar y filtrar la mezcla de reacción⁸ (Figura 1.2). Usualmente el producto cristalino aislado está contaminado con clorina (10%), la cual puede ser oxidada a porfirina con DDQ en un reflujo de tolueno⁹.

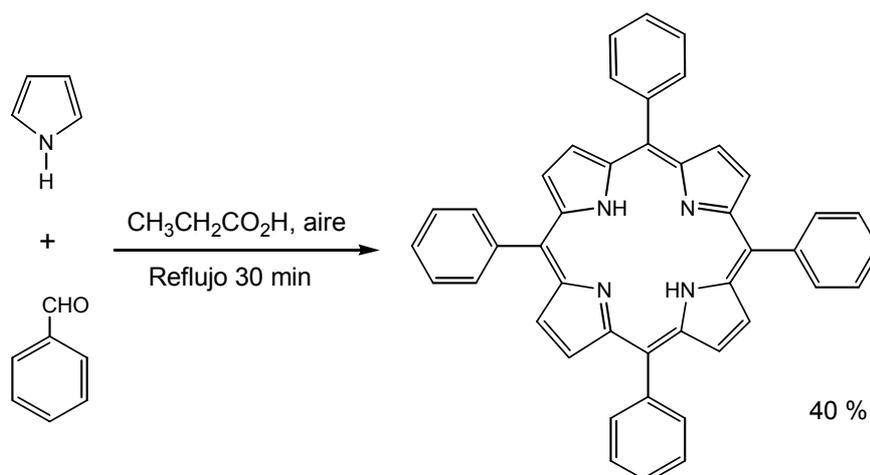


Figura 1.2. Síntesis de TPP, utilizando el método de Adler.

Adler¹⁰, Dolphin¹¹ y Evans¹² realizaron una serie de experimentos para investigar los aspectos mecanísticos de esta reacción. Los resultados obtenidos por estos tres grupos de investigación indican que esta reacción se lleva a cabo vía el intermediario lineal el cual condensa a porfirinógenos con distintos grados de insaturación y que por lo tanto los rendimientos de la reacción dependen también del proceso de oxidación de estos intermediarios. Por ejemplo, en la reacción de benzaldehído con 3,4-dimetilpirrol en condiciones anaeróbicas y utilizando un reflujo de ácido acético se obtiene el octametiltetrafenilporfirinógeno con un 31% de rendimiento. Estudios espectroscópicos durante el proceso de oxidación indican la presencia de intermediarios porfodimeténicos. Estos experimentos claramente indican que el porfirinógeno es el intermediario clave formado durante la condensación aldehído-pirrol en la reacción de obtención de porfirinas. Este método ha sido muy usado debido a que se pueden obtener fácilmente una variedad de porfirinas *meso*-sustituidas debido a que el ácido propiónico solubiliza una gran gama de aldehídos y se pueden obtener cristales de porfirina directamente del crudo de reacción¹³.

Aunque esta reacción se aplicó en un principio para la obtención de porfirinas con los cuatro *meso*-sustituyentes idénticos también se han logrado obtener porfirinas con *meso*-sustituyentes diferentes haciendo reaccionar un pirrol con una mezcla de aldehídos. Esta reacción, en principio, da una mezcla de seis porfirinas (Figura 1.3). La

condensación de pirrol con una mezcla de aldehídos no es un método apropiado en los casos en que la separación de las porfirinas obtenidas sea difícil, aún así se han logrado obtener algunas porfirinas con rendimientos aceptables¹⁴. Además, para ciertos esquemas de sustitución se pone en evidencia un control termodinámico de las reacciones de condensación, lo cual se traduce en la obtención de las sustituciones termodinámicamente más estables mediante un proceso de recombinación (“scrambling”). Este proceso ha sido poco estudiado pero probablemente ocurre con relativa frecuencia y probablemente sólo se detecta cuando las diferencias de estabilidad entre los distintos productos de sustitución son importantes^{15d,16,17}.

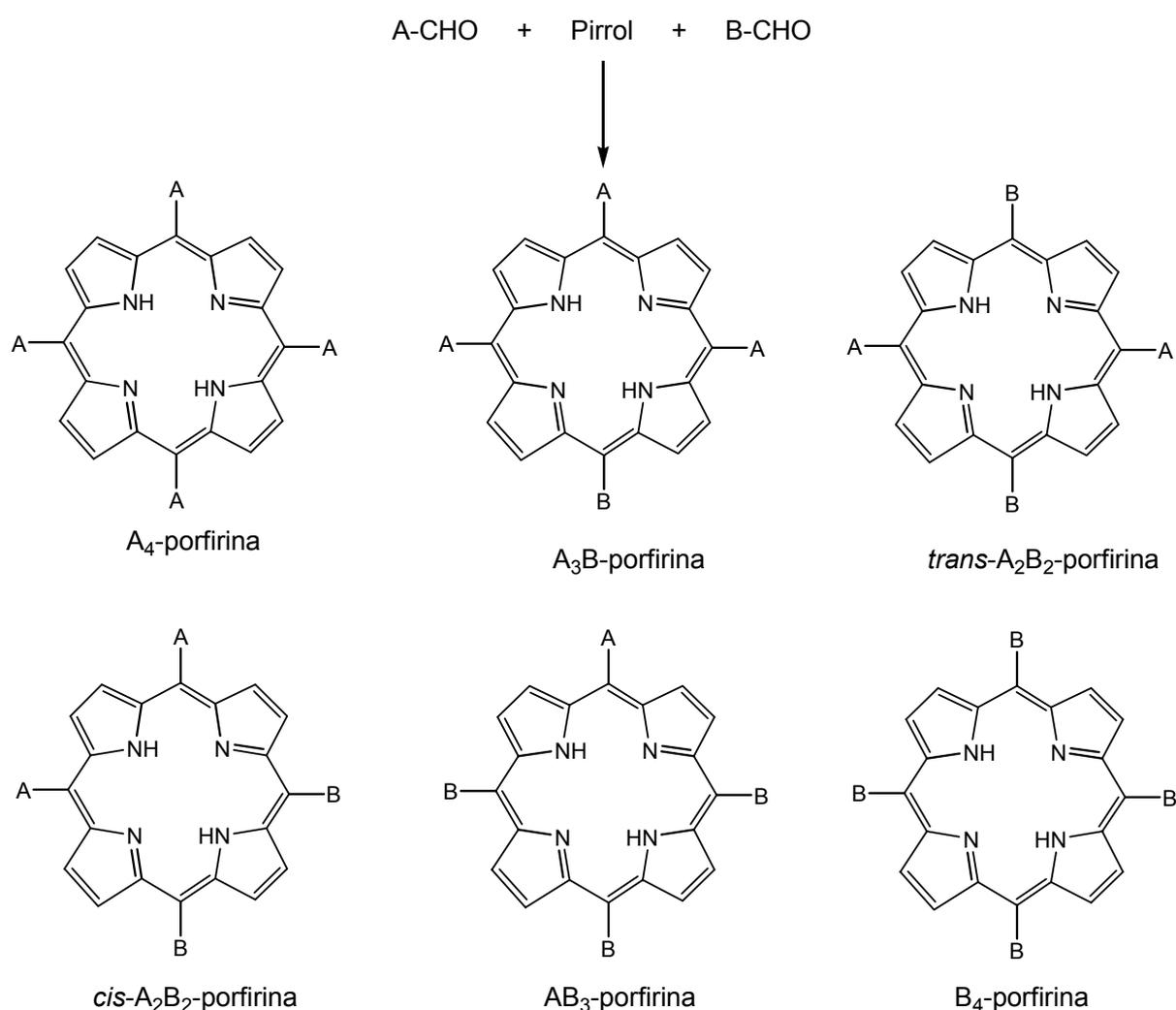


Figura 1.3. Porphirinas formadas en la condensación de pirrol con una mezcla de aldehídos.

El método de condensación entre unidades distintas también se ha aplicado utilizando la relación contraria, es decir, un aldehído y una mezcla de pirroles. Aunque esta modificación casi no se ha utilizado, sin duda debido a que hay mayor disponibilidad de aldehídos sustituidos que de pirroles sustituidos¹⁸. Sin embargo por razones prácticas cuando se quiere obtener una porfirina con un patrón de sustitución específico, estos métodos utilizando mezcla de aldehídos o de pirroles no son la mejor opción.

La modificación actual de la reacción de Rothemund-Adler son los métodos desarrollados por Lindsey¹⁹ que consisten en efectuar primero la reacción de condensación de pirrol con aldehído catalizada por ácido y posteriormente oxidar, en el mismo matraz de reacción, los porfirinógenos formados. Es decir, se reconoce el papel oxidativo del aire en la reacción de Rothemund-Adler. Por ejemplo la obtención de TPP se realizó usando una disolución de pirrol y benzaldehído (10 mM de cada uno) en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente catalizada con ácido trifluoroacético o con el complejo de éter-BF₃. Después de una hora de reacción la adición de una cantidad estequiométrica de DDQ o *p*-cloranilo oxida a temperatura ambiente el porfirinógeno formado, obteniéndose la TPP con un 40% de rendimiento (Figura 1.4).

Este método conocido como síntesis de dos pasos en un mismo matraz a temperatura ambiente (“two-step one-flask room-temperature synthesis”) fue desarrollado a principio de la década de los ochenta. En los siguientes años se han estudiado más a fondo estas reacciones y se han propuesto distintos cambios experimentales que, para porfirinas específicas, conducen a mejores rendimientos²⁰.

En 1994, los grupos de Latos-Grazynski²¹ y de Furuta²² reportaron el aislamiento de un isómero de la porfirina *meso*-sustituida con un 5% de rendimiento siguiendo el método de condensación de pirrol y un arilaldehído seguido por la oxidación. Este subproducto de reacción tiene propiedades de coordinación y reactividades distintas a la porfirina y fue identificado como 2-aza-21-carbo-5,10,15,20-tetraarilporfirina, la cual ha sido también denominada como carboporfirina, porfirina N-desordenada (“N-confused porphyrin”) o porfirina N-invertida (“N-inverted porphyrin”) (Figura 1.5).

Modificaciones al método usando diferentes ácidos para la catálisis sólo han logrado rendimientos del 8% para este isómero y mayoritariamente se obtiene siempre la porfirina normal esperada²³.

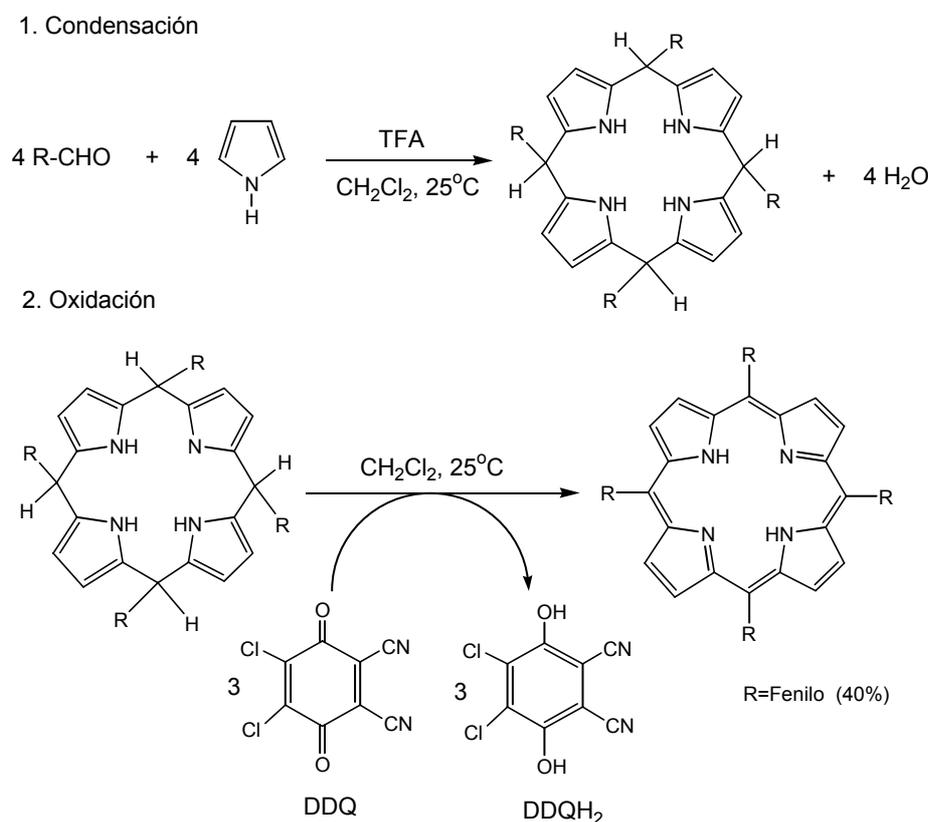


Figura 1.4. Obtención de porfirinas *meso*-sustituidas utilizando el método de Lindsey.

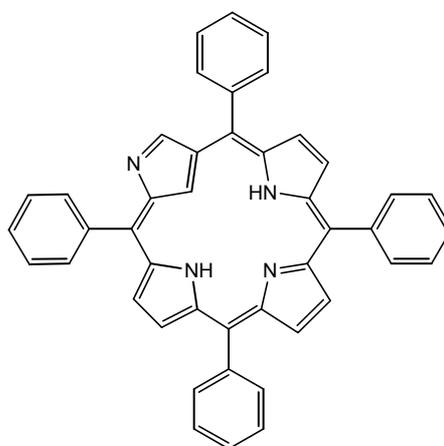


Figura 1.5. Tetrafenilporfirina N-desordenada (NC-TPP).

Hasta ahora se han mencionado los métodos de obtención de porfirinas que tienen los cuatro *meso*-sustituyentes iguales. El control en el patrón de sustitución en la síntesis de las porfirinas puede ser considerado en dos métodos generales: a) la condensación, catalizada por ácido, de diferentes aldehídos con pirrol para dar una mezcla de productos los cuales son separados posteriormente, b) reacciones de sustitución sobre las posiciones *meso* y β -pirrólicas o sobre los sustituyentes que ya se encuentran en la porfirina. Para obtener patrones de sustitución diferentes a los mencionados hasta ahora se han desarrollado algunos métodos, aparte de las condensaciones descritas anteriormente que utilizan mezclas de pirroles o aldehídos. Éste es el caso de las porfirinas 5,15-disustituidas.

En el contexto de esta tesis es de interés la síntesis de porfirinas 5,15-disustituidas. El primer ejemplo de 5,15-diarilporfirina fue reportado por Treibs y Haberle, quienes sintetizaron la 5,15-difenilporfirina a partir de benzaldehído y dipirrimetano con un 3% de rendimiento²⁴. El método sintético actual de obtención de estas porfirinas se basa en la condensación MacDonald 2+2 de un dipirrimetano y un aldehído (Figura 1.6). Este método da una gran variedad para obtener diferentes patrones de sustitución dependiendo de la sustitución en el dipirrimetano y en el aldehído utilizados¹⁵.

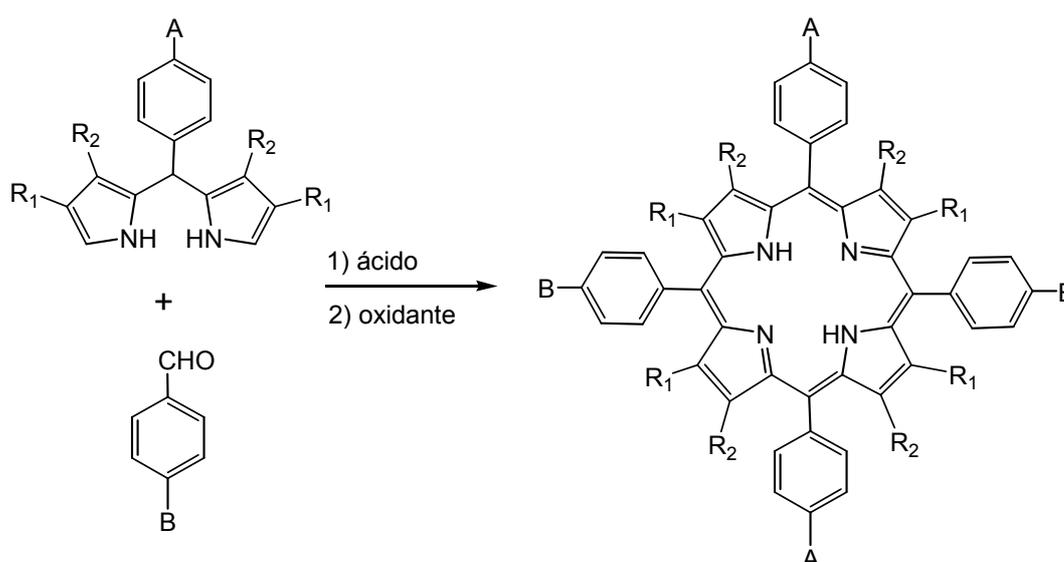
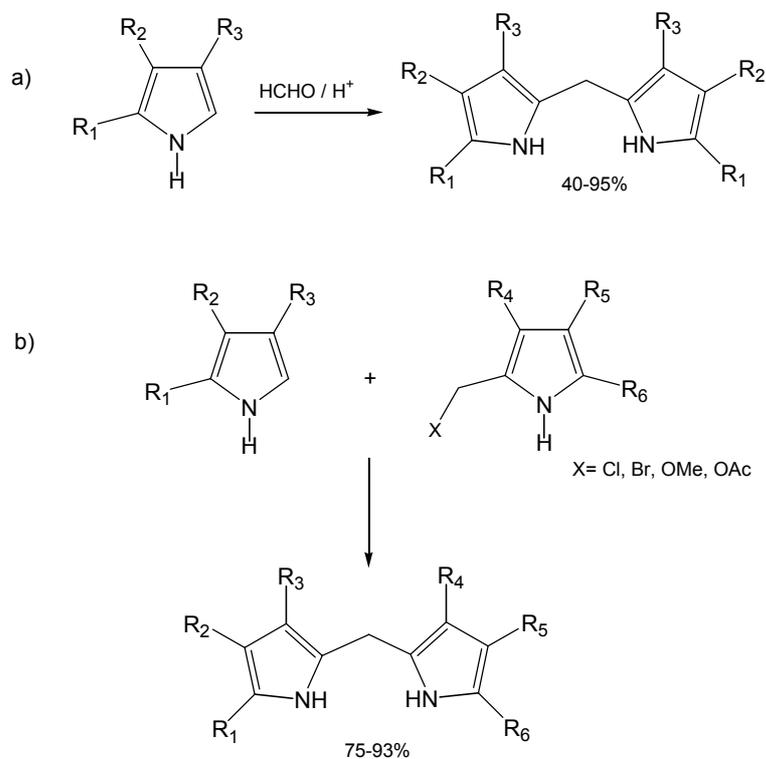


Figura 1.6. Condensación MacDonald 2+2 para la obtención de porfirinas *trans*-sustituidas.

Un ejemplo es la reacción entre un aldehído con el dipirrilmetano sin ningún sustituyente. El dipirrilmetano es fácil de obtener y se ha demostrado que reacciona a temperatura ambiente con una amplia variedad de arilaldehídos. En CH_2Cl_2 utilizando ácido trifluoroacético como catalizador y con la posterior oxidación con *p*-cloranilo se obtiene la correspondiente 5,15-difenilporfirina con rendimientos del 92%^{15a}. Con este método las porfirinas sólo tienen dos sustituyentes fenilo en las posiciones *meso* opuestas y ninguno en posición β .

Cuando se utiliza un dipirrilmetano sustituido se acostumbra a obtener mezclas de porfirinas (isómeros *trans*- A_2B_2 y *cis*- A_2B_2) debido a que la condensación en el medio de reacción es proceso reversible y al formarse el ciclo de la porfirina, éste puede abrirse y recombinarse dando como resultado mezcla de porfirinas^{15b}. Por lo tanto, el éxito de la implementación de la condensación MacDonald 2+2 requiere de la minimización del proceso de recombinación.

La condensación 2+2 requiere la síntesis previa de dipirrilmetanos. Éstos pueden ser obtenidos siguiendo métodos establecidos que permiten obtener dipirrilmetanos con patrones de sustitución específicos en las posiciones β -pirrólicas o en la posición *meso*. La síntesis de estos compuestos puede llevarse a cabo de varias formas y los rendimientos son bastante aceptables. Por ejemplo, reacciones entre un aldehído con un pirrol no sustituido en la posición α , o reacciones donde interviene un pirrol sustituido con un metilo funcionalizado en la posición α de tal forma que lo convierte en un ion carbonio en potencia²⁵ (Esquema 1.2). Como la obtención de dipirrilmetanos en general es relativamente sencilla, la condensación MacDonald 2+2 es un método eficiente para la obtención de porfirinas *trans*-sustituidas.



Esquema 1.2.

1.1.2. Reacciones de sustitución en porfirinas.

La transformación química del macrociclo y de los sustituyentes en la periferia de porfirinas naturales y sintéticas es un método importante en la síntesis de porfirinas *meso*-sustituidas. Se han modificado y desarrollado nuevos métodos para la funcionalización de la porfirina, produciéndose nuevos compuestos que de otra forma sólo pueden obtenerse por síntesis total. Existe un cierto número de sustituciones nucleofílicas y electrofílicas^{26,27} sobre las posiciones vacantes de la periferia de la porfirina. Estas reacciones pueden realizarse, según el caso, en las posiciones *meso* o en las β -pirrólicas, dependiendo de las condiciones de reacción y de los efectos estéricos²⁸.

Por ejemplo, Stevens y colaboradores²⁹ en la bromación de la base libre de la porfirina con bromo molecular obtuvieron la β -bromoporfirina, mientras que Fuhrhop³⁰ utilizando la porfirina de magnesio obtuvo la *meso*-tetrabromoporfirina correspondiente.

Otro ejemplo, es la sulfonación de porfirinas. Según Treibs³¹ en 1933, en porfirinas no sustituidas en *meso*, son las posiciones β -pirrónicas libres las que pueden ser sustituidas por grupos sulfónicos. Algunos de los sulfonatos aislados pero no identificados fueron de color verde, lo cual sugiere la formación de zwitteriones por protonación de los nitrógenos centrales. Los intentos de sulfonar la octaetilporfirina no resultaron en la sulfonación de las posiciones *meso*³². Recíprocamente, sustituyentes voluminosos en *meso* evitan la reacción en las posiciones β -pirrónicas y en todo caso el electrófilo reacciona con el sustituyente en *meso*. Mediante la sulfonación se han podido obtener porfirinas solubles en agua introduciendo grupos sulfónicos sobre los sustituyentes de la porfirina, tales como los *meso*-fenilos^{28d} o ácidos β -propiónicos³³.

En general, se pueden llevar a cabo una gran variedad de reacciones sobre las porfirinas, su reactividad química usualmente esta determinada por factores electrónicos y estéricos pero evidentemente existen otros factores que también influyen. Por ejemplo, la naturaleza del disolvente, la conformación del macrociclo, la geometría de coordinación de los complejos metálicos, la presencia y naturaleza de ligantes axiales, las interacciones por autoasociación y los efectos de agregación.

1.2. Objetivo.

Un grupo particular de porfirinas son las solubles en agua, las cuales tienen interés por sus aplicaciones potenciales en diversos campos, tales como la terapia fotodinámica y procesos de oxidación^{34,35}. La solubilidad en agua está facilitada por la presencia de sustituyentes *meso*-arilo con grupos iónicos o polares, como N-metilpiridilo o sulfonato de fenilo. A través de las interacciones iónicas, hidrofílicas e hidrofóbicas de estas porfirinas, las cuales dependen del patrón de sustitución en la

porfirina, pueden asociarse para formar homoasociados y heteroasociados de geometría definida^{36,37}. En este sentido, la agregación en agua se produce con facilidad en el caso de las porfirinas con sustituyentes aniónicos (sulfonato, carboxilato) en contraste con los que presentan grupos catiónicos (N-metilpiridilo).

Un caso en particular es el de las porfirinas sustituidas con grupos aniónicos sulfonato. La agregación en medio neutro conduce a agregados de geometría poco definida, pero en medio ácido las 5,10,15,20-tetraarilporfirinas sulfonadas proporcionan agregados coloidales de geometría definida³⁸. En este compuesto se ha observado que la sulfonación siempre es sobre los grupos arilo y no sobre las posiciones β -pirrónicas libres. El estudio de este tipo de porfirinas y de sus metalo derivados ofrece interés por las posibles aplicaciones de sus procesos de transferencia electrónica y de energía, los cuales dependen de la estructura del sistema supramolecular como es el caso de los agregados de clorofilas involucrados en los procesos de fotosíntesis.

Las interacciones hidrofóbicas son un elemento importante para la adquisición de geometrías definidas. Así, ha sido descrito por nuestro grupo que la DPSS_{2A} en medio ácido se agrega pero de forma poco definida por carecer de las interacciones hidrofóbicas entre fenilos que actúan fijando la geometría en el caso de la serie de *meso*-tetraarilporfirinas sulfonadas³⁶. En este sentido, la 5,15-difenilporfirina (DPP) ofrece tanto la posibilidad de sulfonación en las posiciones *p*-fenílicas como en las posiciones β -pirrónicas. La introducción simultánea de grupos aniónicos en estas dos posiciones ha de tener una influencia en la estructura de los agregados. El objetivo de este trabajo es el estudio y caracterización de los agregados de difenilporfirinas sulfonadas así como el estudio de sus propiedades de transferencia de energía.

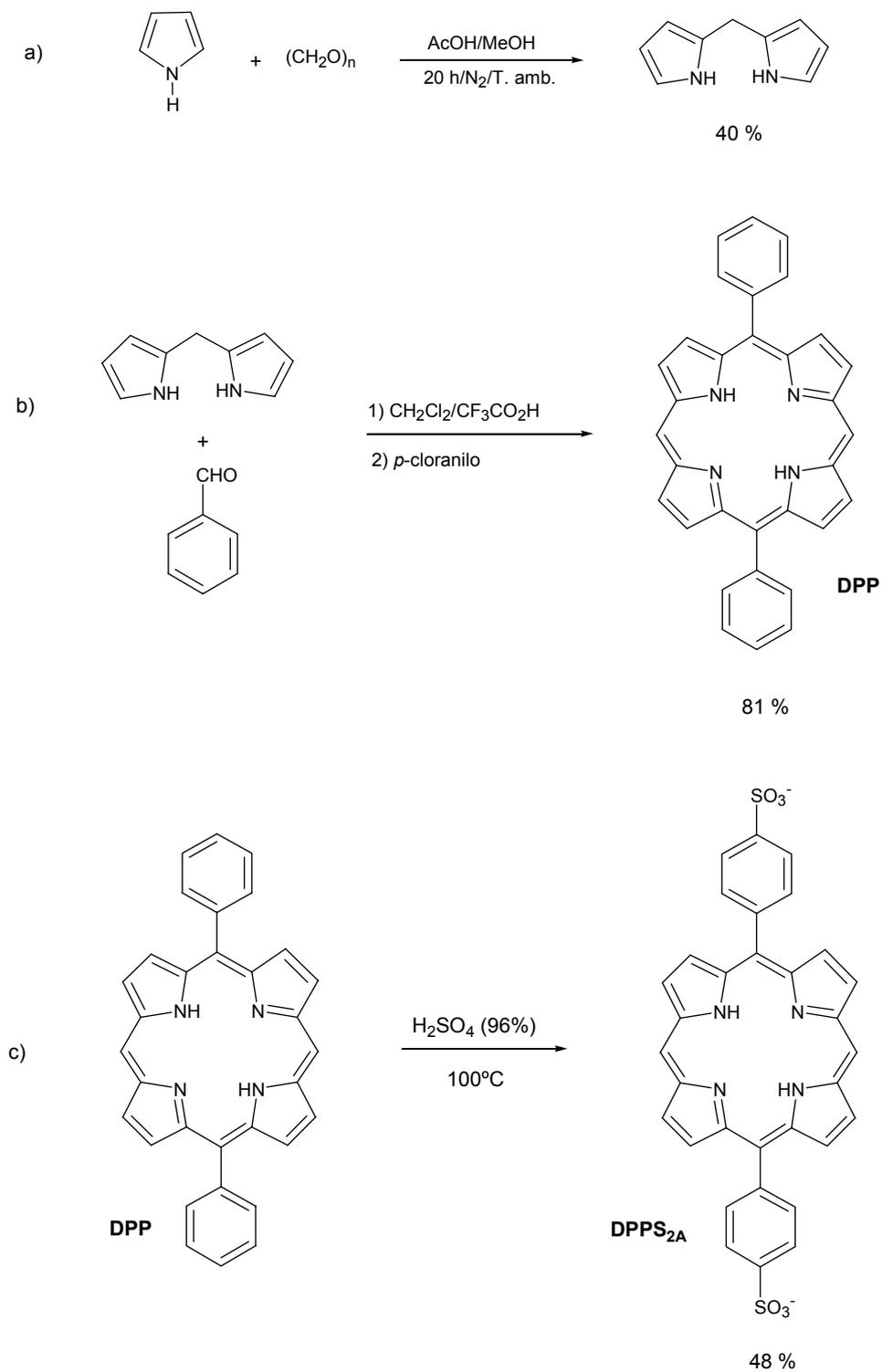
1.3. Resultados y discusión.

1.3.1. Síntesis de porfirinas sulfonadas 5,15-difenilsustituidas.

La síntesis de la porfirina *meso*-5,15-difenilsustituida se ha basado en el proceso de condensación MacDonald 2+2 de un sistema dipirrólico y un aldehído usando una ruta sintética en dos pasos. El método requirió la síntesis previa de dipirrimetano, el cual fue preparado en un 40% de rendimiento siguiendo los métodos reportados²⁵ a partir de pirrol y paraformaldehído. La condensación de benzaldehído y dipirrimetano en diclorometano con ácido trifluoroacético, seguido por la oxidación del porfirinógeno con cloranilo, proporcionó la 5,15-difenilporfirina (DPP) con un rendimiento del 81%^{19,24} (Esquema 1.3).

La reacción de sulfonación de la DPP puede producirse, en principio, sobre los grupos fenilo, sobre las posiciones β -pirrólicas o bien sobre las posiciones *meso* no sustituidas. De acuerdo con Treibs, las posiciones β -pirrólicas de las porfirinas pueden ser sustituidas por grupos sulfónicos pero no las posiciones *meso*^{31,32}. También se ha reportado que en los grupos *meso*-fenilo de la tetrafenilporfirina la introducción de grupos sulfonato se lleva a cabo en las posiciones *para* de los fenilos^{28d}.

Nuestro grupo ha reportado³⁹ que la 5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina (DPPS_{2A}) (48% de rendimiento) se obtiene por sulfonación de la DPP con ácido sulfúrico concentrado (96%) calentando a 100°C durante 3 horas. En la reacción se detectó un producto secundario (20% de rendimiento) que correspondió al derivado trisulfonado 2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina (DPPS₃). No obstante, la repetición de la reacción mostró que los dos compuestos anteriores se obtenían en rendimientos muy similares (45-55%) y se detectaron otros subproductos de sulfonación.



Esquema 1.3.

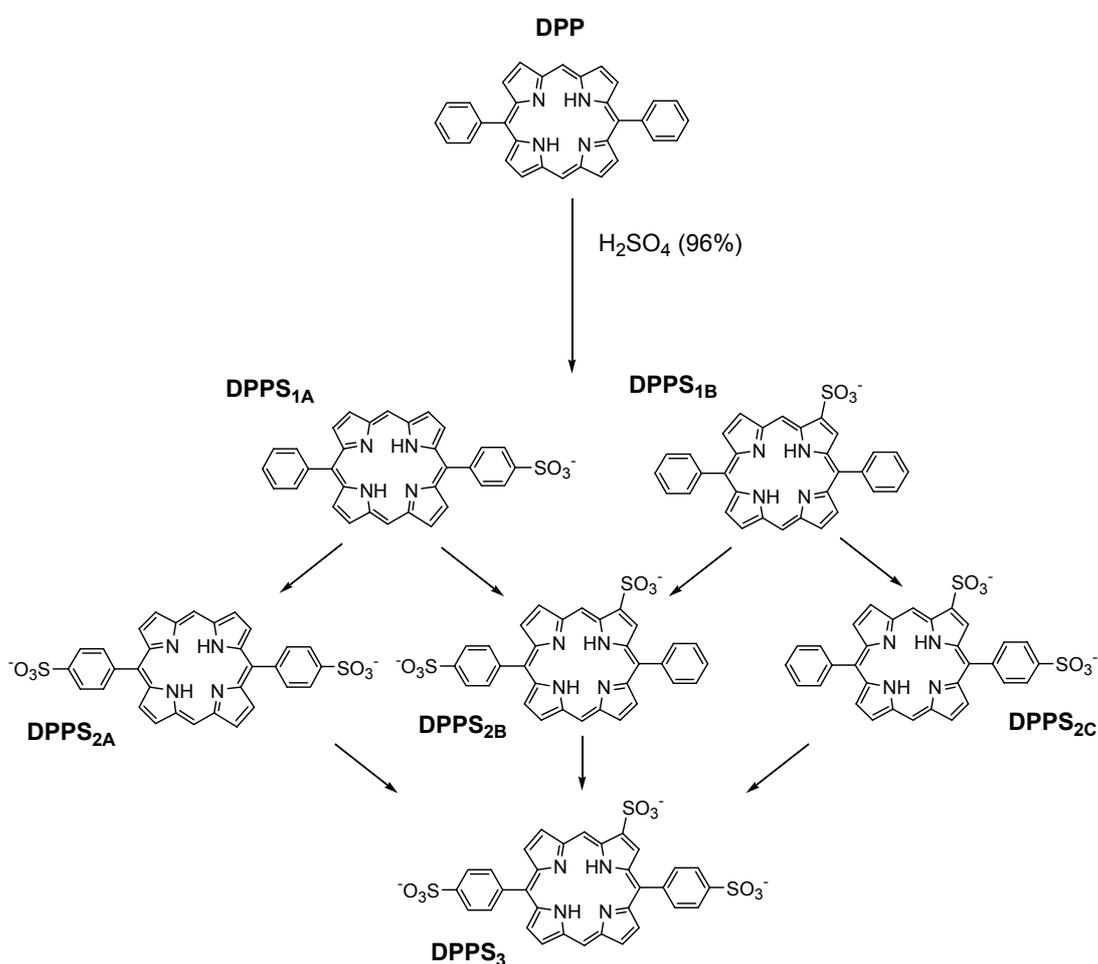
Partiendo de esta base se procedió a optimizar la reacción para la preparación de DPPS₃ y a la identificación de todos los productos de reacción (Tabla 1.1). En la mezcla de reacción, además de DPPS₃ y DPPS_{2A}, se detectaron dos productos más de disulfonación, la 5-fenil-2-sulfonato-15-(4-sulfonatofenil)porfirina (DPPS_{2B}), la 15-fenil-2-sulfonato-5-(4-sulfonatofenil)porfirina (DPPS_{2C}), y dos de monosulfonación, la 15-fenil-5-(4-sulfonatofenil)porfirina (DPPS_{1A}) y la 2-sulfonato-5,15-difenilporfirina (DPPS_{1B}) (Tabla 1.1 y Esquema 1.4). La DPPS_{2C} se detectó sólo por HPLC pero no se logró aislar. La asignación de su estructura se explica más adelante.

Tabla 1.1. Rendimiento (%) de los productos de sulfonación de DPP con H₂SO₄ (96%) a 80-85°C.

Tiempo (min)	DPPS _{1A}	DPPS _{1B}	DPPS _{2A}	DPPS _{2B}	DPPS _{2C}	DPPS ₃
15	54	16	9	10	10	1
30	9	3	22	33	20	13
45	6	2	25	27	25	15
60	4	2	26	23	26	19
75	2	1	34	33	6	24
90				39		61
180 (100°C)				45		55

El análisis de estos compuestos de sulfonación se hizo mediante HPLC, usando una columna Nucleosil 120-5 C18 (250 mm x 4 mm). Como eluyente se usó una mezcla inicial de MeOH:tampón de fosfato de tetrabutilamonio (pH=7) 7:3 a un flujo de 0,6 mL/min y aplicando primero un gradiente de elución de 4 min de 7:3 a 9:1, después un gradiente de 9:1 a 7:3 en 4 min y finalmente una elución isocrática 7:3 durante 7 min. La detección de las señales se hizo con un detector UV/Vis a 414 nm. El orden de elución es de mayor a menor grado de sulfonación (Tabla 1.2). Es importante mencionar que para hacer este análisis y lograr una buena separación, el tetrabutilamonio juega un papel esencial ya que la tendencia a la agregación de las porfirinas sulfonadas se ve impedida si el contraccatión es muy voluminoso. Una vez identificados los compuestos y conocidos sus tiempos de retención en HPLC (Tabla 1.2) se estudió la composición de los crudos de reacción en una serie de experimentos de sulfonación de DPP con ácido sulfúrico (96%) a temperaturas y tiempos de reacción distintos. En estos experimentos se comprobó que el control de la

temperatura era poco fiable por la baja reproducibilidad entre la proporción de los productos obtenidos, lo cual se explica por la sensibilidad del proceso a la temperatura, las dificultades de controlar el proceso de calentamiento, la manera como se mezcla la muestra con ácido sulfúrico y de la correspondiente rampa de temperatura aplicada. Sin embargo, pensamos que uno de los factores más importantes es el estado de agregación que presenta la porfirina en el medio de sulfonación. En principio, para obtener una sulfonación total de la porfirina inicial esta reacción debería de hacerse a temperaturas altas, pero al cambiar la temperatura de reacción no se observaron grandes cambios en los rendimientos finales de reacción.



Esquema 1.4.

Tabla 1.2. Tiempos de retención en HPLC fase reversa de los derivados sulfonados de DPP (Ver condiciones generales en parte experimental).

Producto	DPPS ₃	DPPS _{2C}	DPPS _{2A}	DPPS _{2B}	DPPS _{1B}	DPPS _{1A}
t _r (min)	3,3	3,9	4,8	5,6	11,5	12,3

A 100°C, los productos obtenidos después de 1 hora de reacción fueron de 54% de DPPS₃ y 45% de productos de disulfonación. A 20°C después de 30 horas de reacción, el análisis por HPLC indicó que estaban presentes todas las difenilporfirinas sulfonadas pero que gran parte de la DPP quedaba sin reaccionar. El mejor rendimiento de productos de disulfonación obtenido fue del 70%, el cual se obtuvo al calentar a 80°C durante 1,3 h, junto a un 25% de DPPS₃. Las condiciones de reacción en donde se obtuvo un mejor rendimiento de DPPS₃ fueron al calentar a 90°C durante 15 horas.

En la figura 1.7 se observa la dependencia de los productos de sulfonación para dos experimentos característicos. En ambos experimentos se ve que al comienzo de la reacción la DPPS_{1A} aparece en mayor cantidad que la DPPS_{1B} aproximadamente en relación 3:1. Esto implica que la relación de reactividad entre las posiciones β y *para* es de 1:6.

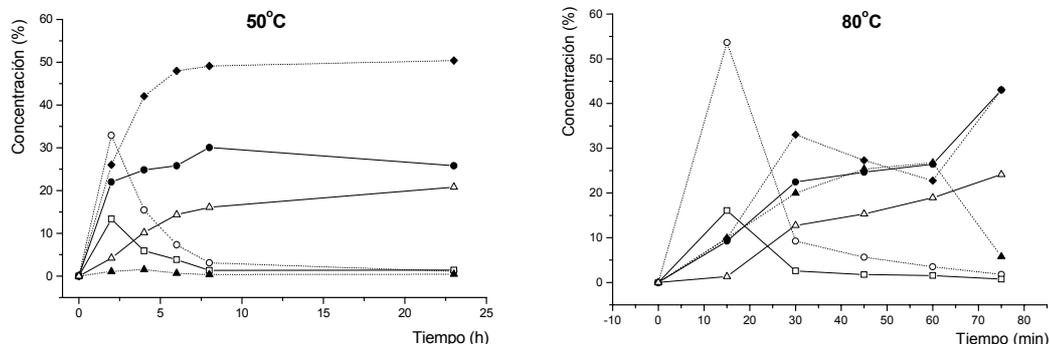


Figura 1.7. Evolución con el tiempo de los productos de sulfonación de DPP con H₂SO₄ (96%) a 50 y 80°C: -△-, DPPS₃; -●-, DPPS_{2A}; -◆-, DPPS_{2B}; -▲-, DPPS_{2C}; -○-, DPPS_{1A}; -□-, DPPS_{1B}.

Pensando que la selectividad se podía ver influenciada por la presencia de algunas sales, también se estudiaron los rendimientos obtenidos por la adición de sales de Hg (II) y Fe (II). En las tablas 1.3, 1.4 y 1.5 se muestran los resultados obtenidos y se observa que la presencia de dichos cationes no tiene una influencia significativa en la regioselectividad de la reacción y que existe una variación muy grande entre experimentos similares en el rendimiento global de la reacción.

Tabla 1.3. Rendimiento (%) de la reacción de sulfonación de DPP con H₂SO₄ (96%) en presencia de 0,76 mg HgSO₄, usando un gradiente de calentamiento de 20 a 100°C.

Tiempo (h)	DPPS _{1A}	DPPS _{1B}	DPPS _{2A}	DPPS _{2B}	DPPS _{2C}	DPPS ₃
1	25	3	37	25	6	4
2	5	1	32	19	18	25
3	2	0	23	15	11	49
3,5	0	0	15	29	7	49

Tabla 1.4. Rendimiento (%) de la reacción de sulfonación de DPP a 100°C con H₂SO₄ (96% y 93%*).

Tiempo (h)	DPPS _{1A}	DPPS _{1B}	DPPS _{2A}	DPPS _{2B}	DPPS _{2C}	DPPS ₃	HgSO ₄ (mg)
*1	14	11	49	8	11	7	1,30
1	0	0	35	15	7	43	1,10
1	25	2	37	25	6	5	0,76
0,5	7	4	23	48	4	14	1,08

Tabla 1.5. Rendimiento (%) de la reacción de sulfonación de DPP con H₂SO₄ (96%) en presencia de 0,68 mg FeCl₃·6H₂O, usando un gradiente de calentamiento de 20 a 100°C.

Tiempo (h)	DPPS _{1A}	DPPS _{1B}	DPPS _{2A}	DPPS _{2B}	DPPS _{2C}	DPPS ₃
1	0	0	9	53	3	35
2	0	0	13	40	3	44
3	0	0	28	17	8	47

Esta falta de reproducibilidad se atribuyó a un mal control en el proceso de calentamiento y de la disolución de la muestra. Para evitar estos inconvenientes se estudio la reacción de sulfonación por calefacción con microondas. En la literatura se reporta el uso de microondas para hacer sulfonaciones sobre sistemas aromáticos como una forma de inducir selectividad entre reacciones competitivas⁴⁰. La relación entre reactivos fue el mismo que para los experimentos anteriores y los resultados indican una reducción muy grande de los tiempos de reacción, sin embargo no es una alternativa fiable porque a pesar de utilizar una baja potencia (20 W) y tiempos de reacción cortos, las condiciones experimentales son muy difíciles de reproducir y gran parte de la mezcla se degrada (Tabla 1.6).

Tabla 1.6. Rendimiento (%) de la reacción de sulfonación de DPP con H₂SO₄ (96%) calentando con un microondas.

P (W)	Tiempo (min)	DPPS _{1A}	DPPS _{1B}	DPPS _{2A}	DPPS _{2B}	DPPS _{2C}	DPPS ₃
20	5			8			27
20	5			13	15		20
20	5			11	18		40
20	2	22	6	7	10		4

También se estudiaron otros agentes de sulfonación. Se usaron mezclas de H_2SO_4 concentrado (96%) y fumante (30% de SO_3) en relaciones: 0:1 a 0, 20 y 60°C, 6:4 a 20 y 50°C, 8:2 a 20 y 50°C, siguiendo el mismo procedimiento experimental. En todos los casos este aumento en la concentración de SO_3 produjo degradación de la porfirina, incluso cuando la temperatura de trabajo fue de 0°C.

En las tablas 1.7 y 1.8 pueden observarse los resultados obtenidos al hacer la reacción con ácido sulfúrico de distintas concentraciones a 80 y 90°C. Se observa que el grado de sulfonación es menor al disminuir la concentración del ácido y la regioselectividad no se ve muy afectada, esto sugiere que la agregación de la DPP, o de su forma diprotonada, y la manera en que se disuelve en el ácido sulfúrico tiene alguna influencia sobre la reacción.

Tabla 1.7. Rendimiento (%) de la reacción de sulfonación de DPP a 80°C con concentraciones diferentes de H_2SO_4 , después de 1,5 h.

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$	DPPS _{1A}	DPPS _{1B}	DPPS _{2A}	DPPS _{2B}	DPPS _{2C}	DPPS ₃
96%	1	0	36	17	8	38
90%	52	41	3	1	0	3
81%	39	34	1	12	9	5

Tabla 1.8. Rendimiento (%) de la reacción de sulfonación de DPP a 90°C con concentraciones diferentes de H_2SO_4 , después de 15 h.

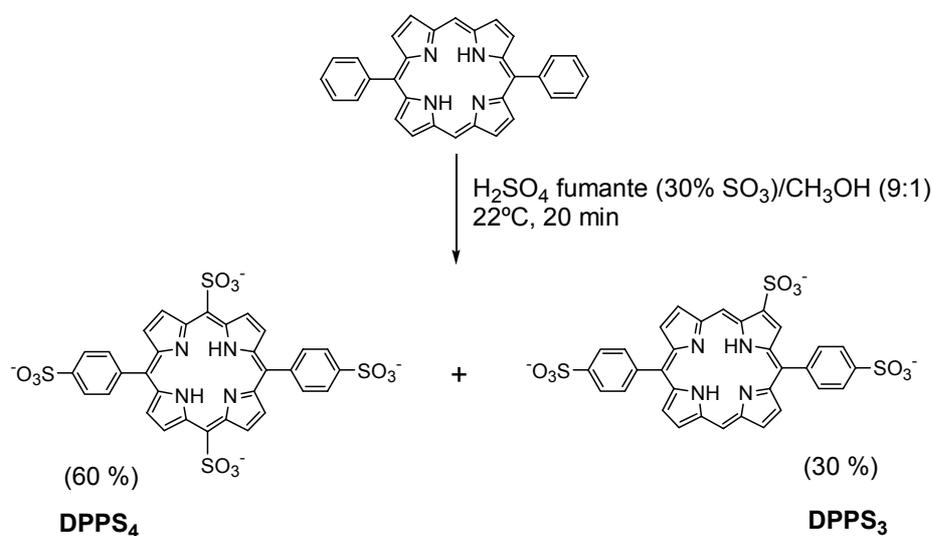
$[\text{H}_2\text{SO}_4]$	DPPS _{1A}	DPPS _{1B}	DPPS _{2A}	DPPS _{2B}	DPPS _{2C}	DPPS ₃
96%	1	0	23	7	6	63
90%	16	5	23	35	5	16
81%	22	28	6	34	4	--

La separación de los dos productos de monosulfonación no fue posible a pesar de tener un tiempo de retención en HPLC suficiente para hacer su análisis. Estos compuestos son casi insolubles en agua y al hacer la cromatografía en columna de fase reversa para poder aislarlo en todas las fracciones recogidas siempre salía la mezcla de ellas en igual proporción.

En ningún caso se pudo aislar el derivado disulfonado 15-fenil-2-sulfonato-5-(4-sulfonatofenil)porfirina (DPPS_{2C}). Esta ausencia indica que el grupo *meso*-(4-sulfonatofenilo) dirige la segunda sulfonación hacia la posición β -pirrólica más lejana y menos impedida del anillo de la porfirina, y viceversa el sustituyente sulfonato en la posición β -pirrólica dirige la segunda sulfonación hacia el grupo fenilo más alejado. Aunque no es muy común que los efectos inductivos puedan actuar a tales distancias hay que tomar en consideración que la sulfonación se realiza sobre el dicatión del sustrato. Sin embargo, en los análisis por HPLC se vio que en la región de elución de los compuestos disulfonados identificados, aparecía un tercer pico en concentraciones pequeñas que además desaparecía conforme avanzaba el tiempo de reacción. Todos los intentos para aislar este compuesto no dieron resultado ya que desaparecía durante el procedimiento de purificación. En algunos experimentos se detectó que esta desaparición era simultánea con el incremento en los otros dos derivados disulfonados. Esto se puede apreciar en el experimento realizado a 80°C indicado en la figura 1.7. Después de 1 h de reacción el pico correspondiente a la DPPS_{2C} experimenta una disminución en la concentración que puede ser explicada a través de su transformación a DPPS_{2A} y DPPS_{2B}. Además cuando se intentaba la purificación por cromatografía en columna de una mezcla de DPPS_{2C} y DPPS_{2B} sólo se obtenía DPPS_{2B}. Esto significa que este tercer pico puede corresponder a la 15-fenil-2-sulfonato-5-(4-sulfonatofenil)porfirina la cual se puede transformar a las otras dos porfirinas disulfonadas a través de un proceso del tipo retro-MacDonald 2+2^{15d,16}. Los mecanismos y factores que promueven la redistribución en el proceso de condensación MacDonald 2+2 no son conocidos del todo, pero los resultados publicados apuntan a la presencia de este efecto de control termodinámico de la reacción.

Se realizaron experimentos de sulfonación usando H₂SO₄ (96%) con un 10% de metanol como co-solvente. La reacción se realizó a 100°C durante 3 horas pero a pesar de esta elevada temperatura y del tiempo de reacción no se obtuvo producto alguno de sulfonación, recuperándose toda la DDP. Al usar H₂SO₄ fumante (30% de SO₃) y metanol, en relación 9:1 y llevando a cabo la reacción a temperatura ambiente, sólo se detectaron principalmente dos productos de sulfonación. El análisis por HPLC

mostró que la DPPS₃ estaba presente (30%) y que el producto mayoritario de la reacción (60%) era de mayor polaridad, además de otros productos de sulfonación que no se pudieron identificar. El producto mayoritario fue identificado como la sal tetrasódica de la 5,15-disulfonato-10,20-bis(4-sulfonatofenil)porfirina (DPPS₄), la cual es la primera porfirina *meso*-sulfonato sustituida descrita (Esquema 1.5). Para tratar de obtener una mayor regioselectividad, la reacción se repitió cambiando la temperatura de reacción a 0°C, pero se obtuvieron resultados similares.



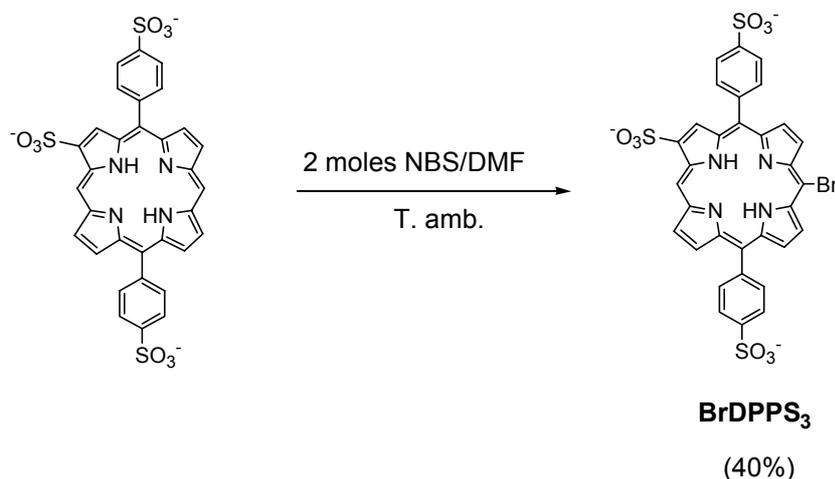
Esquema 1.5.

Esta adición de metanol hace que los resultados obtenidos sean más reproducibles en contraste con los obtenidos en los experimentos donde se utilizó sólo H₂SO₄ (96%). El cambio en la regioespecificidad de la reacción causada por la presencia de metanol puede explicarse como una consecuencia del estado físico inicial de la DPP, como puede ser el grado de agregación o de solvatación, o por el comportamiento diferente del agente sulfonante. Esta es la primera reacción reportada sobre sulfonación en las posiciones *meso* de porfirinas y los resultados obtenidos hasta ahora para la sulfonación de la DPP bajo estas nuevas condiciones no están del todo claras por lo que se requiere de un estudio más amplio. Nuestro grupo sigue realizando estudios sobre la optimización de la reacción y de los efectos que tienen los sustituyentes en las posiciones β-pirrólicas en la sulfonación. Además de intentar

plantear un mecanismo de reacción en el cual se explique la sustitución en *meso* al cambiar el disolvente de la reacción.

1.3.2. Reacción de bromación.

En la sustitución electrofílica de porfirinas, las posiciones *meso* son más susceptibles de sustituirse que las posiciones β -pirrólicas. En la literatura se encuentran varios ejemplos que indican esta selectividad²⁶. Se ha reportado que la DPP en cloroformo es bromada exclusivamente en las posiciones *meso* cuando se trata con dos equivalentes de N-bromosuccinimida (NBS) para dar la 5,15-dibromo-10,20-difenilporfirina⁴¹. En nuestro caso, la DPPS₃ con NBS en dimetilformamida conduce a la bromación de la posición *meso* opuesta al grupo sulfonato en posición β (Esquema 1.6). Esta reacción al llevarse a cabo en una relación molar 1:1, DPPS₃/NBS se obtuvo una bromación parcial de la porfirina. Cuando la relación molar utilizada fue 1:2, la 10-bromo-2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina (BrDPPS₃) se obtuvo con un rendimiento final del 40% después de aislarla del crudo de reacción.



Esquema 1.6.

Esta reacción también se realizó sobre la metaloporfirina de zinc (II) de la DPPS₃, lográndose obtener la 10-bromo-2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina

de zinc (II) (ZnBrDPPS₃) con un rendimiento final del 65%. Este ligero aumento en el rendimiento se debe a que la metaloporfirina es un compuesto que presenta mayor estabilidad y por tanto en el proceso de purificación se deteriora en menor grado.

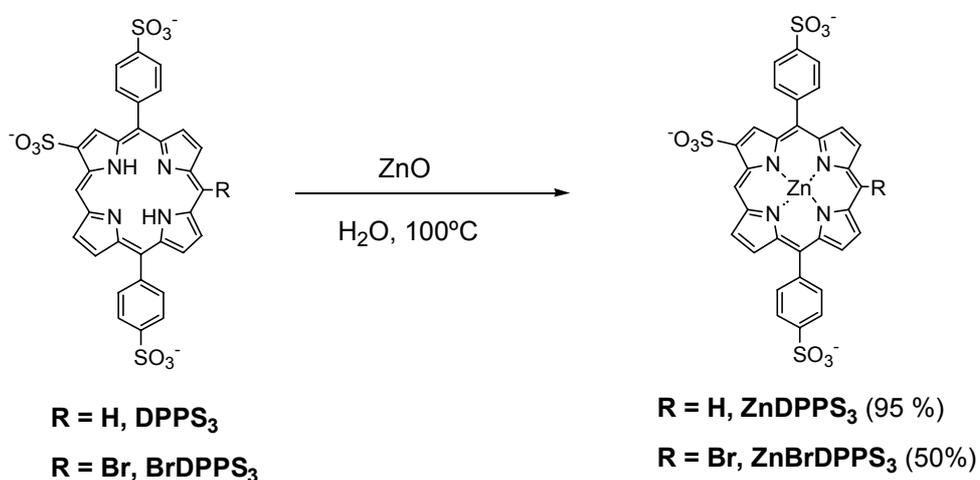
La sustitución electrofílica de porfirinas mediante el uso de algunos agentes de bromación y en disolventes no polares tales como el CHCl₃ esta bien estudiado, sin embargo los resultados son muy variables en términos de productos obtenidos y rendimientos^{28a}, por lo que el método sintético que utilizamos para la bromación de la DPPS₃ y su correspondiente derivado metalado es uno de los pocos ejemplos en que la NBS se usa como agente bromante en disolventes polares. Esta reacción sugiere que las *meso*-bromo-β-sulfonatoporfirinas puedan ser usadas en reacciones de acoplamiento para la obtención de sistemas porfirínicos solubles en agua^{15d,41}.

1.3.3. Reacción de metalación.

Los métodos para preparar metaloporfirinas dependen en general de la naturaleza del metal que quiere ser insertado. Sin embargo, estos procedimientos preparativos se hacen usando sales metálicas o complejos metálicos en disolventes orgánicos y a temperaturas de reflujo^{26b}. El método que utilizamos para la formación de la metaloporfirina involucró una reacción heterogénea en la cual el metal no se encontraba en forma soluble. Este tipo de reacción se ha probado usando óxidos de metales en disoluciones acuosas⁴², por lo que decidimos probar esta alternativa sintética.

El procedimiento sintético consistió en dejar reaccionando una disolución de la sulfonatoporfirina con óxido de zinc en agua a temperatura de reflujo durante una hora (Esquema 1.7). La 2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina de zinc (II) (ZnDPPS₃) y la 10-bromo-2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina de zinc (II) (ZnBrDPPS₃) se obtuvieron con rendimientos finales de 95% y 50% respectivamente. De estos resultados se infiere que la preparación de ZnBrDPPS₃ es mejor si se hace primero la metalación sobre la DPPS₃ y después la reacción de bromación sobre la

metaloporfirina obtenida. Esto se atribuye principalmente a la estabilidad de las porfirina durante el proceso de separación y purificación.



Esquema 1.7.

El aspecto más útil de esta reacción de metalación heterogénea radica en su simplicidad, que facilita la separación de un gran exceso de la sal metálica, necesaria en los procedimientos convencionales de metalación y en los cuales usualmente es necesario separar el producto de metalación por repetidas precipitaciones de agua-metanol, por diálisis o por cromatografía en columna. Las porfirinas y metaloporfirinas bromadas son de interés porque sirven como intermediarios para la formación de porfirinas polinucleares⁴³.

1.4. Conclusiones.

Se realizó el estudio de la síntesis de porfirinas sulfonadas 5,15-difenilsustituidas a partir de la sulfonación de la DPP. Los productos obtenidos fueron caracterizados e identificados como la $DPPS_3$, $DPPS_{2A}$, $DPPS_{2B}$, $DPPS_{1A}$, $DPPS_{1B}$ y $DPPS_4$. La optimización de la reacción mostró que, dependiendo de las condiciones experimentales, el producto mayoritario puede ser la porfirina trisulfonada $DPPS_3$. La sulfonación de DPP con H_2SO_4 concentrado (96%) procede selectivamente sobre la posición C2 del anillo de porfirina y las posiciones *para* de los anillos fenílicos. La sulfonación de DPP con H_2SO_4 fumante (30% SO_3) procede en las posiciones *meso* del anillo de porfirina y *para* de los anillos fenílicos.

La bromación con NBS en disolventes polares es un método poco usado pero muy práctico para trabajar con porfirinas solubles en agua lográndose obtener buenos resultados. De todas las posiciones posibles de sustituirse al realizar la reacción de bromación, la posición *meso* fue la más susceptible. La bromación de $DPPS_3$ y de $ZnDPPS_3$ resulta en $BrDPPS_3$ y $ZnBrDPPS_3$ respectivamente, es decir, se realizó sobre la posición *meso* menos impedida estéricamente.

Capítulo 2.

**Equilibrio tautomérico de 5,15-difenilporfirinas sulfonadas sustituidas
asimétricamente.**

2.1. Introducción.

En las porfirinas, la existencia de tautómeros H-N en equilibrio permite pensar en posibles aplicaciones como dispositivos moleculares de almacenamiento de memoria^{44,45}. Especialmente en el caso de que los tautómeros tengan energías relativas distintas en sus estados fundamental y excitado⁴⁶. Además, su uso como sensibilizadores de oxígeno singlete y en terapia fotodinámica⁴⁷ viene en parte determinado por el efecto que presentan los sustituyentes de la periferia de la porfirina en el equilibrio tautomérico y en la cinética de intercambio de estos hidrógenos N-H⁴⁸. Aunado a todo esto, las porfirinas llaman la atención de los químicos por sus singulares propiedades electrónicas y ópticas como cromóforos, las cuales las hacen apropiadas para aplicaciones en óptica no lineal y para la generación de huecos espectrales en la región del visible (“hole-burning”)⁴⁹. Por otra parte, las porfirinas solubles en agua están siendo utilizadas como precursores moleculares para la ingeniería supramolecular de materiales blandos y nanodispositivos⁵⁰. Además, su alta polaridad las hace convenientemente útiles en un gran rango de películas poliméricas funcionales.

2.1.1. Equilibrio tautomérico.

Las porfirinas obedecen la regla de Hückel al tener $4n+2$ ($n=4$) electrones π en un sistema conjugado plano y cíclico (Figura 2.1). El macrociclo de la porfirina está altamente conjugado, tiene 26 electrones en el sistema π (dos pares de electrones libres y 22 electrones π de enlace C-C) de los cuales se considera que sólo 18 intervienen en el sistema resonante aromático por lo cual dos dobles enlaces de la periferia están fuertemente localizados. Se sabe que los tautómeros con hidrógenos internos adyacentes (tautómeros *cis*) son menos estables que los tautómeros *trans* con los H-N opuestos, pero son intermediarios en el mecanismo de transferencia de protón en el equilibrio tautomérico de porfirinas y ftalocianinas⁵¹.

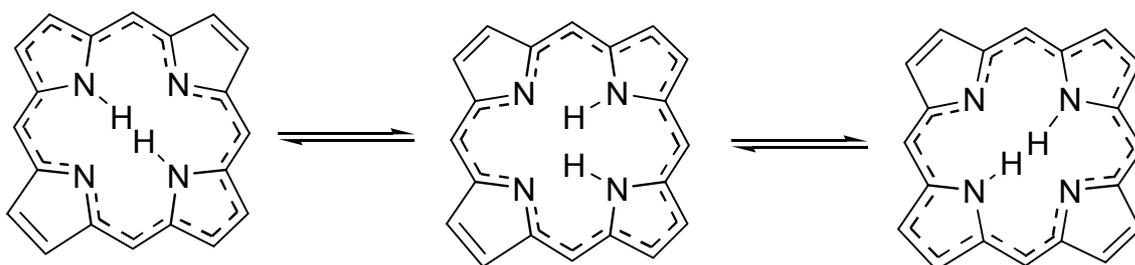


Figura 2.1. Mecanismo de transferencia intramolecular de protón NH en porfirinas.

En los últimos años, la espectroscopia de RMN ha sido muy utilizada para investigar procesos dinámicos en las porfirinas, tales como tautomerismo H-N, procesos rotacionales e inversión del macrociclo de porfirinas, los cuales han sido objeto de estudios particularmente detallados. Las energías de activación para estos procesos son fuertemente dependientes de las interacciones de los sustituyentes periféricos con el macrociclo de la porfirina y generalmente siguen una tendencia predecible de acuerdo con sus efectos electrónicos. La mayoría de los estudios sobre procesos dinámicos en porfirinas han empleado espectroscopia de RMN a temperatura variable. En estos casos, las energías de activación ΔG^\ddagger se calculan a la temperatura de coalescencia⁵² o se obtienen a partir de un detallado análisis de línea usando programas computacionales apropiados para los datos espectroscópicos experimentales. Este último procedimiento puede, en teoría, obtener valores para la entalpía (ΔH^\ddagger) y entropía (ΔS^\ddagger) de activación, sin embargo en la práctica los errores involucrados en la determinación experimental de las anchuras de banda determinan que el método pueda estar sujeto a errores muy grandes.

El mecanismo del intercambio H-N en porfirinas fue estudiado por primera vez por Storm⁵³ en 1972 y revisado el año siguiente por el mismo autor⁵⁴. Obtuvo un valor de 67 para el efecto cinético isotópico NH/ND en la tetrafenilporfirina (TPP) y un valor de 8,9 en el caso del dimetil éster de la deuteroporfirina IX. Esto sirvió para proponer un desplazamiento simultáneo de los dos hidrógenos para TPP y para la deuteroporfirina un desplazamiento por pasos a través de los tautómeros *cis*. Abraham y colaboradores⁵⁵ indicaron más tarde que el efecto isotópico en TPP era sólo de 12,1, concluyendo que la transferencia de los protones involucra como intermediario al

tautómero *cis* y que se sigue un mecanismo en dos pasos y no uno concertado como sugirió Storm. Por lo tanto, este proceso tautomérico es una propiedad común de todas las porfirinas en su forma de base libre. Sobre la base de los estudios de RMN se ha concluido que en las porfirinas simétricas existe un equilibrio rápido entre los dos tautómeros degenerados *trans* H-N y que las porfirinas no simétricas también los presentan en un equilibrio rápido pero en proporciones distintas al tener diferentes energías. Eaton y colaboradores⁵⁶ estudiaron una serie de derivados de TPP (los cuatro anillos *meso*-fenílicos con sustituyentes diferentes) y demostraron que la posición del equilibrio tautomérico depende del carácter de los sustituyentes en la periferia del anillo^{57,58}. Con la sustitución apropiada la porfirina puede llegar a existir a temperatura ambiente como una sola forma tautomérica. Crossley y colaboradores estudiaron el equilibrio tautomérico en una serie de derivados de TPP y del dimetil éster de la deuteroporfirina IX, concluyendo que los sustituyentes atradores de electrones estabilizan el tautómero 1a (H-N22, H-N24), mientras que los sustituyentes alquilo estabilizan el 1b (H-N21, H-N23)⁵⁸. Por el mismo motivo, la porfirina sustituida en la posición β con un grupo nitro (2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirina) existen en más del 98% en la forma 1a (Figura 2.2). Por lo tanto, la distribución de los electrones en esta porfirina es dramáticamente alterada por el efecto del grupo nitro en β , si la comparamos con la TPP, y su estructura puede considerarse que contiene esencialmente dos enlaces localizados β - β pirrólicos y dos anillos pirrólicos aromáticos. La influencia de los sustituyentes sobre la posición del equilibrio tautomérico no es directa, lo más probable es que sea el resultado de una combinación de efectos estéricos y electrónicos.

Crossley y colaboradores^{57,58} han detectado experimentalmente los dos tautómeros *trans* para varias *meso*-tetrafenilporfirinas no simétricamente sustituidas. Fueron determinados dos valores para la energía libre de activación, ΔG_1^\ddagger y ΔG_2^\ddagger , es decir, una direccionalidad preferente de la transferencia del protón. Esto se dedujo a partir del análisis de las líneas de RMN-¹H de los H-N.

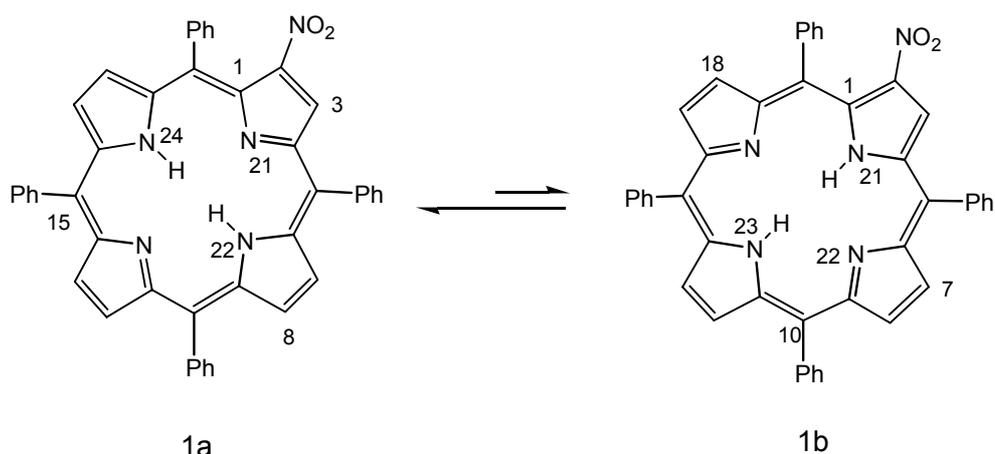


Figura 2.2. Equilibrio tautomérico de la 2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirina.

En el caso de porfirinas simétricamente sustituidas, los dos pares de tautómeros *trans* son degenerados y por lo tanto, existen en una mezcla tautomérica a partes iguales. Por ello no pueden ser diferenciados por métodos espectroscópicos. En contraste, para las tetrafenilporfirinas β -sustituidas, los datos disponibles sobre el efecto de los sustituyentes en la posición β -pirrólica son más limitados. Las porfirinas naturales y sus derivados, así como otras porfirinas *per*- β -sustituidas, contienen de seis a ocho sustituyentes β -pirrólicos y no están sustituidas en las posiciones *meso* y por lo tanto son estérica y electrónicamente diferentes de las *meso*-tetraarilporfirinas β -sustituidas. El proceso tautomérico en las porfirinas no sustituidas en la posición *meso* es más rápido que en las *meso*-tetraarilporfirinas: aún a 200 K el intercambio de los hidrógenos es demasiado rápido para poder realizar medidas directas por RMN- ^1H de la relación de tautómeros⁵⁵. En 1973, Storm⁵³ y colaboradores reportaron en estudios de RMN- ^1H (60 MHz) a baja temperatura que el éster dimetílico de la deuteroporfirina IX N,N-bideuterada que las señales de los dos protones β -pirrólicos alcanzaban la coalescencia alrededor de 200 K. Esta observación sugiere que el proceso de intercambio en algunos sistemas puede ser accesible a su estudio por medio de la espectroscopia de RMN- ^1H ⁵⁹. Limbach⁶⁰ ha obtenido notables resultados usando la espectroscopia de RMN- ^1H y porfirinas marcadas con ^{15}N , pero el método precisa de un largo trabajo sintético previo.

En conclusión, se ha visto que el equilibrio tautomérico de las porfirinas y su cinética pueden ser polarizados por medio de sus sustituyentes en la periferia. Se ha establecido que patrones irregulares de sustitución en porfirinas no simétricas pueden llevar a dos caminos distinguibles para el proceso tautomérico⁵⁸. Pero todavía son necesarios estudios similares sobre la velocidad de intercambio de protón de porfirinas *meso*-sustituidas, en las cuales puedan diferenciarse notablemente sus propiedades cinéticas. Esta información sería útil para poder interpretar los datos experimentales hasta ahora descritos en la literatura respecto a las velocidades atípicas de intercambio de protón detectadas en ciertas porfirinas⁶¹.

2.2. Objetivo.

Las porfirinas DPPS₃ y BrDPPS₃ son buenas candidatas para realizar estudios sobre el proceso de tautomerización en porfirinas, ya que cumplen el requisito de no ser simétricas y de dar señales definidas en sus espectros de RMN-¹H. Todos los posibles tautómeros y caminos de intercambio H-N para DPPS₃ y BrDPPS₃ se muestran en la figura 2.3.

La sustitución del grupo sulfonato en la posición β (C2) debe polarizar el equilibrio tautomérico hacia el tautómero H-N22, H-N24. Además, estas dos porfirinas tienen un patrón irregular de sustitución en las posiciones *meso* que puede afectar sustancialmente el camino de transferencia de los protones H-N en la cavidad del macrociclo.

Para observar el efecto que tienen los sustituyentes sobre el proceso tautomérico de la porfirina serán utilizados los métodos de espectroscópicos de RMN-¹H, RMN-¹³C, heterocorrelación ¹H-¹³C y ¹H-¹⁵N tanto a un enlace (HSQC) y como a larga distancia (HMBC), tomando en cuenta que los cuatro nitrógenos no son iguales magnéticamente y que los procesos de prototropía dependen de la sustitución en las posiciones puente.

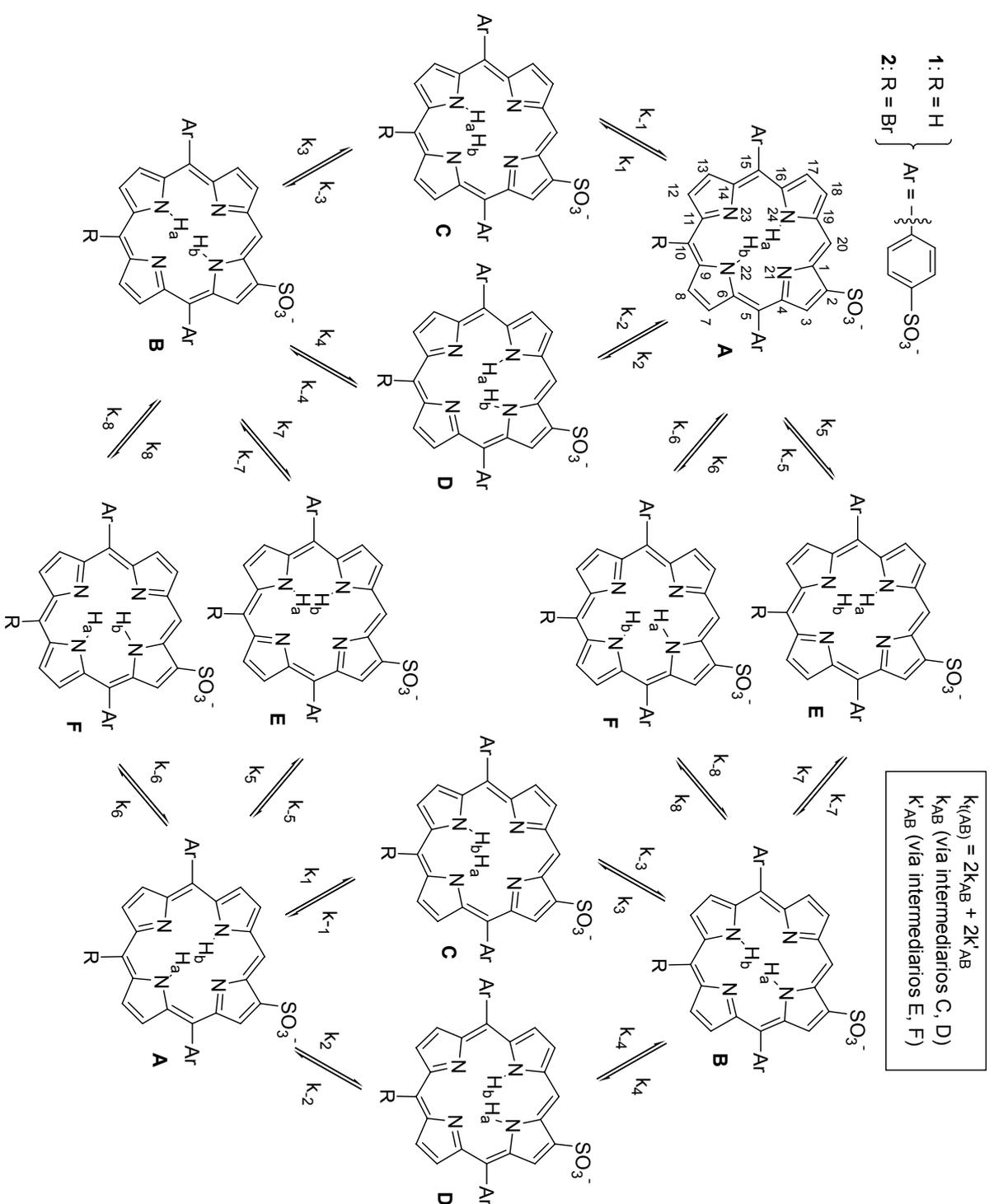


Figura 2.3. Equilibrio tautomérico por pasos formulado para DPPS₃ y BrDPPS₃.

2.3. Resultados y discusión.

2.3.1. Experimentos de RMN-¹³C.

Las señales de RMN-¹³C del sistema pirrólico de las porfirinas base libre se ven afectadas por el tautomerismo H-N y generalmente son anchas a temperatura ambiente. Este problema se refleja más para las señales de los átomos en la posición α , que en muchos casos están cerca de la coalescencia a temperatura ambiente y no llegan a detectarse. Además existe el problema de la agregación que algunos autores evitan con la adición de ligantes desagregantes. Esto ha podido solucionarse, por ejemplo, realizando experimentos de RMN-¹³C de las correspondientes porfirinas metaladas con zinc en presencia de pirrolidina como ligando⁶².

En el caso de DPPS₃ (Figura 2.4) se detectaron las señales de todos sus carbonos a temperatura ambiente en disoluciones de DMSO y DMF, pero para BrDPPS₃ (Figura 2.5) no se detectaron señales para algunos de sus átomos de carbono y otros dieron señales anchas. Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura⁶⁴ para otras porfirinas en el sentido que se obtienen picos bien definidos para las señales correspondientes a los carbonos *meso* y arilo pero no para los átomos de carbono α -pirrólicos. Para DPPS₃ se pudieron detectar señales definidas para los carbonos α - y β -pirrólicos y en el caso de BrDPPS₃ no se detectaron para la mayoría de los carbonos α -pirrólicos (C1, C4, C6, C9, C11, C14, C16 y C19) o fueron muy anchas al igual que para los átomos de carbono β -pirrólicos (C2, C3, C7, C8, C12, C13, C17 y C18).

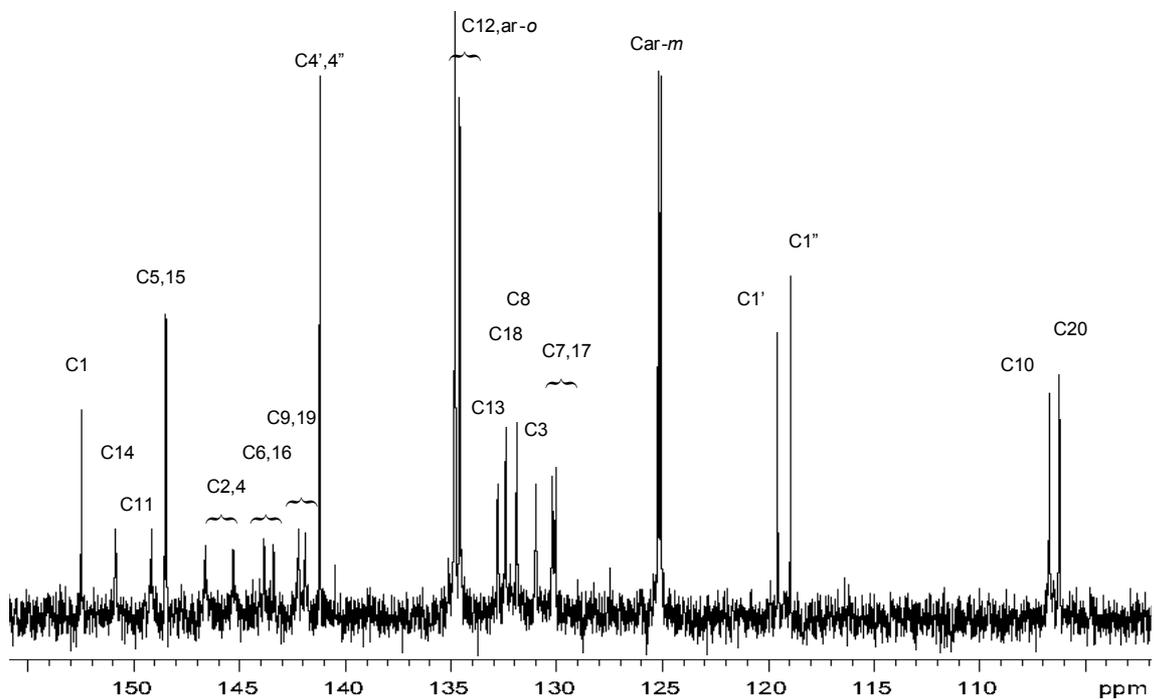


Figura 2.4. Espectros de RMN- ^{13}C (100 MHz) en DMSO- d_6 a 298 K de DPPS $_3$.

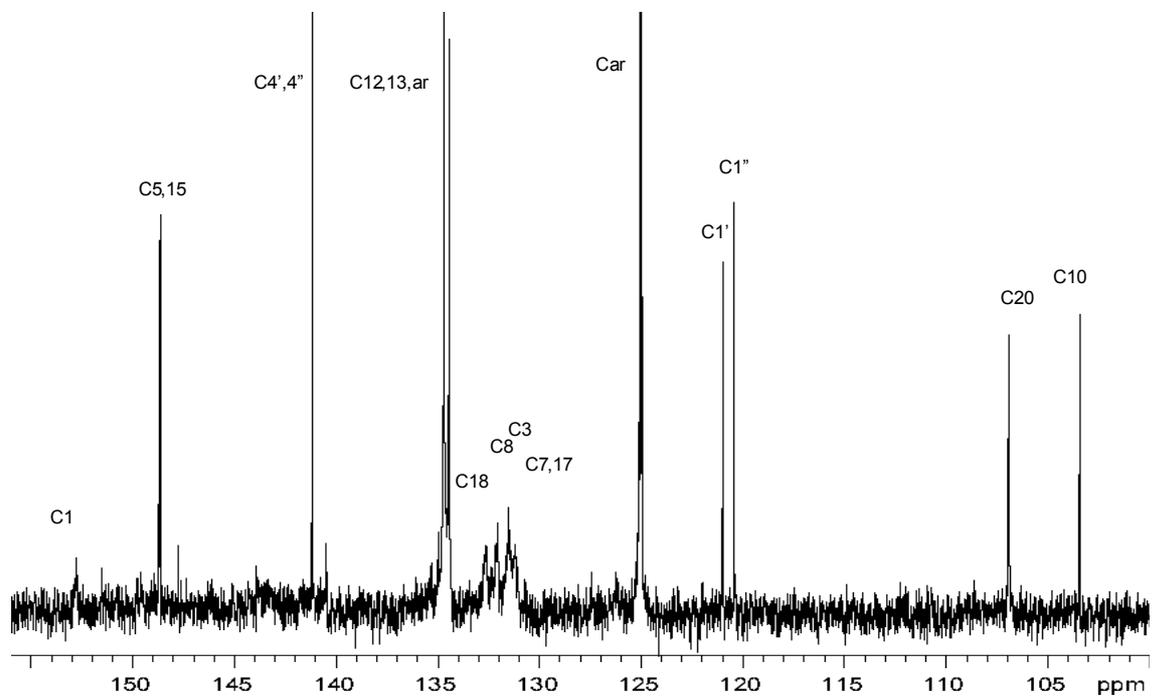


Figura 2.5. Espectros de RMN- ^{13}C (100 MHz) en DMSO- d_6 a 298 K de BrDPPS $_3$.

La asignación de los átomos de carbono para DPPS₃ se hizo mediante experimentos a temperatura ambiente, tanto en DMSO como en DMF, de heterocorrelación a un enlace (HSQC-¹H-¹³C) y a larga distancia (HMBC-¹H-¹³C) (Figuras 2.6 y 2.7). En los espectros de HSQC-¹H-¹³C de DPPS₃ se pudieron identificar todos los átomos de carbono unidos a hidrógeno (CH). Mientras que en los espectros de HMBC-¹H-¹³C además de corroborar lo anterior nos permitieron identificar el resto de las señales de ¹³C.

Los desplazamientos químicos de los átomos de carbono en la posición α de los anillos de cinco miembros de DPPS₃ fueron los esperados para una posición α -pirrónica en los casos de C6, C9, C16 y C19 (141-142 ppm), mientras que para C1, C4, C11 y C14 sus valores de desplazamientos fueron característicos para una posición α -pirrolenínica (145-152 ppm). Esto indicó que sólo está presente el tautómero 1A (Figura 2.3), o alternativamente, que hay un equilibrio rápido entre 1A y 1B muy desplazado hacia el primero.

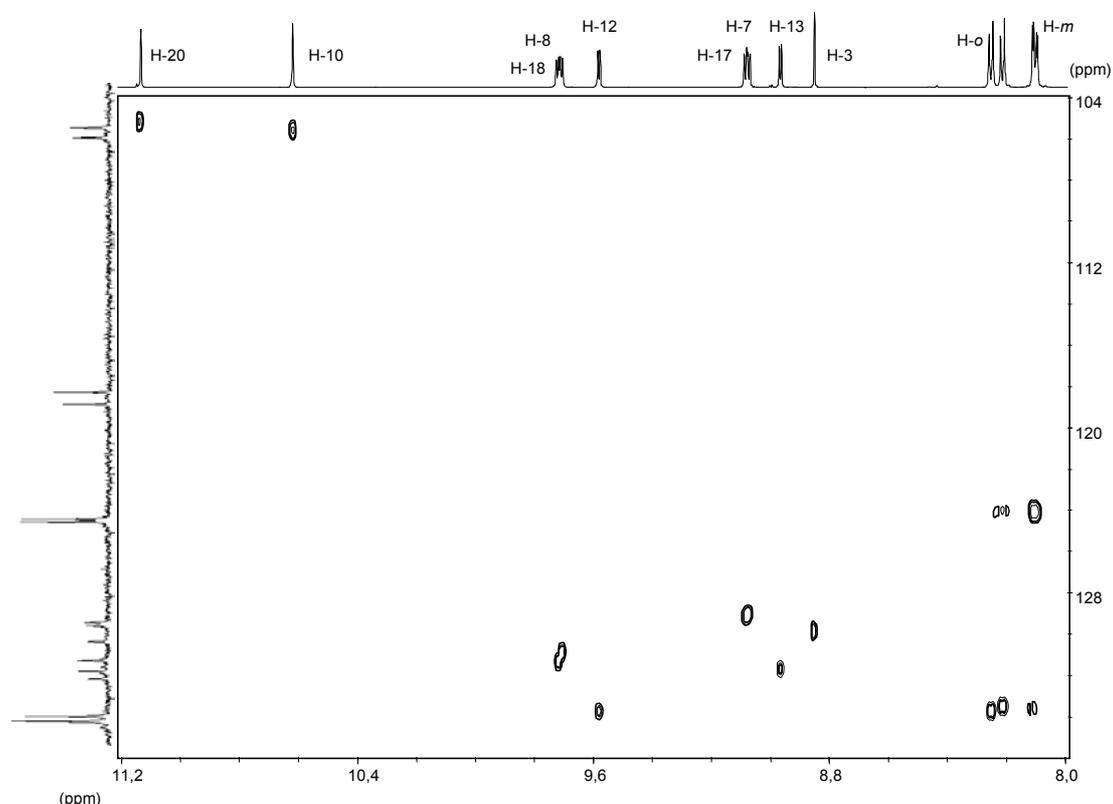


Figura 2.6. Espectro de heterocorrelación HSQC-¹H-¹³C en DMSO-*d*₆ a 298 K (600 MHz) para DPPS₃.

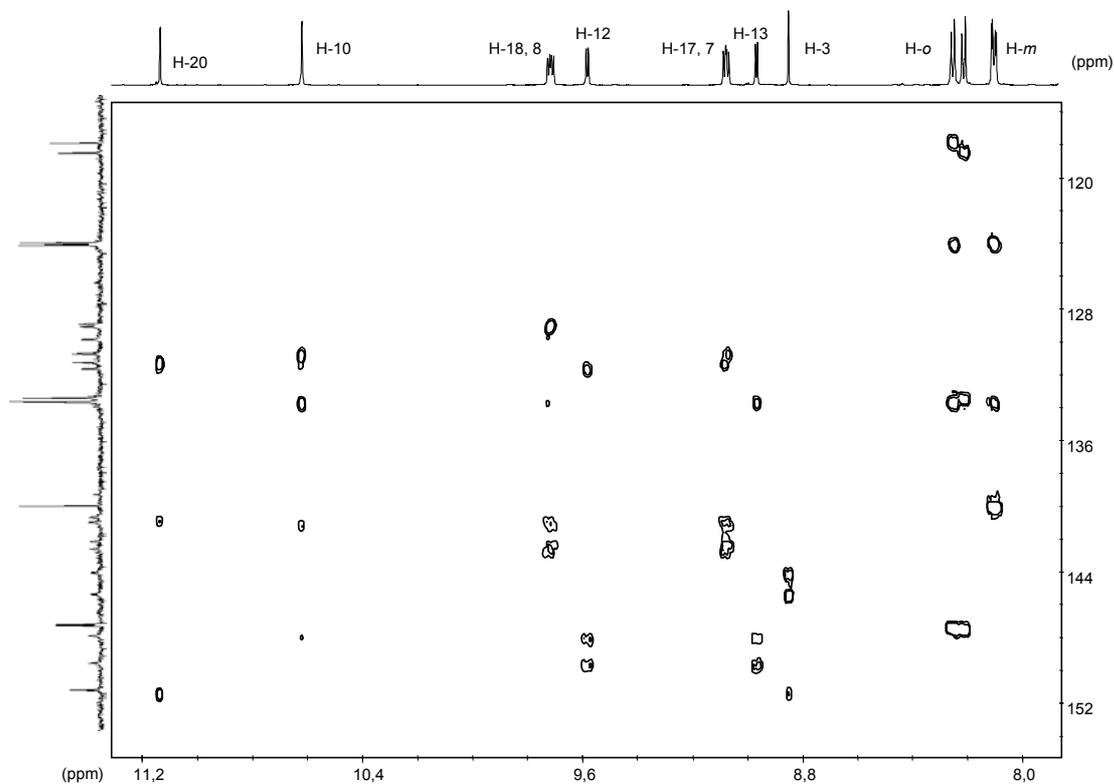


Figura 2.7. Espectros de heterocorrelación HMBC- ^1H - ^{13}C en $\text{DMSO-}d_6$ a 298 K (600 MHz) para DPPS_3 .

En el caso de BrDPPS_3 , las señales detectadas también pudieron ser asignadas a sus átomos de carbono por medio de los experimentos, a temperatura ambiente en DMSO y DMF, de heterocorrelación a un enlace (HSQC- ^1H - ^{13}C) y a larga distancia (HMBC- ^1H - ^{13}C) (Figuras 2.8 y 2.9). En este caso las heterocorrelaciones a un enlace ^1H - ^{13}C nos permitieron identificar los carbonos unidos a hidrógeno de BrDPPS_3 y nos confirmaron que las señales anchas correspondían a los carbonos β -pirrólicos. Con las heterocorrelaciones a larga distancia se confirmó lo anterior y de los carbonos cuaternarios sólo se identificaron los pertenecientes a los arilos, los *meso*-sustituidos y el αC1 .

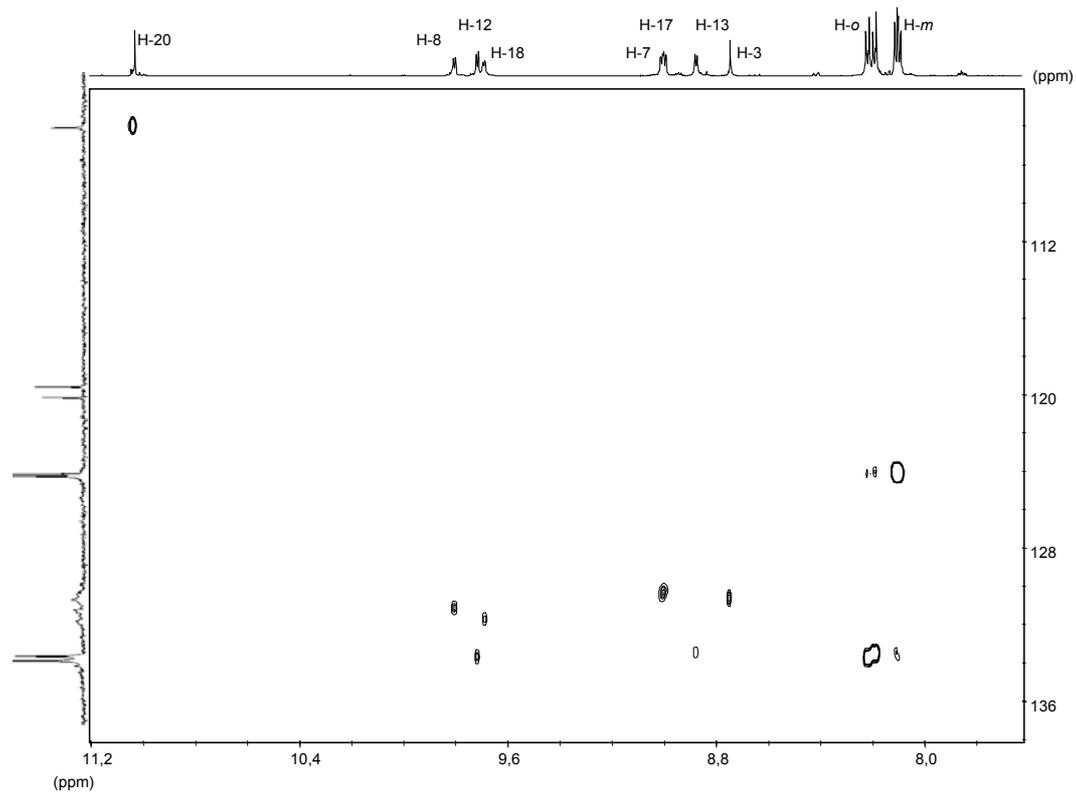


Figura 2.8. Espectros de heterocorrelación HSQC- ^1H - ^{13}C en $\text{DMSO-}d_6$ a 298 K (600 MHz) para BrDPPS_3 .

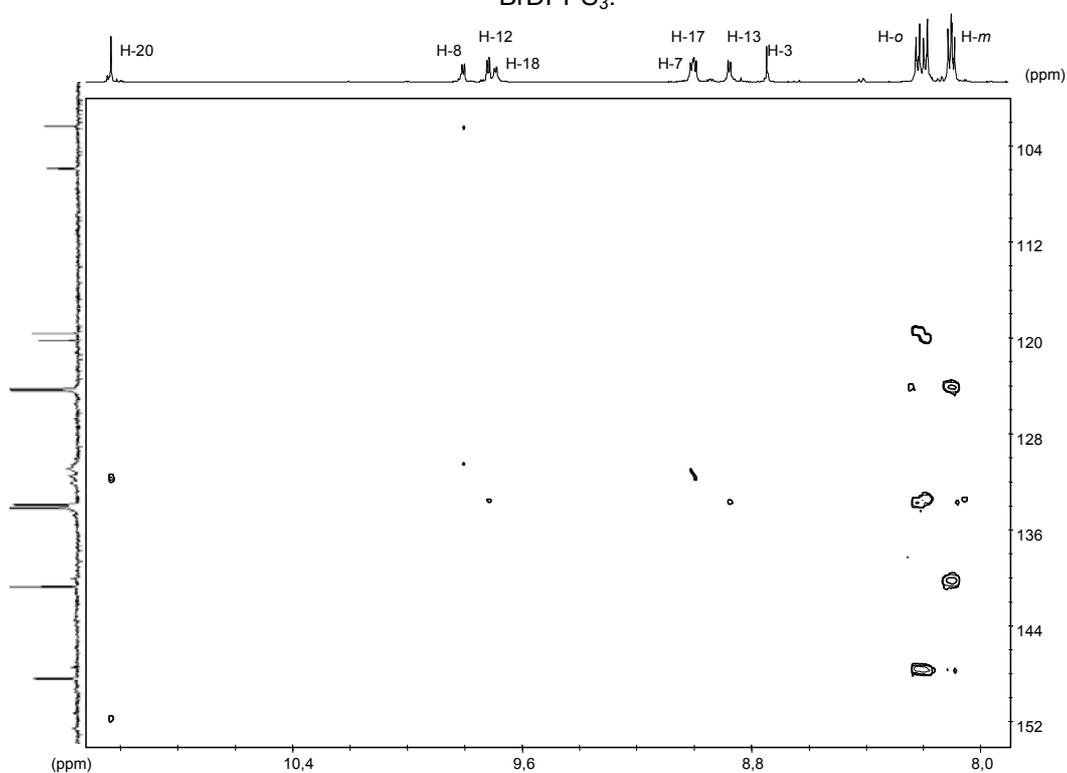


Figura 2.9. Espectros de heterocorrelación HMBC- ^1H - ^{13}C en $\text{DMSO-}d_6$ a 298 K (600 MHz) para BrDPPS_3 .

Para BrDPPS₃ los átomos de carbono cuaternarios de las posiciones α , con la única excepción de C1, no pudieron ser detectados en los espectros de RMN-¹³C. Sin embargo, los desplazamientos químicos de las señales detectadas de nueva cuenta apuntan hacia la estructura del tautómero 2A, de forma similar a lo detectado para DPPS₃. Por ejemplo, la diferencia de desplazamientos para la señal de C1 en DPPS₃ y BrDPPS₃ es sólo de 0,3 ppm, y su desplazamiento químico (~153 ppm) es característico de un átomo de carbono α -pirrolenínico. Cuando el espectro fue registrado a 323 K, las señales correspondientes a los átomos de carbono α , C4, C6 y C14, que no se veían a temperatura ambiente pudieron ser detectadas, aunque con unas amplitudes de banda variables, y sin presentar cambios sustanciales en los desplazamientos químicos de las demás señales. Por lo tanto, el hecho de no poder detectar las señales de los átomos de carbono de las posiciones α en los espectros de RMN-¹³C de BrDPPS₃ a temperatura ambiente debe ser atribuido al ensanchamiento debido al fenómeno de coalescencia entre las señales correspondientes a cada tautómero. Dependiendo de las diferencias en desplazamientos químicos entre cada forma tautomérica las señales estarán por arriba o por debajo de la temperatura de coalescencia. Por ejemplo, en el caso de α -C1 en BrDPPS₃, el cual es detectado a temperatura ambiente, la diferencia en el desplazamiento químico entre tautómeros debe ser pequeña probablemente como efecto de la proximidad del grupo β -sulfonato.

El que se logren detectar las señales correspondientes a los átomos de carbono de las posiciones α en ciertas porfirinas ha sido previamente atribuido a una velocidad rápida de intercambio H-N⁶³. Recientemente se ha reportado que las porfirinas 5,15-diarilsustituidas en contraste con las tetrasustituidas, muestran señales definidas para todos sus átomos de carbono⁶⁴. Contrariamente, para las porfirinas 10-halógeno-5,15-diarilsustituidas, similares a BrDPPS₃, se encontraron señales anchas para los carbonos de la posición α , indicando así velocidades de intercambio más moderadas. De este modo, a partir de nuestros resultados de RMN-¹³C, podemos confirmar que la sustitución en C10 afecta la velocidad del intercambio tautomérico de 5,15-difenilporfirinas, y también podemos concluir que la forma A (Figura 2.3) constituye el tautómero predominante. Estos mismos resultados sugieren además que la

β -sustitución próxima a la posición *meso* libre del anillo de porfirina ($\text{O}_3\text{S-C2}$, en estas porfirinas) tiene poca influencia sobre el comportamiento cinético del tautomerismo H-N. Con todo esto, una consideración general sobre el mecanismo para el intercambio tautomérico indicaría que la sustitución en la posición *meso* (C10) de las 5,15-diarilporfirinas implica un decrecimiento de la velocidad de transferencia de los H-N.

2.3.2. Experimentos de RMN- ^1H .

Los espectros de RMN- ^1H a temperatura ambiente, tanto en $\text{DMSO-}d_6$ como en $\text{DMF-}d_7$ de DPPS_3 y BrDPPS_3 , muestran una única señal para los hidrógenos unidos a carbono (H-C), tal como es de esperar para la existencia de una sola sustancia, o alternativamente, para una rápida interconversión entre dos formas tautoméricas (Figura 2.10). En la zona de hidrógenos aromáticos hay señales correspondientes para dos sistemas aromáticos del tipo AA'BB'; en la zona de los hidrógenos β -pirrólicos hay un singulete y seis dobletes con un valor de constante de $J=4,8$ Hz; y finalmente en la zona de los hidrógenos de la posición *meso* dos singuletes para DPPS_3 y uno para BrDPPS_3 . Para los hidrógenos unidos a nitrógeno a campo alto se obtienen dos señales para DPPS_3 y una señal para BrDPPS_3 (Figura 2.11), lo cual indica que la primera porfirina presenta una menor velocidad de intercambio entre tautómeros que BrDPPS_3 . Esto se encuentra en aparente contradicción con los resultados de RMN- ^{13}C acabados de discutir.

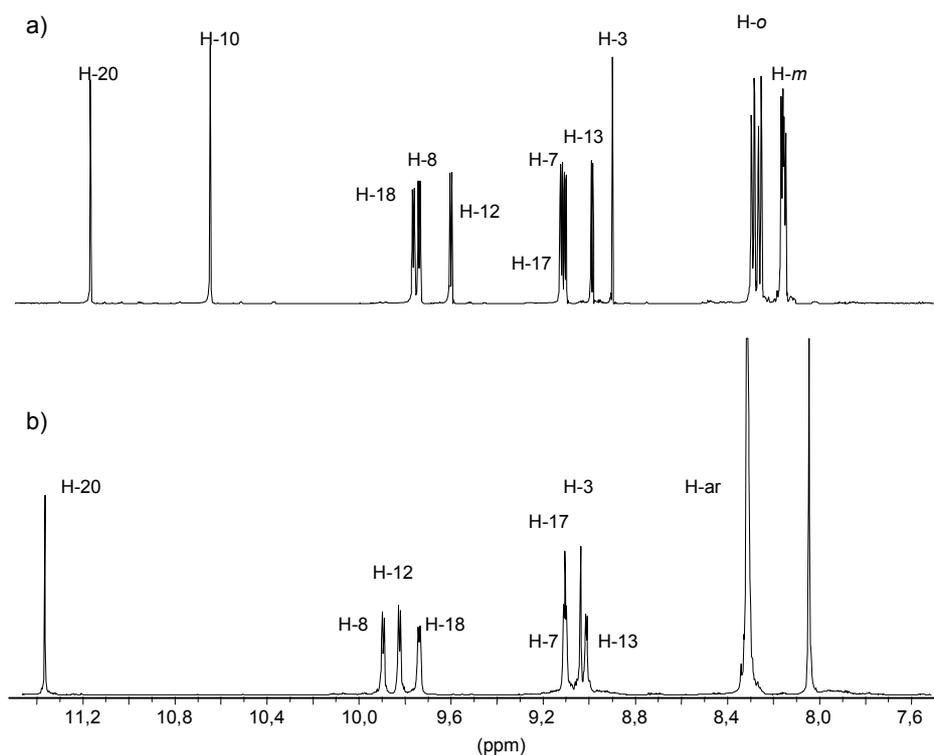


Figura 2.10. Sección de las señales correspondientes a H-C de los espectros de RMN- ^1H a 296 K (600 MHz): a) DPPS_3 en $\text{DMSO-}d_6$, b) BrDPPS_3 en $\text{DMF-}d_7$.

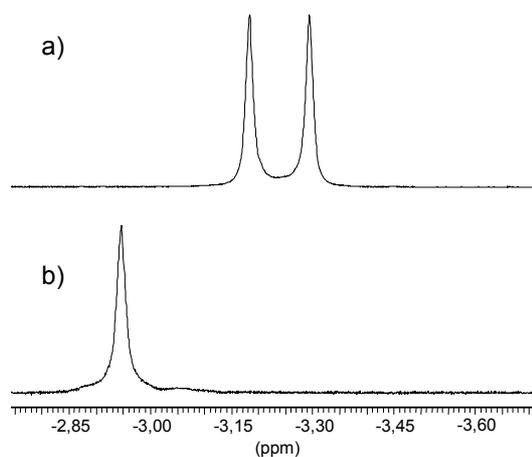


Figura 2.11. Sección de las señales correspondientes a H-N de los espectros de RMN- ^1H a 296 K (600 MHz): a) DPPS_3 en $\text{DMSO-}d_6$, b) BrDPPS_3 en $\text{DMF-}d_7$.

Para poder asignar estas señales y determinar la estructura de estos compuestos se realizaron experimentos NOESY y COSY. En el caso de DPPS_3 en los experimentos NOESY (Figura 2.12) se detectaron cuatro acoplamientos dipolares entre

hidrógenos *orto*-fenílicos e hidrógenos β -pirrólicos. De estos hidrógenos, sólo tres mostraron NOEs con los hidrógenos β -pirrólicos vecinos, los cuales a su vez los presentaron con los correspondientes hidrógenos en posiciones *meso* (H-20 \leftrightarrow H-18 \leftrightarrow H-17 \leftrightarrow H''-*orto*, H-10 \leftrightarrow H-12 \leftrightarrow H-13 \leftrightarrow H''-*orto*, H-10 \leftrightarrow H-8 \leftrightarrow H-7 \leftrightarrow H'-*orto*, H-3 \leftrightarrow H'-*orto*). Esto confirma que la sulfonación se llevó a cabo sobre la posición C2 del anillo de porfirina y sobre las posiciones *para* de los anillos fenílicos. Para BrDPPS₃ (Figura 2.13) los acoplamiento dipolares entre los hidrógenos, y en especial el de su único hidrógeno en *meso* H-20 con el hidrógeno β -pirrólico H-18 confirma la bromación regioselectiva sobre C10 (H-20 \leftrightarrow H-18 \leftrightarrow H-17 \leftrightarrow H''-*orto*, H-12 \leftrightarrow H-13 \leftrightarrow H''-*orto*, H-8 \leftrightarrow H-7 \leftrightarrow H'-*orto*, H-3 \leftrightarrow H'-*orto*).

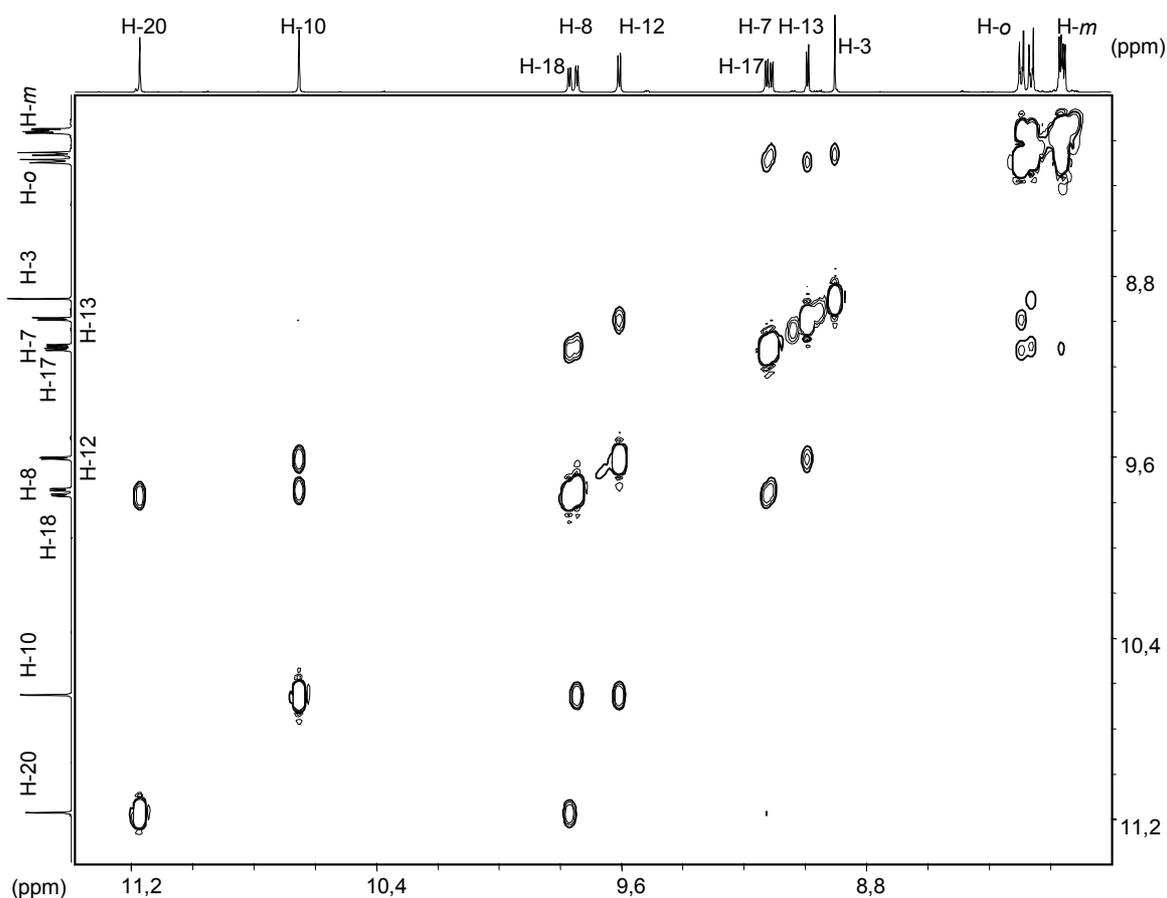


Figura 2.12. Espectro de RMN-¹H NOESY (600 MHz) de DPPS₃ en DMSO-*d*₆ a 298 K.

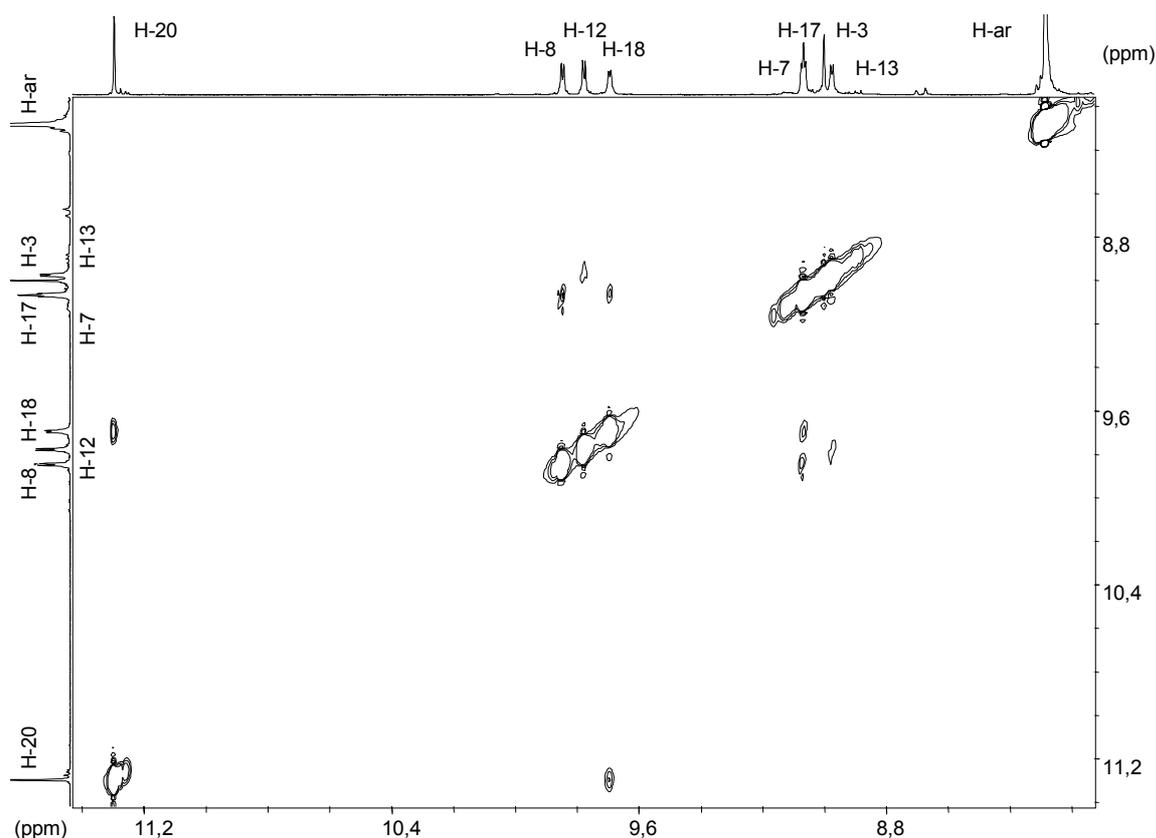


Figura 2.13. Espectro de RMN- ^1H NOESY (600 MHz) de BrDPPS $_3$ en DMF- d_7 a 298 K.

Los experimentos COSY de DPPS $_3$, confirman y amplían los resultados de NOESY. Permitieron detectar las correlaciones a larga distancia entre el H-10 *meso* con los hidrógenos β -pirrólicos H-7, H-8, H-12 y H-13, y el H-20 *meso* con H-3, H-17 y H-18 (Figura 2.14).

Los resultados más importantes son las correlaciones detectadas entre los hidrógenos unidos a nitrógeno (H-N) y los hidrógenos unidos a carbono (H-C) (Figura 2.15). Éstas permitieron detectar cual es el tautómero predominante (Figura 2.3) y confirmar los resultados de RMN- ^{13}C . Las correlaciones entre H-7, H-8, H-17, H-18 con las señales correspondientes a los H-N indican que el tautómero más predominante es aquel en el cual los hidrógenos se encuentran en las posiciones N22 y N24.

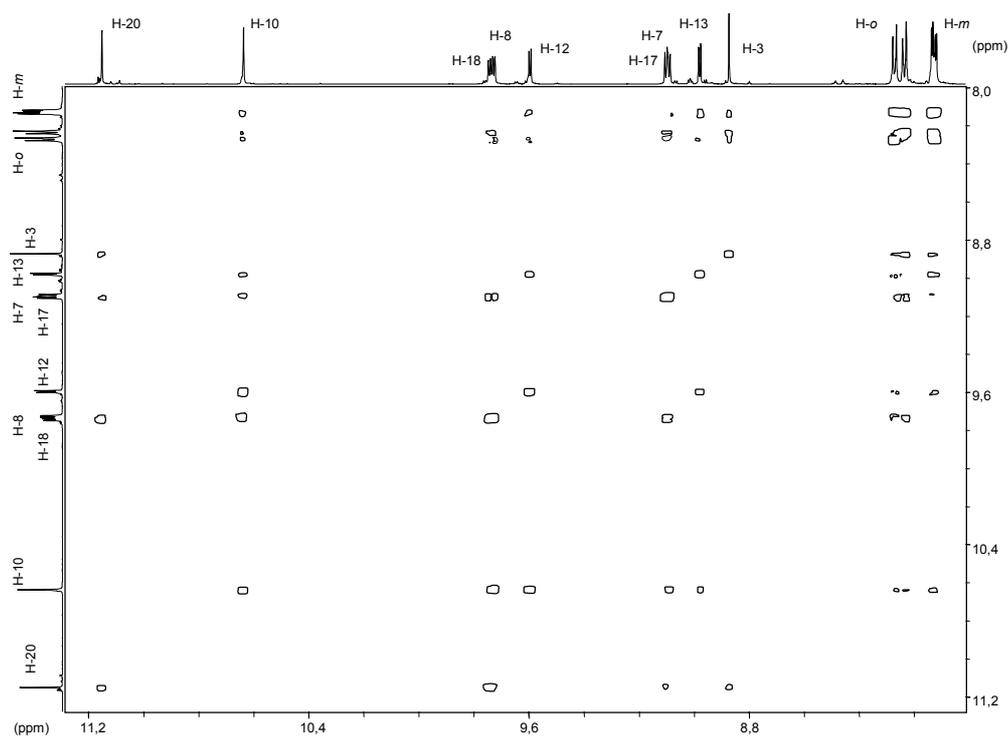


Figura 2.14. Sección de las correlaciones entre H-C \leftrightarrow H-C del espectro de RMN- 1 H COSY (600 MHz) de DPPS $_3$ en DMSO- d_6 a 298 K.

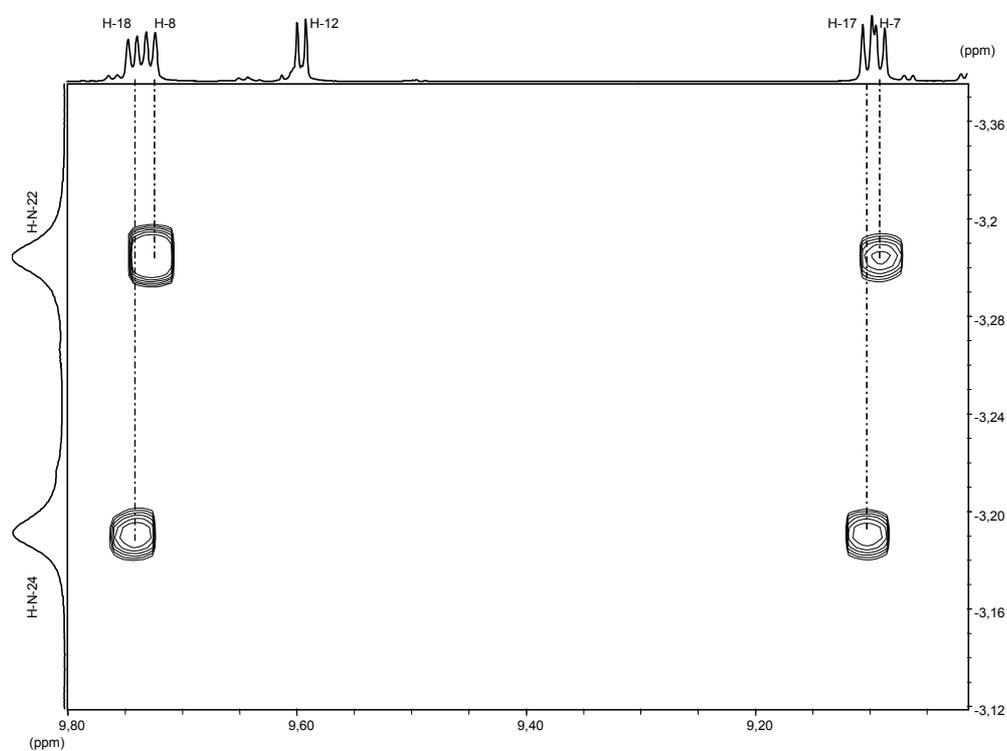


Figura 2.15. Sección de las correlaciones entre H-N \leftrightarrow H-C del espectro de RMN- 1 H COSY (600 MHz) de DPPS $_3$ en DMSO- d_6 a 298 K.

Para el caso de BrDPPS₃ se obtuvieron resultados similares. En los experimentos COSY de este compuesto se detectaron las correlaciones entre H-20 con H-3, H-17 y H-18 y los pertenecientes a la señal de los H-N con H-7, H-8, H-17 y H-18 (Figuras 2.16 y 2.17). Lo que nos indica también que el tautómero más estable es aquel con los hidrógenos en N22 y N24. Todos estos experimentos se hicieron en DMSO-*d*₆ y DMF-*d*₇ para ambas porfirinas y los resultados fueron muy similares.

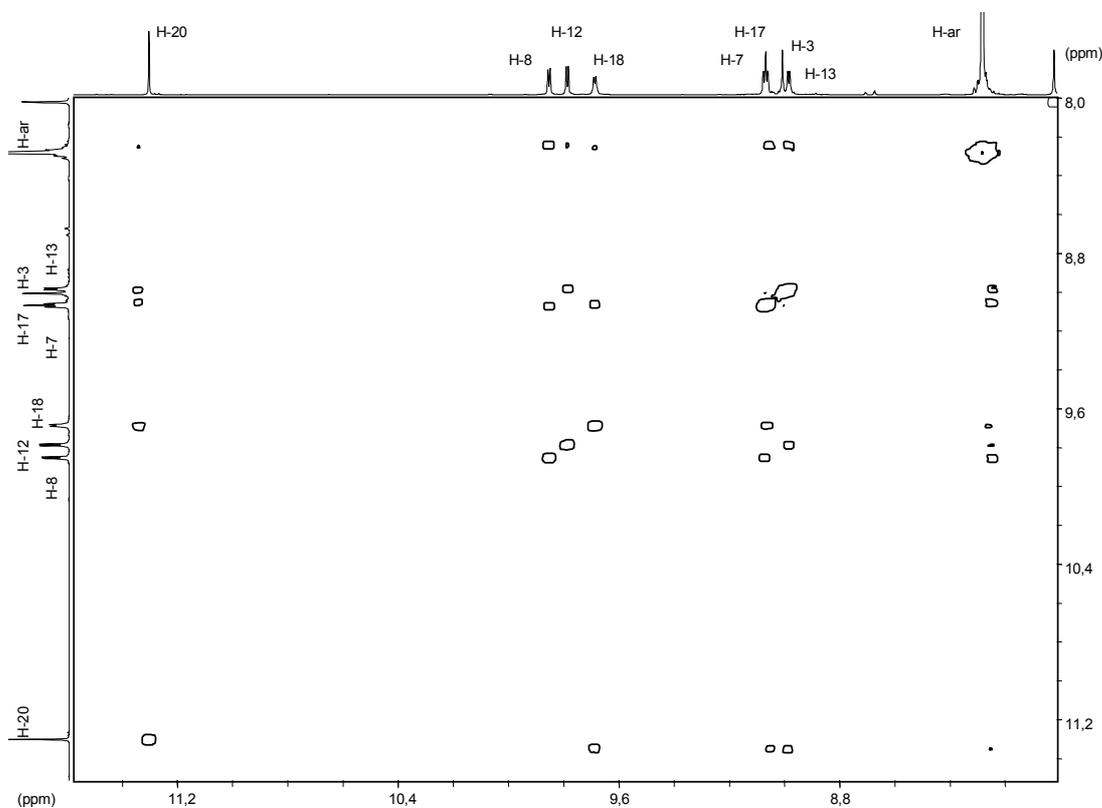


Figura 2.16. Sección de las correlaciones entre H-C \leftrightarrow H-C del espectro de RMN-¹H COSY (600 MHz) de BrDPPS₃ en DMF-*d*₇ a 298 K.

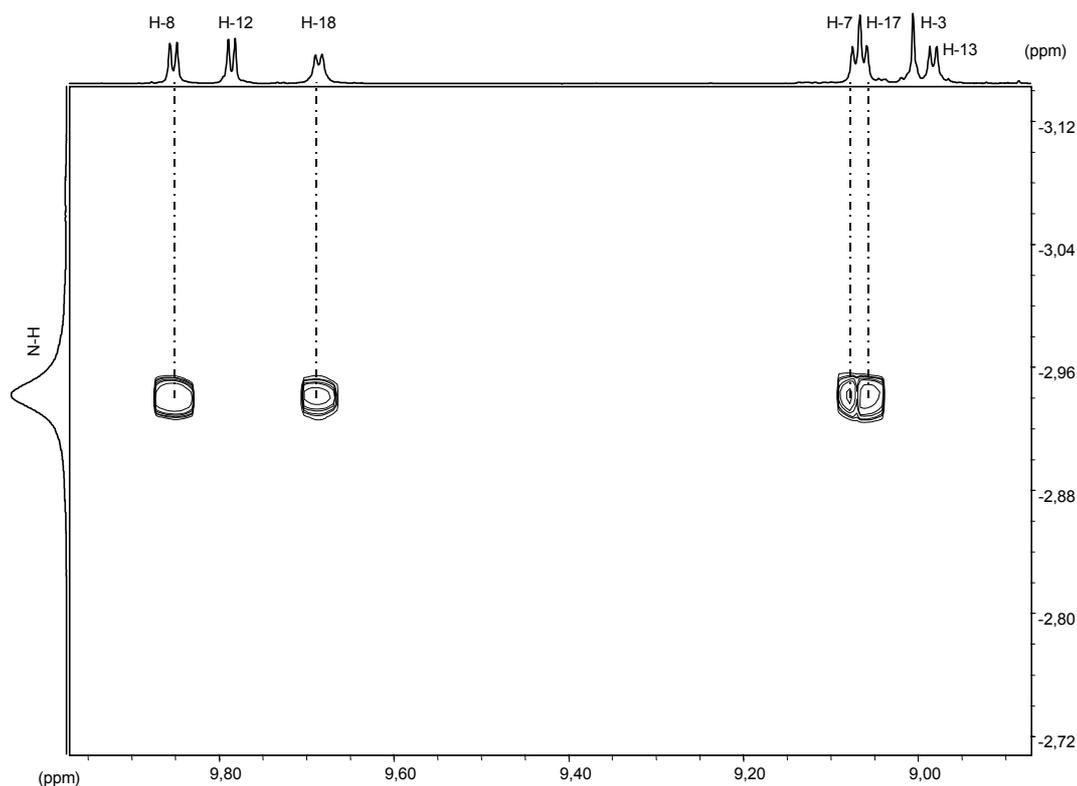


Figura 2.17. Sección de las correlaciones entre H-N \leftrightarrow H-C del espectro de RMN- 1 H COSY (600 MHz) de BrDPPS $_3$ en DMF- d_7 a 298 K.

Los análisis de las correlaciones entre los H-N y los H-C concluyen que el tautómero A (H-N22, H-N24) es el predominante (Figura 2.18). En este tautómero el grupo sulfonato se encuentra directamente unido al enlace β - β pirrólico que “no participa” en la deslocalización aromática del sistema π de la porfirina. Esto sugiere que la conjugación entre el grupo sulfonato y el doble enlace contribuye a la estabilización. Estos resultados concuerdan con los aquellos publicados para otras porfirinas⁵⁸, en los cuales se concluye que los grupos atractores de electrones estabilizan al tautómero A y que sustituyentes alquilo (dadores de electrones) estabilizan al tautómero B. Sin embargo el que por medio de estos experimentos no se hayan podido detectar acoplamientos correspondientes al tautómero minoritario B no supone que pueda excluirse su presencia.

Otro aspecto no interpretado es el anteriormente mencionado sobre la detección de dos señales H-N a temperatura ambiente para DPPS $_3$, lo cual indica una velocidad

de intercambio protónico más lenta para DPPS₃ que para BrDPPS₃, en contraste con los resultados de RMN-¹³C. Para estudiar este fenómeno se procedió a un estudio a temperatura variable de la evolución de este par de señales.

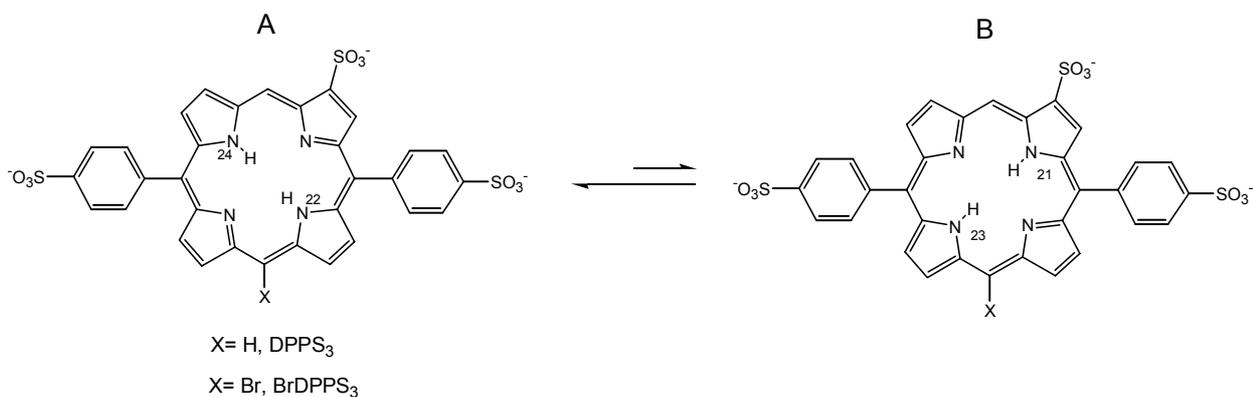


Figura 2.18. Equilibrio tautomérico para DPPS₃ y BrDPPS₃.

2.3.3. Experimentos de RMN-¹H a temperatura variable.

Estos experimentos nos permitieron estudiar el intercambio de H_a y H_b. Para DPPS₃ las dos señales de los H-N que se observan a temperatura ambiente se colapsan en una sola señal por arriba de una temperatura de coalescencia de 323 K en DMSO y de 328 K en DMF (Figura 2.19a). Por otro lado, la señal única que se observa para la BrDPPS₃ se separa en dos por debajo de una temperatura de coalescencia de 283 K en DMF (Figura 2.19b y Tabla 2.1).

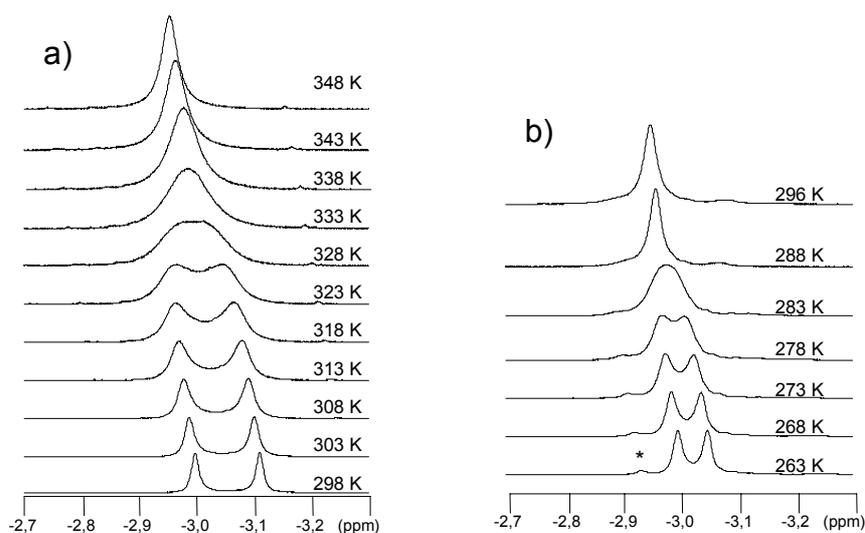


Figura 2.19. Sección H-N de los espectros de RMN- ^1H (600 MHz) en DMF- d_7 a varias temperaturas: a) DPPS $_3$, b) BrDPPS $_3$ (* impureza).

Tabla 2.1. Constantes de velocidad del tautomerismo H-N determinadas a la temperatura de coalescencia total.

Porfirina	DMSO- d_6			DMF- d_7		
	T_c (K)	k_{Tc} (s^{-1})	ΔG_{Tc}^\ddagger (kJ/mol)	T_c (K)	k_{Tc} (s^{-1})	ΔG_{Tc}^\ddagger (kJ/mol)
DPPS$_3$	323 ± 2	150 ± 19	$65,9 \pm 0,8$	328 ± 2	150 ± 18	$66,9 \pm 0,8$
BrDPPS$_3$	< 293			283 ± 2	64 ± 8	$59,4 \pm 0,8$

A temperatura ambiente los tautómeros A (H-N21, H-N23) y B (H-N22, H-N24) se interconvierten rápidamente. En consecuencia, en los espectros de RMN- ^1H sólo se observa el promedio de las señales de resonancia de los H-N en la escala de tiempo de la RMN. Además, los tautómeros A y B son energéticamente no degenerados y por lo tanto deben de estar presentes en el equilibrio en proporciones diferentes. La variación del desplazamiento químico de la señal de los H-N puede ser consecuencia de la desagregación de la porfirina o de sus complejos con DMSO, más que de una variación de la constante de equilibrio entre tautómeros. La no equivalencia química de las cuatro posiciones en los nitrógenos de las porfirinas estudiadas debería resultar, a temperaturas suficientemente bajas, en la detección de cuatro señales en pares de intensidades distintas, de acuerdo con la relación molar de cada tautómero en el equilibrio. Sin embargo, la solubilidad de estas porfirinas y la temperatura de solidificación de los disolventes limitan el rango de temperaturas que pueden usarse en

los experimentos de RMN a temperatura variable. La temperatura más baja utilizada fue de 250 K en DMF. En estas condiciones se detectó sólo un par de señales. La detección de dos señales de igual intensidad para los H-N (Figura 2.19) debe interpretarse por la existencia de dos caminos diferentes para el intercambio protónico entre A y B (Figura 2.3). Cuando uno de estos caminos permita un intercambio de los protones lento en la escala de tiempo de la RMN, los dos pares de señales se convertirán en un par de señales de igual intensidad. Por lo tanto, los datos obtenidos muestran que el proceso de interconversión tautomérico para DPPS₃, incluso a temperatura ambiente, está restringido vía un solo camino en la escala de tiempo de la RMN-¹H. En el caso de BrDPPS₃, a temperaturas más bajas ocurre un comportamiento similar, es decir, también existe una diferenciación clara entre las constantes de velocidad de reacción de los dos caminos posibles. A la vista de estos resultados, falta saber cual es el camino favorecido para el proceso de transferencia de protón, es decir, si $k_{AB} > k'_{AB}$ o, al contrario, si $k_{AB} < k'_{AB}$ (Figura 2.3).

2.3.4. Experimentos de RMN-¹H-¹⁵N.

Para tratar de saber cuál es el camino que sigue la transferencia del protón, se hicieron experimentos en DMSO y DMF de heterocorrelación ¹H-¹⁵N sobre la abundancia natural de ¹⁵N. Se utilizaron métodos de secuencia de pulsos de RMN para la heterocorrelación ¹H-¹⁵N (HSQC) a través de un enlace y la heterocorrelación a larga distancia ¹H-¹⁵N (HMBC) (véase parte experimental).

2.3.4.1. Heterocorrelación a larga distancia ¹H-¹⁵N.

Para DPPS₃ se detectaron dos pares de señales diferentes para los nitrógenos, con solo una ligera diferencia entre los desplazamientos químicos de las señales de cada par (Figura 2.20). Cada átomo de nitrógeno pudo ser asignado con su señal de RMN-¹⁵N por medio de las heterocorrelaciones a larga distancia ¹H-¹⁵N mostradas en la figura 2.20. Los nitrógenos N22 y N23 muestran una intensa correlación con H-10

mientras que los nitrógenos N21 y N24 lo muestran con H-20. Esta información es corroborada con las correlaciones de cada átomo de nitrógeno con los protones localizados en las posiciones β de la periferia de la porfirina; N21 con H-3, N22 con H-8, N23 con H-12 y N24 con H-18. De esta manera podemos asignar el par de señales más intensas que aparece a campo alto a los nitrógenos N22 y N24, y el par de señales menos intensas que aparece a campo bajo a los nitrógenos N21 y N23. Desplazamientos químicos alrededor de 134 y 240 ppm son los esperados para átomos de nitrógeno pirrólicos (C-NH-C) y pirrolénínicos (C-N=C) en el anillo de la porfirina^{48b}. Los desplazamientos químicos registrados para los nitrógenos de la DPPS₃ de 165,1 (N24), 165,4 (N22), 212,2 (N23), 212,9 (N21) ppm en DMSO y de 167,9 (N24), 168,2 (N22), 203,4 (N23), 204,1 (N21) ppm en DMF, junto con las diferencias entre ellos, indican la presencia de un equilibrio rápido entre los dos tautómeros y no a la presencia exclusiva del tautómero A, pero con una proporción mayoritaria del tautómero A de aproximadamente 80%.

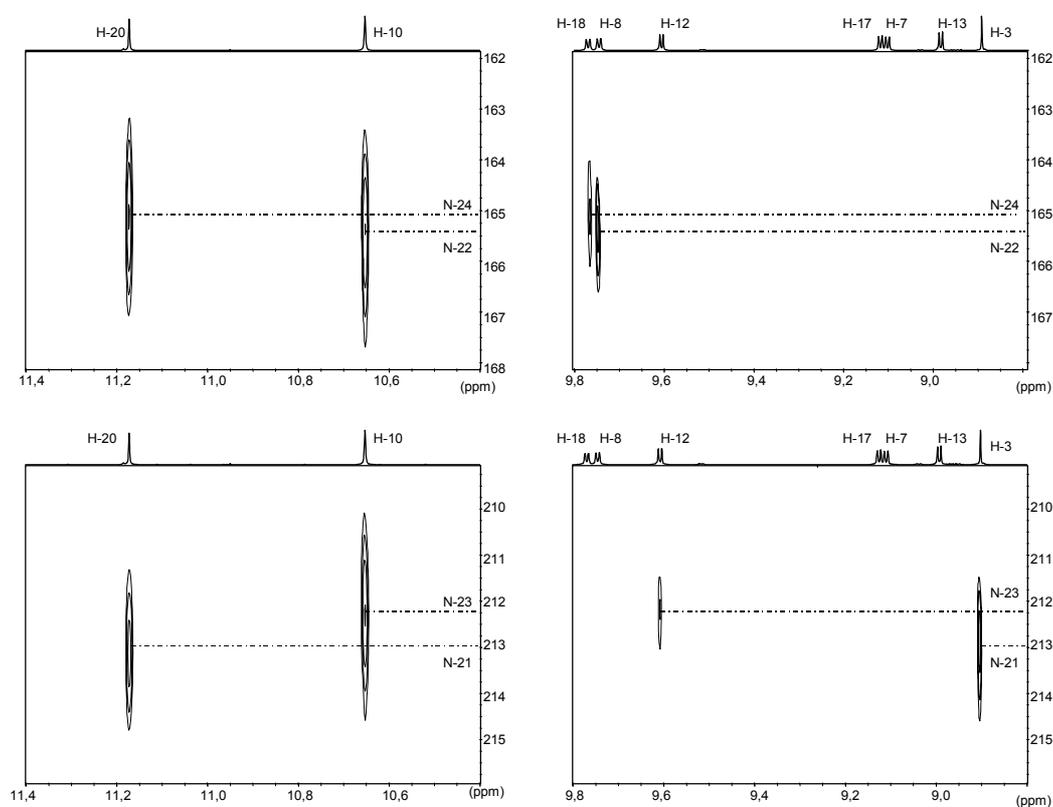


Figura 2.20. Heterocorrelaciones HMBC- ^1H - ^{15}N (600 MHz) para DPPS₃ en DMSO- d_6 a 298 K.

2.3.4.2. Heterocorrelación a un enlace $^1\text{H}-^{15}\text{N}$.

En estos experimentos bidimensionales, cada uno de los protones internos H-N mostró fuertes correlaciones a un enlace $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ con un par de átomos de nitrógeno (N22 y N24) y sólo correlaciones débiles con el otro par de átomos de nitrógeno (N21 y N23), lo cual está de acuerdo con la existencia en mayor proporción del tautómero A (Figura 2.21), pero también indica que el camino de intercambio protónico entre N21-N23/N22-N24 es mucho más rápido entre N21-N22/N23-N24.

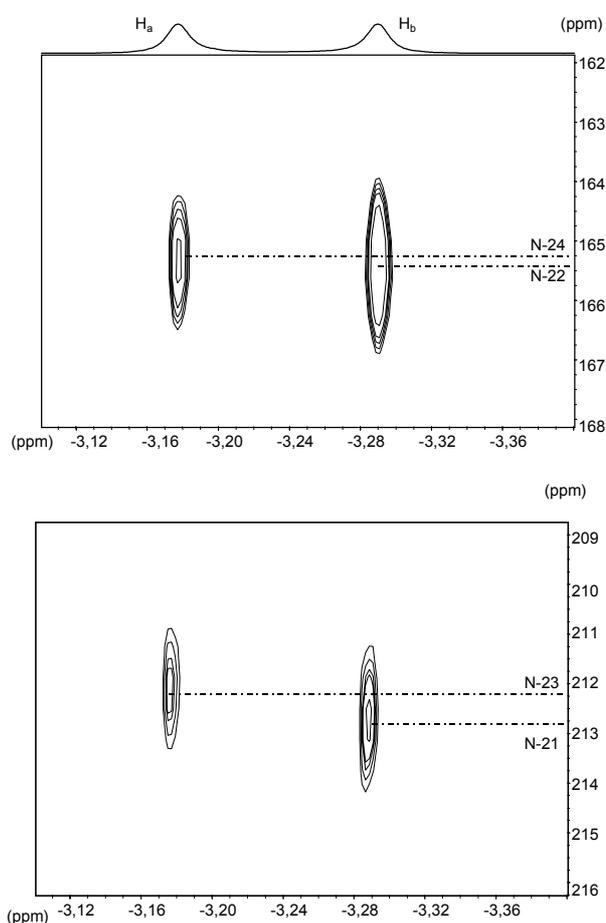


Figura 2.21. Heterocorrelaciones HSQC- $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ (600 MHz) para DPPS_3 en $\text{DMSO}-d_6$ a 298 K.

En la figura 2.21 podemos ver las correlaciones detectadas entre el H-N a -3,18 ppm y los nitrógenos a 165,1 y 212,2 ppm, y entre el H-N a -3,29 y los nitrógenos a 165,4 y 212,9 ppm. No podemos excluir la detección de correlaciones indirectas

originadas por el intercambio entre H_a y H_b después del período de reenfocamiento de la secuencia de pulso en el experimento de HSQC⁶². Aun así, la alta simetría de las correlaciones detectadas a varias condiciones experimentales y la posición de máxima altura de los picos se correlacionan muy bien con los desplazamientos químicos detectados para los átomos de nitrógeno en los experimentos de heterocorrelación a larga distancia ^1H - ^{15}N . En cualquier caso, la posible contribución de las señales de baja intensidad a la correlación detectada no afecta a las conclusiones inferidas. Además, las intensidades de las correlaciones son muy sensibles a la polarización del equilibrio tautomérico e indican una alta proporción de uno de los tautómeros en la mezcla, de acuerdo con el resto de los experimentos de RMN.

En la figura 2.21 puede verse claramente que las correlaciones más fuertes corresponden con N22 y N24, de acuerdo con el promedio de su desplazamiento químico correspondiente a un N pirrólico, debido a la mayor proporción del tautómero A. El volumen de integración de las señales indican que hay un $84 \pm 3\%$ del tautómero A y un $16 \pm 3\%$ del tautómero B en DMSO, y un $87 \pm 3\%$ de A y un $13 \pm 3\%$ de B en DMF (Figura 2.22). Estos resultados están de acuerdo con la estimación de A/B inferida a través de las diferencias del desplazamiento químico detectadas entre los átomos de nitrógeno de tipo pirrólico y pirrolenínico de DPPS₃ discutida anteriormente.

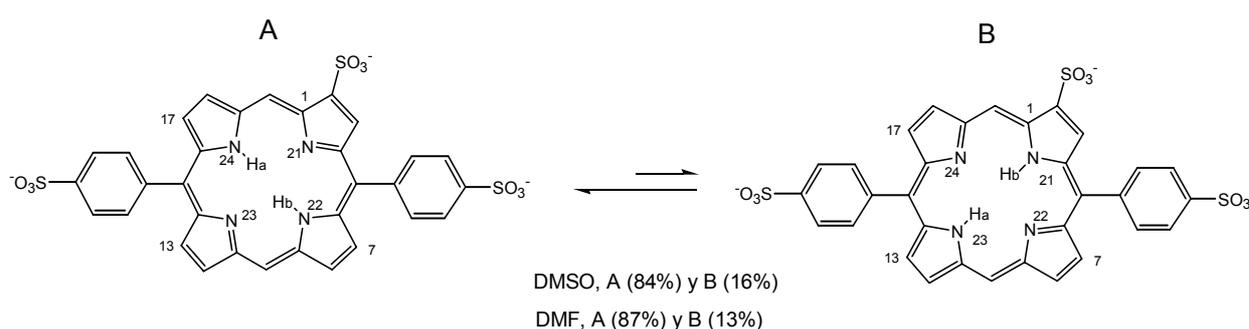


Figura 2.22. Relación de tautómeros en el equilibrio para DPPS₃.

Para BrDPPS₃ se llevaron a cabo los mismos experimentos de RMN que para DPPS₃, pero no se detectó correlación alguna, incluso a 328 K. Estos resultados pueden ser atribuidos a la baja sensibilidad, consecuencia probable del

ensanchamiento de las señales de nitrógeno, más allá del límite de detección de los experimentos, como resultado de la coalescencia entre los estados pirrólico y pirrolénico.

Además, toda esta información señala por donde se dirige la transferencia de protón más rápida. La concordancia de las señales más intensas con aquellas del segundo par de las correlaciones más débiles, correspondientes al tautómero B, indican la correspondencia inequívoca entre H_a y N24 (señal de intensidad fuerte) y N23 (señal de intensidad débil); y H_b con N22 (señal de intensidad fuerte) y N21 (señal de intensidad débil). Estas asignaciones indican que la interconversión lenta de H_a a H_b se debe a que $k_{AB} > k'_{AB}$ (Figura 2.3), es decir, que el intercambio es más rápido a través de las posiciones *meso*-fenilsustituidas que a través de las posiciones *meso* no sustituidas. Un resultado a priori no esperado y que se discute a continuación.

2.3.5. Interconversión tautomérica de A a B y velocidad de intercambio de protón.

Los tautómeros *trans*-NH de la porfirina y de las porfirinas *meso*-tetrasustituidas simétricamente existen como cuatro tautómeros degenerados. En el caso de porfirinas no sustituidas simétricamente, como en el caso de DPSP₃ y BrDPSP₃, hay dos pares diferentes de aquellos tautómeros (tautómeros A y B en la figura 2.3). Cuando se considera la interconversión entre los tautómeros A y B, la existencia de caminos de reacción degenerados debe tenerse en cuenta. Por la tanto, la interconversión de A a B para estas porfirinas depende de la constante de velocidad total $k_{t(AB)}=2k_{AB}+2k'_{AB}$, independientemente de la magnitud relativa de k_{AB} y k'_{AB} . Como se ha comentado antes, el mecanismo de intercambio de protón se lleva a cabo vía el intermediario tautómero *cis*-NH^{51,65}. Como consecuencia de esto, las rutas descritas en la figura 2.3 forman distintos pares degenerados de caminos de reacción. Para DPSP₃ y BrDPSP₃, existen dos pares de caminos no degenerados para k_{AB} y k'_{AB} dependiendo cual de los dos protones inicia la transferencia. La constante de velocidad total ($k_{t(AB)}$) es el factor que decide si las señales de los átomos de ¹³C en ambos tautómeros son diferenciables o no en la escala de tiempo de la RMN-¹³C. En el caso de la RMN-¹H la

diferenciación entre las señales N-H depende de las constantes k_{AB} y k'_{AB} . Si $2k_{AB}$ y $2k'_{AB}$ son suficientemente pequeñas, pueden esperarse cuatro señales N-H, mientras que para valores suficientemente altos de $2k_{AB}$ y $2k'_{AB}$ sólo una señal N-H será observada. Tomando esta última consideración en cuenta y comparando los datos de los espectros obtenidos para DPPS₃, a temperatura ambiente y bajo las condiciones experimentales usadas, k_{AB} es suficientemente alta y k'_{AB} suficientemente baja para permitir la detección a temperatura ambiente por espectroscopia de RMN-¹H de dos señales N-H distinguibles. Además, $k_{t(AB)}$ también es suficientemente alta para permitir la detección de los átomos de ¹³C en la posición α por arriba de su temperatura de coalescencia. En comparación, la sustitución con bromo en C10 (BrDPPS₃) resulta en un incremento en k'_{AB} (detectada a través de las señales ¹H-N y de los experimentos de heterocorrelación a un enlace, HSQC) pero en un decrecimiento en $k_{t(AB)}$ (número de señales de ¹³C de los átomos en posición α para ambas porfirinas). En DPPS₃ hay un intercambio de protón rápido y se lleva a cabo vía las posiciones meso sustituidas ($k_{AB} > k'_{AB}$). En BrDPPS₃ hay un incremento en k'_{AB} pero también hay una disminución en k_{AB} , es decir, $k_{t(AB)}$ en DPPS₃ $>$ $k_{t(AB)}$ en BrDPPS₃, k'_{AB} en BrDPPS₃ $>$ k'_{AB} en DPPS₃ y k_{AB} en BrDPPS₃ $<$ k_{AB} en DPPS₃. Todo ello justifica la aparente contradicción inicial que genera la comparación entre los resultados de RMN de ¹³C y de ¹H.

La preferencia por caminos determinados para la transferencia de protón puede ser explicada si consideramos el mecanismo establecido para el tautomerismo. Tal como hemos señalado anteriormente la migración N-H en porfirinas ocurre vía un mecanismo en pasos a través de los intermediarios tautoméricos *cis* (Figuras 2.3 y 2.23) y no a través del mecanismo concertado involucrando una migración simultánea de ambos átomos de hidrógeno que había sido propuesto hace años^{51,65}. En este mecanismo, la interconversión de los tautómeros *trans* de A a B es a través de dos transferencias consecutivas de un H-N, siendo un tautómero *cis* el intermediario de la transferencia.

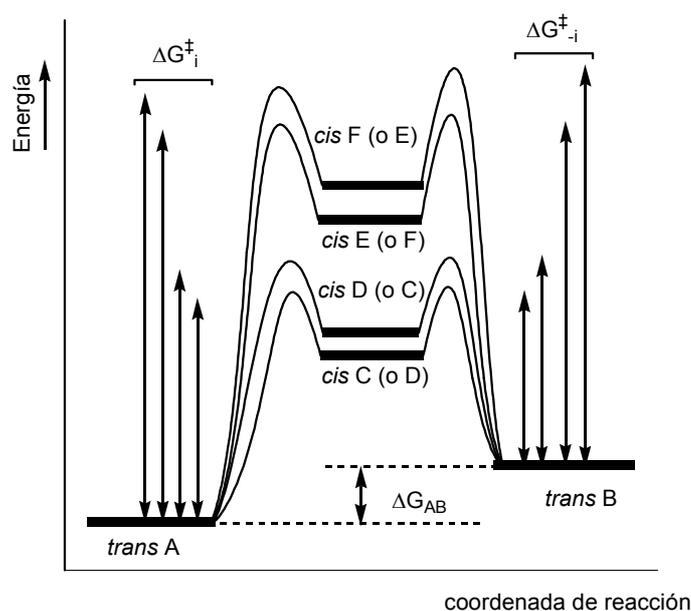


Figura 2.23. Modelo de coordenada de reacción de uno de los pares degenerados de los caminos resultantes en la interconversión entre tautómeros *trans*.

En DPPS₃ y BrDPPS₃ (porfirinas no simétricamente sustituidas) hay dos pares degenerados de cuatro diferentes tautómeros *cis*. Por lo tanto, las constantes de velocidad k_{AB} y k'_{AB} surgen para los dos caminos, los cuales no necesariamente son degenerados. Sin embargo, las altas diferencias relativas en energías entre los tautómeros *cis* y *trans* no permite la detección directa de los tautómeros *cis*, y la contribución relativa de los dos caminos que conducen a cada tautómero no puede ser determinada a través de métodos indirectos.

Cálculos sencillos de mecánica molecular⁶⁶ realizados sobre modelos simplificados (usando sólo sustituyentes *meso*-fenilo) dan un discernimiento en la complejidad de los efectos ejercidos por los sustituyentes en posición *meso* sobre los caminos de transferencia del protón. En el caso de compuestos simétricos, comparando porfirinas y tetrafenilporfirinas, el valor del intervalo de energía entre los tautómeros *trans* y *cis* es similar en ambos casos. Esto significa que los efectos de impedimento estérico son análogos en los tautómeros *trans* y *cis*. Por otro lado, la sustitución parcial en las posiciones *meso* muestran efectos fuertemente diferentes entre los distintos tautómeros *cis* y *trans*. Aumenta o disminuye la energía del camino

determinado para la transferencia de protón con relación al sistema con igual sustitución en las cuatro posiciones puente.

La 5-fenilporfirina (un solo sustituyente) discrimina entre k_{AB} y k'_{AB} a través de las diferencias de energía entre sus tautómeros *cis* y *trans*. Por ejemplo, la situación experimental encontrada en el tautomerismo de porfirinas monoarilsustituidas reportado por Ogoshi^{61b} puede ser entendida dentro de este contexto. De acuerdo con nuestros resultados las 5,15-difenilporfirinas muestran fuertes diferencias entre los dos tipos de tautómeros *cis*. Esto se relaciona con el camino de transferencia de protón vía las posiciones *meso* sustituidas detectado experimentalmente para DPPS₃. Finalmente, la trisustitución a causa de la bromación en C10, crea cambios energéticos en los tautómeros *cis* que confirman la disminución en las velocidades de transferencia de protón a través de las posiciones *meso*-fenil sustituidas debido al incremento de energía de uno de los intermediarios *cis* de los dos posibles caminos que contribuyen a k_{AB} .

Una conclusión general de esta estimación es que el tautómero *cis* más estable corresponde a aquellas estructuras en las cuales la planaridad del anillo bis(azafulvénico) está menos perturbada. Dependiendo del patrón de la *meso*-sustitución los tautómeros *trans* A y B pueden ser degenerados en porfirinas simétricamente β -sustituidas, pero un así las diferencias de energía entre los tautómeros *cis* pueden favorecer fuertemente determinados caminos de transferencia de protón. Todo estos resultados sugieren que aunque el efecto de la *meso*-sustitución sobre los caminos individuales puede ser sustancial, la constante de velocidad tautomérica total $k_{t(AB)}$ puede verse poco afectada. A este respecto, hay que recordar la naturaleza cíclica del esqueleto de la porfirina y el confinamiento N-H dentro de su cavidad interna. En conclusión, los protones N-H de porfirinas parcialmente *meso*-sustituidas pueden estar confinados en diferentes mitades del macrociclo ($k_{AB} \gg k'_{AB}$) sin cambios sustanciales en la velocidad total de tautomerismo $k_{t(AB)}$ entre los tautómeros *trans*. Las 5,15-difenilporfirinas no simétricas son un ejemplo de este particular efecto que permiten detectar la diferencia entre k_{AB} y k'_{AB} .

2.4. Conclusiones.

Se determinó que el equilibrio tautomérico N-H en ambas porfirinas se encuentra desplazado hacia el tautómero *trans* H-N22/H-N24, mediante los experimentos de RMN-¹H, COSY, RMN-¹³C, HMBC-¹H-¹⁵N y HSQC-¹H-¹⁵N.

Con los experimentos de heterocorrelación ¹H-¹⁵N se detectó la presencia de los dos tautómeros *trans*, lo que nos confirmó que los desplazamientos químicos obtenidos en los experimentos de RMN se deben a la presencia de un equilibrio rápido entre los dos tautómeros. Se obtuvo que la relación de tautómeros HN22-HN24/HN21-HN23 de DPPS₃ es de aproximadamente 8,5/1,5 en DMSO y DMF. Todas estas asignaciones indican que el camino favorecido para el intercambio protónico es a través de las posiciones *meso*-fenilsustituidas.

En el caso de BrDPPS₃ no se pudieron detectar las correlaciones ¹H-¹⁵N debido al ensanchamiento de las señales de nitrógeno como consecuencia del fenómeno de coalescencia. Los resultados obtenidos permiten diferenciar entre la velocidad de intercambio total entre formas tautoméricas y la de intercambio de los dos protones N-H.

Mediante experimentos de RMN-¹H a temperatura variable se detectó que el proceso de interconversión tautomérico de DPPS₃, aun a temperatura ambiente, está restringido vía uno de los dos caminos posibles en la escala de tiempo de la RMN-¹H.

La sustitución en posición *meso* en las 5,15-diarilporfirinas tiene mayor influencia sobre el comportamiento cinético del tautomerismo H-N que la sustitución en la posición β (C2). Todo indica que con la sustitución apropiada la porfirina puede existir casi exclusivamente en una forma tautomérica.

Capítulo 3.

Homoasociación de porfirinas sulfonadas 5,15-difenilsustituidas.

3.1. Introducción.

Para entender la actividad química, biológica y farmacológica de sistemas complejos se requiere del conocimiento del estado de agregación molecular de los componentes del sistema. Con respecto a la química de los porfirinoides destacan las líneas de investigación que estudian las relaciones entre las propiedades de biosistemas y la formación de agregados, por ejemplo, la organización de las clorofilas en los clorosomas, en los cuales se presentan ensamblajes particulares que permiten una fotosíntesis eficiente⁶⁷, y la eficiencia de fotosensibilizadores en el tratamiento del cáncer^{68,69}.

Entender la agregación de porfirinas es un paso previo al estudio de sus aplicaciones prácticas. Se sabe que la agregación depende de diversos factores tales como la concentración, el pH, la fuerza iónica, la temperatura y el disolvente, y que es consecuencia directa del sistema planar π de las porfirinas. La generación de agregados de porfirina se debe a interacciones electrostáticas, de transferencia de carga, de van der Waals y de solvatación⁷⁰. Por ejemplo, en medio acuoso las interacciones hidrofóbicas juegan un papel muy importante en las interacciones π - π , y en el caso de porfirinas que presentan cargas puntuales en la periferia del macrociclo la interacción electrostática es la que más influye⁷¹.

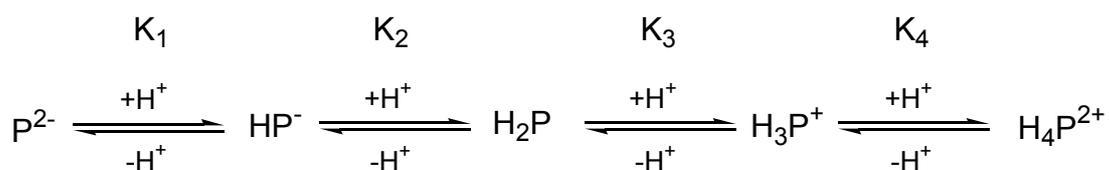
En 1937, Alexander⁷² estudió capas monomoleculares de varias porfirinas sobre una superficie de agua. De estos estudios concluyó que las moléculas de protoporfirina IX están orientadas verticalmente y empaquetadas cara a cara. Bergeron⁷³ comprobó estos resultados y realizó un estudio sobre los cambios espectrales que acompañaban a la agregación de las porfirinas. Huges⁷⁴ obtuvo resultados similares al trabajar con porfirinas metaladas con hierro. El modelo de agregación cara a cara ha sido la suposición básica en todos los estudios del fenómeno de agregación en porfirinas y metaloporfirinas.

Al hablar sobre porfirinas solubles en agua debemos tomar en cuenta que la solubilidad depende del pH del medio. Por ejemplo, porfirinas que contengan grupos amino o piridilio serán solubles en medio ácido, las que contengan grupos de ácido carboxílico o fenóxido lo serán en medio básico, mientras que las que contengan grupos iónicos serán solubles en medio neutro. En el estudio de las propiedades fotofísicas y de la reactividad del centro porfirínico es importante que éste se vea poco influenciado por la introducción de sustituyentes solubilizantes. Esto puede conseguirse si los sustituyentes se encuentran alejados de la periferia del macrociclo, como es el caso de las *meso*-tetraarilporfirinas, que desde un punto de vista sintético son ideales para la obtención de *meso*-sulfonatoarilporfirinas, objeto en parte de esta tesis doctoral.

La tendencia relativa de agregación de algunas porfirinas solubles en agua según Bruice⁷⁵ es la siguiente: tetraquis(4-carboxifenil)porfirina (TPPC₄⁴⁻) > tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina (TPPS₄⁴⁻) > tetraquis(4-N,N,N-trimetilanilinio)porfirina (TAPP⁴⁺) > tetraquis(N-metil-4-piridil)porfirina (TMPyP⁴⁺). La formación de agregados se favorece por la presencia de grupos aniónicos y es mucho menor para las porfirinas de tipo catiónico⁷⁶, p. ej.: TMPyP⁴⁺.

3.1.1. Estructura de *meso*-arilporfirinas.

Además de la solubilidad, la estructura de la porfirina también depende del pH del medio, es decir, se puede encontrar como base libre, dicatión o dianión. En medio muy básico se pueden llegar a desprotonar los dos NH pirrólicos (pK₁ y pK₂) y en medio muy ácido se produce la protonación de los dos N de tipo pirrolenínico (pK₃ y pK₄).



En general, los valores de pK_3 y pK_4 se diferencian muy poco, por ejemplo, para TPPS₄ estos valores están entre 4.8-4.9, y son similares a las de otras porfirinas sin sustituyentes iónicos⁷⁷. Esto es indicativo de que los grupos sulfonato en las posiciones *p*-fenílicas no modifican significativamente los valores de pK_a .

La estructura que adopta el anillo de porfirina depende en gran parte del pH del medio. Esta estructura y la disposición en el espacio de los sustituyentes en *meso* en la periferia del macrociclo son claves en el proceso de homoasociación. En el caso de 5,15-diarilporfirinas, el anillo central es esencialmente plano y los grupos arilo se encuentran casi perpendiculares respecto a este plano central de tal forma que se reduce la repulsión estérica entre los anillos fenilo y los hidrógenos de las posiciones β vecinas⁷⁷ (Figura 3.1). Estas moléculas son relativamente grandes y esto determina que en su empaquetamiento cristalino existan huecos en donde se incorporan moléculas de disolvente u otras moléculas orgánicas para dar estructuras de tipo clatrato (porfirinas esponja)^{77,78}. Las metaloporfirinas tetrafenilsustituidas han sido propuestas como materiales moleculares microporosos con aplicaciones en reconocimiento molecular y separaciones químicas^{71,79}.

Se ha visto que en la protonación de las porfirinas se inducen cambios estructurales importantes. Por ejemplo, en la *meso*-tetrafenilporfirina ácida, el conjunto formado por el macrociclo más los sustituyentes adopta una disposición mucho más plana que el de su porfirina base libre, en la cual los grupos fenilo se colocan casi horizontalmente con respecto al plano medio del anillo de porfirina⁸⁰. Desde un punto de vista espectroscópico la simetría del conjunto es asimilable a una D_{4h} . Por lo tanto, la protonación genera cambios de geometría y pasa de una simetría D_{2h} a una simetría D_{4h} , lo cual es detectable en los espectros de UV/Vis. Debido a la mayor planaridad del sistema diprotonado la banda Soret sufre un desplazamiento batocrómico y debido al cambio de simetría el número de transiciones Q pasan de cuatro (para la base libre) a dos (para el sistema diprotonado).

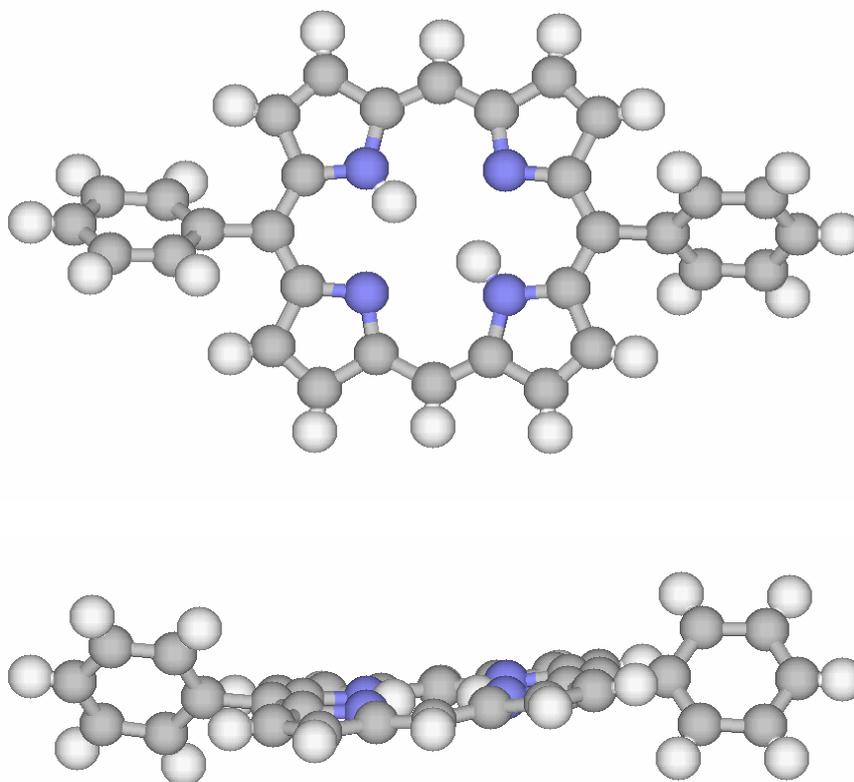


Figura 3.1. Estructura de la DPP determinada por difracción de rayos X⁷⁷.

3.1.2. Homoasociación de porfirinas.

Hay varios tipos de interacciones que originan la agregación de porfirinas, por ejemplo, interacciones π - π débiles en porfirinas base libre, interacciones fuertes π - π en metaloporfirinas, e interacciones de ciertos grupos funcionales de las cadenas laterales con los metales centrales de porfirinas y clorofilas⁸¹. Los primeros trabajos sobre homoasociación fueron realizados con porfirinas de hierro naturales y más adelante se detectó que las porfirinas sin metal también se agregaban⁷¹.

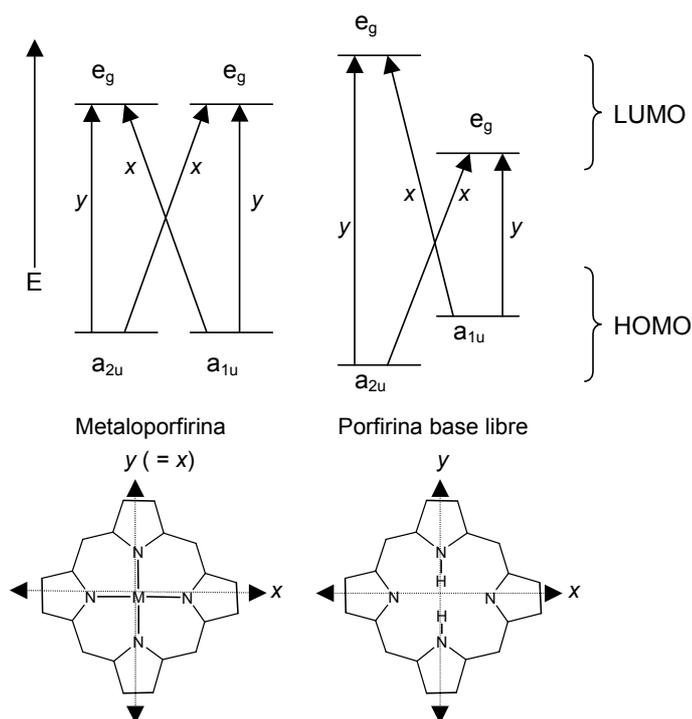
En disolución, la planaridad y el gran tamaño del área del macrociclo de la porfirina favorece las interacciones de apilamiento para la formación de agregados^{70,71}.

La geometría de estos agregados, cuando no hay efectos cooperativos, corresponde a homoasociados de geometría poco definida. Los grupos polares tales como grupos sulfonato, amino o amonio, hacen que la molécula de porfirina sea soluble en agua y pueda presentar interacciones intermoleculares fuertes con el centro de otras moléculas de porfirinas, por ejemplo, actuando como un ligando axial de una metaloporfirina o neutralizando una carga positiva (catión metálico o nitrógenos protonados) o una carga negativa (nitrógenos deprotonados)⁸². Estas características pueden ser usadas para el diseño de homodímeros y heterodímeros y de homoasociados y heteroasociados por medio de autoensamblaje de porfirinas. La meta de estos estudios es la obtención de redes supramoleculares de porfirinas ordenadas.

Los agregados de mayor interés son aquellos en que el arreglo molecular es altamente ordenado, conocidos como agregados tipo J o H, los cuales tienen propiedades espectroscópicas y electrónicas diferentes⁸³. La detección de estos agregados se realiza por medio de sus espectros de UV/Vis. Desviaciones en la ley de Lambert-Beer e incrementos en la amplitud de las bandas de absorción son indicativos de la formación de porfirinas apiladas sin geometría bien definida⁷¹. Esto se manifiesta por el ensanchamiento de la banda Soret, pero no hay un desplazamiento en la longitud de onda del máximo del pico. Un desplazamiento batocrómico o hipsocrómico de la banda Soret se considera prueba de homoasociación lado a lado (agregados J) o cara a cara (agregados H), respectivamente⁸⁴. El modelo de acoplamiento excitónico ("exciton coupling") ha sido utilizado por varios autores para explicar los cambios en los espectros de UV/Vis de dímeros, oligómeros y heterodímeros de porfirinas^{71,82,85}. Un tratamiento teórico sencillo aproximando al cromóforo a un dipolo puntual⁸⁵ ha sido considerado menos apropiado que tratamientos más elaborados de transición-monopolo⁸⁶. Sin embargo, el modelo sencillo anterior es usado extensamente para distinguir entre tipos de agregación y geometrías de los agregados.

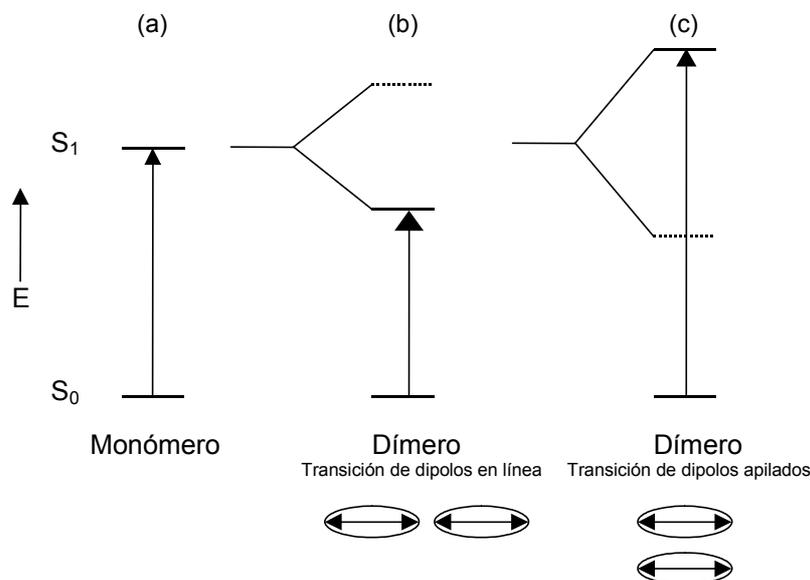
El cromóforo principal de las porfirinas base libre tiene una geometría D_{2h} y el de las metaloporfirinas una geometría D_{4h} . Ambos compuestos presentan espectros electrónicos característicos. Alrededor de 400-430 nm hay una banda Soret muy intensa, debido a la transición $a_{1u} \rightarrow e_g$, y en la región de 500-700 nm se distinguen las

bandas Q, transición $a_{2u} \rightarrow e_g$, cuatro para las porfirinas base libre y dos para las metaloporfirinas (Esquema 3.1). La interpretación para esta diferencia en los espectros se basa en el modelo de Gouterman de los cuatro orbitales moleculares π ⁸⁷. El modelo se basa en que las dos bandas Q en metaloporfirinas no son debidas a diferentes transiciones electrónicas sino que se encuentran asociadas con la subestructura vibracional de una excitación electrónica. Las transiciones en metaloporfirinas consisten en dos transiciones dipolo equivalentes en las direcciones del eje x y del eje y. La alta simetría conlleva a que la degeneración de los dos orbitales vacíos (LUMO), con simetría e_g , y la degeneración de los dos orbitales llenos (HOMO), con simetría a_{1u} y a_{2u} , den como resultado cuatro configuraciones de energías casi idénticas para cada par de orbitales (Esquema 3.1). Cálculos de tipo Hückel demuestran que el orbital a_{2u} tiene mayor energía que el orbital a_{1u} . Por ello la transición $a_{2u} \rightarrow e_g$ se asigna a la banda Q, y la transición $a_{1u} \rightarrow e_g$ a la banda Soret. Estas asignaciones no contemplan la diferencia en intensidades. Sin embargo, si se asume que los orbitales HOMO son degenerados, la configuración de la interacción comprende a las configuraciones resultantes de la transición $a_{2u} \rightarrow e_g$, $a_{1u} \rightarrow e_g$ con el resultado de que la banda de menor energía llega a ser prohibida. Por esto la banda Q es la menos intensa. En el caso de las porfirinas base libre, con menor simetría, los dos orbitales HOMO y los dos orbitales LUMO no son degenerados. El resultado es la obtención de un par de transiciones en el eje x y un par de transiciones en el eje y, y como consecuencia la banda Q se desdobla en dos transiciones electrónicas y como cada componente está asociado con una subestructura vibracional aparecen cuatro bandas en el visible. La diprotonación o metalación de la base libre de la porfirina restablece la simetría D_{4h} y las bandas Q sólo son dos⁸⁷.



Esquema 3.1. Diagrama esquemático de las energías relativas de los orbitales moleculares con las transiciones posibles.

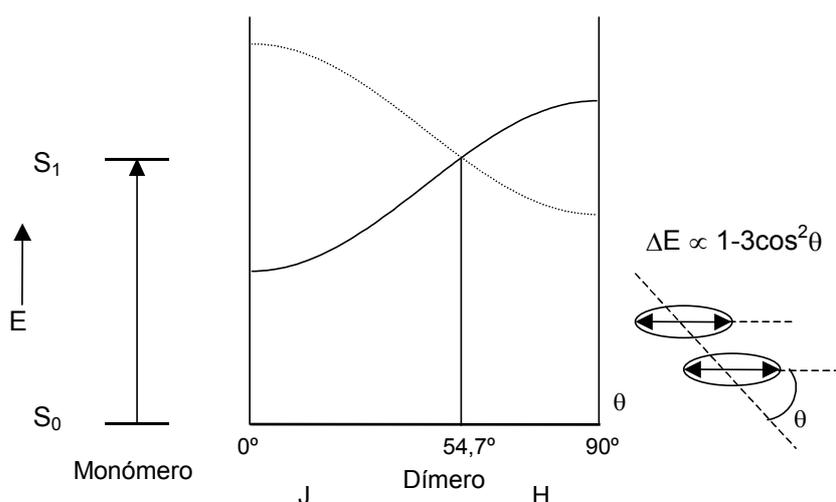
Las porfirinas en disolución presentan, como se ha explicado antes, el fenómeno de agregación. Los espectros electrónicos de los agregados presentan cambios significativos en las bandas de sus espectros de absorción y por lo tanto de sus características fotofísicas y fotoquímicas. Kasha^{85a} desarrolló el modelo del dipolo puntual para el acoplamiento excitónico entre las transiciones de cromóforos vecinos con el cual se han obtenido aproximaciones cualitativas muy útiles. Si la energía de transición electrónica en el monómero es representada por (a) (Esquema 3.2), entonces (b) representaría la situación predicha para la transición de dipolos en línea en el dímero. El acoplamiento entre los dipolos resulta en dos niveles de energía, y la transición permitida en este dímero es para el nivel de menor energía, ya que la transición para el nivel de mayor energía es prohibida por razones de simetría. De aquí que la banda del dímero presente un desplazamiento batocrómico con respecto a la del monómero. En el caso de una geometría apilada para la transición de dipolos (c), también hay un desdoblamiento, pero la transición permitida es la del estado de mayor energía, y por lo tanto la absorción del dímero tiene un desplazamiento hipsocrómico.



Esquema 3.2. Esquema de acoplamiento excitónico en agregados de porfirina.

Las propiedades fotofísicas de los agregados en línea o apilados presentan diferencias. La agregación en línea presenta espectros de fluorescencia normales pero en el caso de agregación por apilamiento la fluorescencia es improbable puesto que la desactivación no radiante del estado excitado al estado excitado de menor energía resultaría en una desactivación radiante (fluorescencia) prohibida por simetría al estado fundamental. El tiempo de vida más largo de este último estado excitado propicia el cruce de intersistemas al estado triplete, por lo cual es de esperar un aumento de la fosforescencia y por lo tanto de la capacidad fotosensibilizadora (tripleto-tripleto).

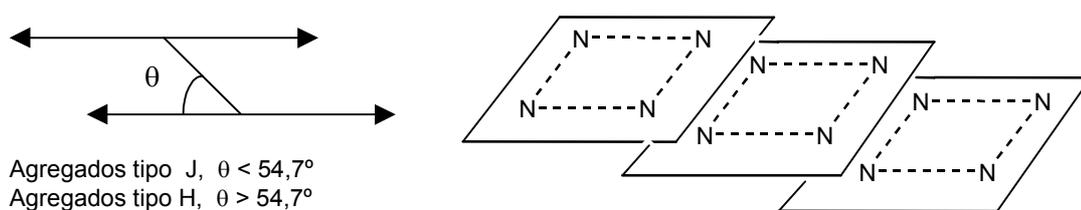
Este modelo también puede aplicarse para geometrías del agregado intermedias entre las geometrías en línea o lado a lado (0° , en el esquema 3.3) y la apilada o cara a cara (90° , en el esquema 3.3). A un valor específico de θ ($54,7^\circ$) el desdoblamiento excitónico es cero. Los sistemas con ángulos menores son agregados tipo J, y aquellos con ángulos mayores son agregados tipo H.



Esquema 3.3. Esquema de acoplamiento excitónico en agregados J y H.

En el caso de porfirinas la interacción se produce entre dos pares de osciladores degenerados, aunque la simetría implica que sólo pueden tenerse en cuenta las interacciones xx' e yy' (Esquema 3.1). Cuando la interacción entre cromóforos se produce por fuerzas de van der Waals asumimos que los momentos dipolares de transición de cada cromóforo no varían su orientación. En el caso de enlaces covalentes o uniones ligando-metal entre cromóforos, la orientación de los momentos dipolares de transición varía de acuerdo con la geometría molecular y esto debe ser tomado en cuenta en la interpretación del acoplamiento excitónico⁸⁸.

En el esquema 3.4 se muestra el tipo de agregados que forman los sistemas de tetrafenilporfirinas sulfonadas diprotonadas, según sea el ángulo θ de aproximación entre las porfirinas^{70b,84b,89,90}.



Esquema 3.4. Representación esquemática del modelo de interacción en los homoasociados de tetrafenilporfirinas sulfonadas⁸⁹.

3.2. Objetivo.

Determinar la agregación en agua, en medio neutro y ácido, de 5,15-diarilporfirinas sulfonadas mediante técnicas espectroscópicas. Las técnicas empleadas para la detección de homoasociados de porfirinas en disolución han sido las espectroscopias de RMN-¹H, de UV/Vis de absorción y de emisión. Los efectos de la temperatura sobre los estados de agregación se estudiarán utilizando la espectroscopia de RMN-¹H observando el tipo de desplazamiento que presentan los hidrógenos como consecuencia de la desagregación al aumentar la temperatura. Con la espectroscopia de UV/Vis se evaluarán los cambios (desplazamientos energéticos y las desviaciones a la ley de Lambert-Beer) que la agregación origina en el espectro de absorción. En espectroscopia de fluorescencia la agregación se traducirá en una disminución de los rendimientos cuánticos y además los espectros de emisión y excitación de disoluciones con diferente grado de asociación han de permitir diferenciar entre las bandas de absorción de las especies asociadas y las no asociadas.

3.3. Resultados y discusión.

3.3.1. Espectroscopia de RMN-¹H.

Para estas porfirinas en medio neutro, como consecuencia de la agregación, los espectros de RMN-¹H en agua deuterada presentan señales anchas y poco definidas. En los espectros de UV/Vis de DPPS₃ se observa que su comportamiento en DMSO, DMF, MeOH y H₂O es muy similar en todos ellos pero que la agregación en los disolventes orgánicos se produce a concentraciones 10 veces más altas que en agua. Las señales de RMN-¹H en DMSO-*d*₆, DMF-*d*₇ y CD₃OD son mucho más definidas que en D₂O, por esta razón se decidió estudiar la agregación por RMN de estas porfirinas en estos disolventes orgánicos.

Para algunos de estos compuestos se realizaron experimentos de RMN-¹H a temperatura variable. En la figura 3.2 se muestran como ejemplo las secciones de los

espectros correspondientes a los hidrógenos de DPPS_3 en $\text{DMF-}d_7$ a diferentes temperaturas. Las figuras 3.3-3.7 y la tabla 3.1 muestran los resultados obtenidos para los compuestos estudiados.

La fuerte anisotropía magnética de las porfirinas debida a la corriente aromática del anillo, determina que los protones que estén por encima del anillo, presenten desplazamientos hacia campos más elevados. Por ello de manera general, para agregados tipo H deben esperarse desplazamientos hacia campos altos de los H-N^{48b} . Los desplazamientos observados deben ser atribuidos al promedio de señales entre agregado y monómero puesto que el equilibrio de agregación es más rápido que la escala de tiempo de la RMN. En la interpretación de los experimentos realizados a temperatura variable se asume que el efecto de la temperatura sobre los desplazamientos químicos de hidrógeno es consecuencia del desplazamiento del equilibrio de agregación: a mayor temperatura menor agregación.

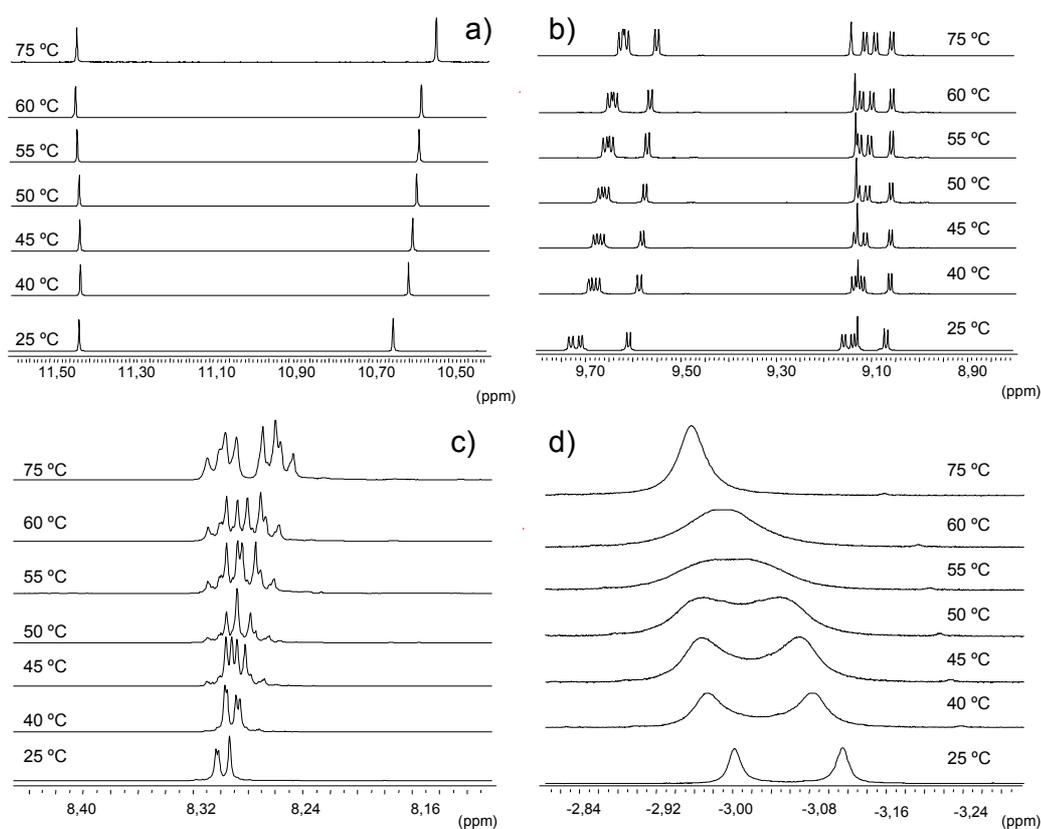


Figura 3.2. Secciones de los espectros de DPPS_3 a diferentes temperaturas ($\text{DMF-}d_7$, 600 MHz): a) H-*meso*, b) H- β -pirrólicos, c) H-arilo, d) H-N.

Para DPPS₃ en DMF y en DMSO se observa que al aumentar la temperatura la mayoría de los hidrógenos se desplazan hacia campos más altos. Sólo los H-N y los hidrógenos H-20 (*meso*) y H-3 se desplazan hacia campos más bajos. Que los H-N experimenten un desplazamiento hacia campos más altos (diamagnético) con la agregación sugiere una geometría cara a cara del agregado. No obstante, los distintos valores y tipos de desplazamientos del resto de las señales respecto a la agregación indican una geometría cara a cara definida y poco simétrica. En este sentido, es significativo que de los dos hidrógenos en posición *meso* el H-10 presente con la agregación un desplazamiento hacia campos bajos y el H-20 lo presente hacia campos altos. Asimismo, de los hidrógenos β-pirrólicos los que presentan una mayor variación paramagnética son los que están cerca de la posición C10. Los hidrógenos de los fenilos también se ven afectados por la agregación, a temperatura ambiente sus señales no son muy definidas pero al aumentar la temperatura su resolución mejora. Esto debe atribuirse al efecto de la temperatura sobre la velocidad de la transformación monómero/agregado. Que los hidrógenos *orto*-fenílicos sean los que presentan un mayor cambio de resolución puede ser consecuencia de una mayor diferencia de desplazamiento químico entre monómero y agregado, debido a su proximidad al anillo de otra porfirina en el agregado. Un aspecto a resaltar es que los hidrógenos arílicos en *meta* presentan desplazamientos a campos más bajos al desagregarse con la temperatura mientras que los hidrógenos en *orto* lo presenten hacia campos más altos. El mismo comportamiento de los desplazamientos químicos se observa tanto en los espectros obtenidos a diferentes temperaturas en DMF como en DMSO (Figura 3.3).

En DMSO los hidrógenos fenílicos presentan mejor resolución a las diferentes temperaturas, pero los desplazamientos químicos de los hidrógenos de DPPS₃ siguen la misma tendencia que en DMF. Es decir, el agregado en los dos disolventes es muy parecido.

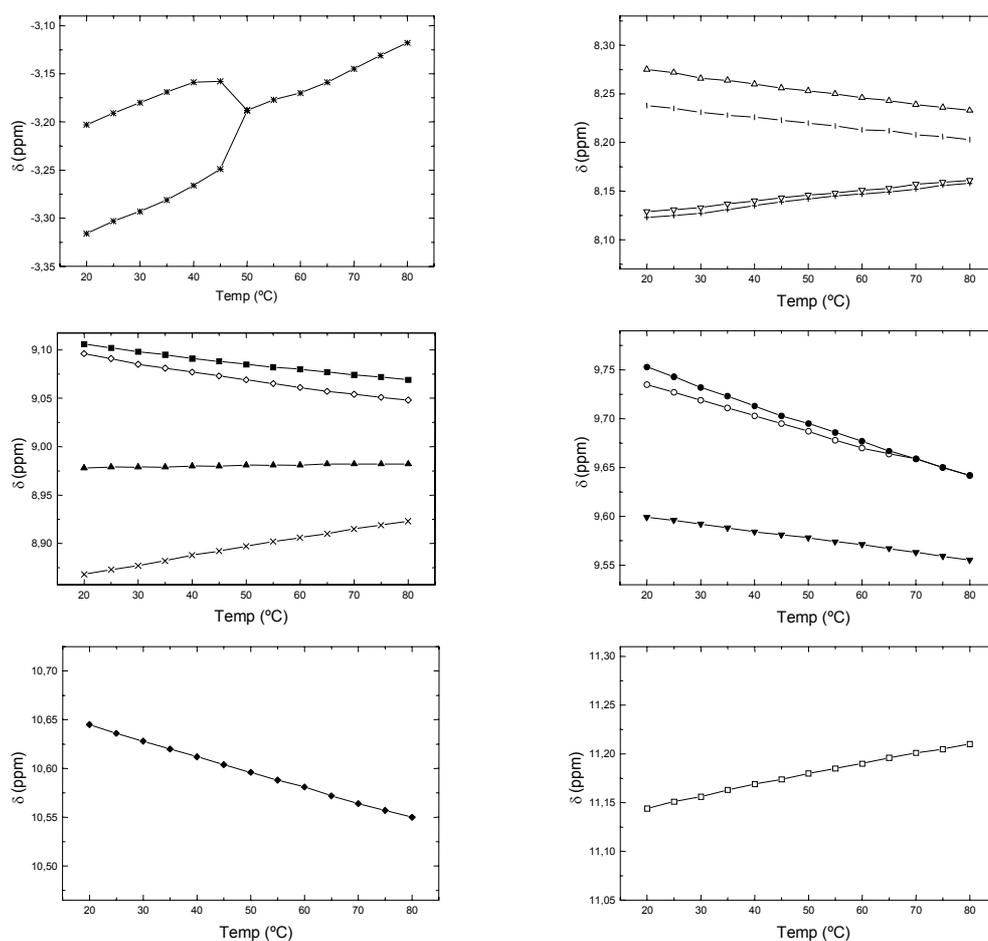


Figura 3.3. Variación de los desplazamientos químicos de los hidrógenos de DPPS₃ ($2,0 \cdot 10^{-2}$ M) en función de la temperatura en DMSO- d_6 : -* NH; - Δ - H-2'',6''; -|- H-2',6'; - ∇ - H-3',5'; -+ H-3'',5''; - \blacksquare - H-17; - \diamond - H-7; - \blacktriangle - H-13; -x- H-3; - \bullet - H-18; - \circ - H-8; - \blacktriangledown - H-12; - \blacklozenge - H-10; - \square - H-20.

Para BrDPPS₃, DPPS_{2A}, DPPS_{2B} y DPPS₄, también se realizaron espectros de RMN-¹H a diferentes temperaturas (Figuras 3.4-3.7). En estas representaciones se observa el comportamiento de los desplazamientos químicos al aumentar la temperatura. En el caso de BrDPPS₃ (Figura 3.4) la variación de los desplazamientos químicos con la temperatura en DMSO sigue la misma tendencia que la observada para DPPS₃, lo cual indica una geometría similar del agregado. Para DPPS₄ los espectros se hicieron en CD₃OD y sus señales de RMN-¹H presentan cambios poco significativos, lo cual indica que no presenta agregación (Figura 3.7). En la tabla 3.1 se

muestra la diferencia del desplazamiento químico de los hidrógenos al pasar de 25 a 55°C para las porfirinas estudiadas.

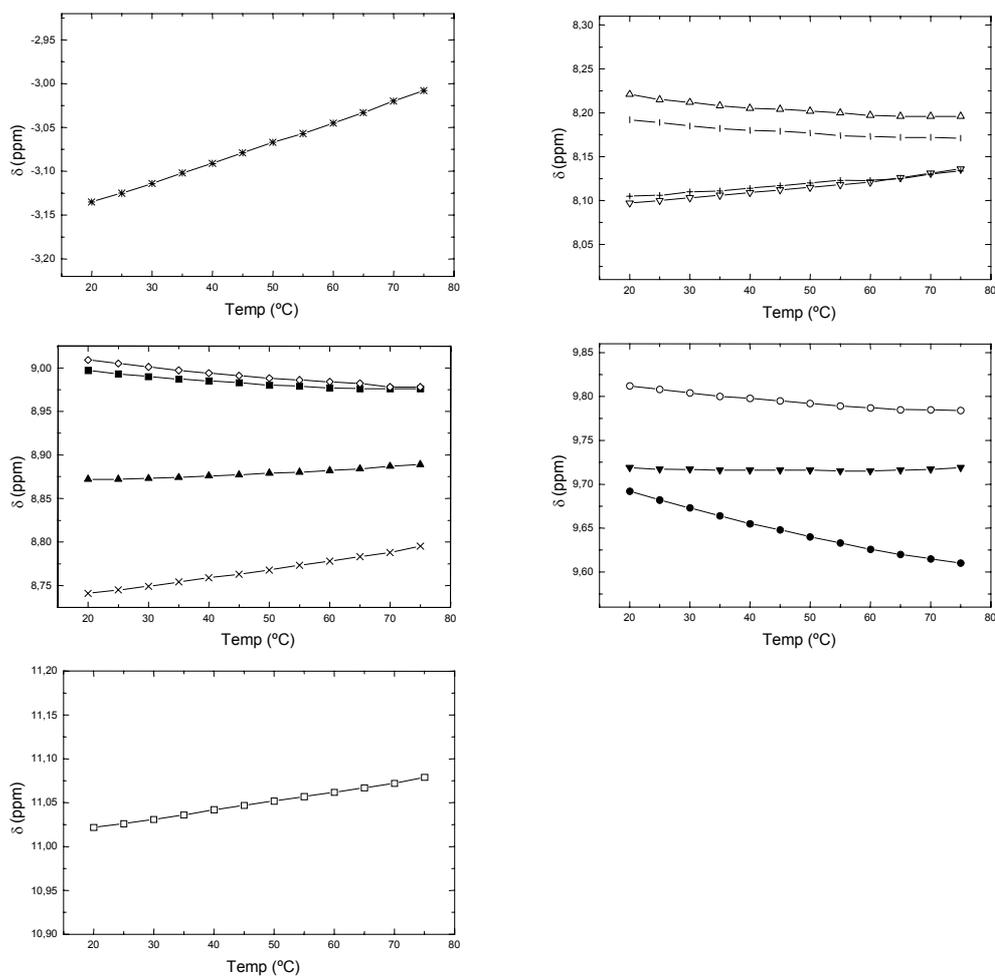


Figura 3.4. Variación de los desplazamientos químicos de los hidrógenos de BrDPPS₃ ($2,5 \cdot 10^{-2}$ M) en función de la temperatura en DMSO- d_6 : -* NH; -Δ- H-2",6"; -|- H-2',6'; -∇- H-3',5'; -+ H-3",5"; -◇- H-7; -■- H-17; -▲- H-13; -x- H-3; -○- H-8; -▼- H-12; -●- H-18; -□- H-20.

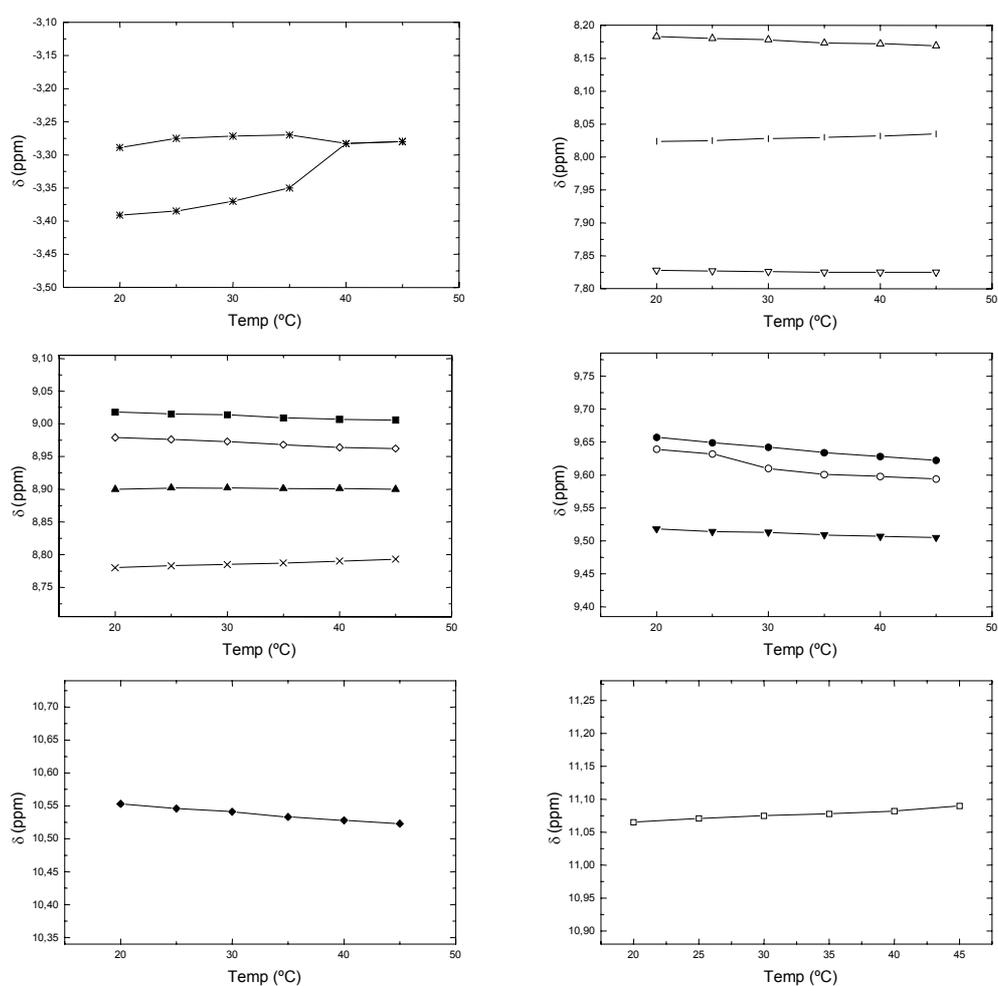


Figura 3.5. Variación de los desplazamientos químicos de los hidrógenos de DPPS_{2B} ($1,1 \cdot 10^{-2}$ M) en función de la temperatura en DMSO- d_6 : -* NH; - Δ - H-2",3",5",6"; -| H-2',6'; - ∇ - H-3',4',5'; - \blacksquare - H-17; - \diamond - H-7; - \blacktriangle - H-13; -x- H-3; - \bullet - H-18; - \circ - H-8; - \blacktriangledown - H-12; - \blacklozenge - H-10; - \square - H-20.

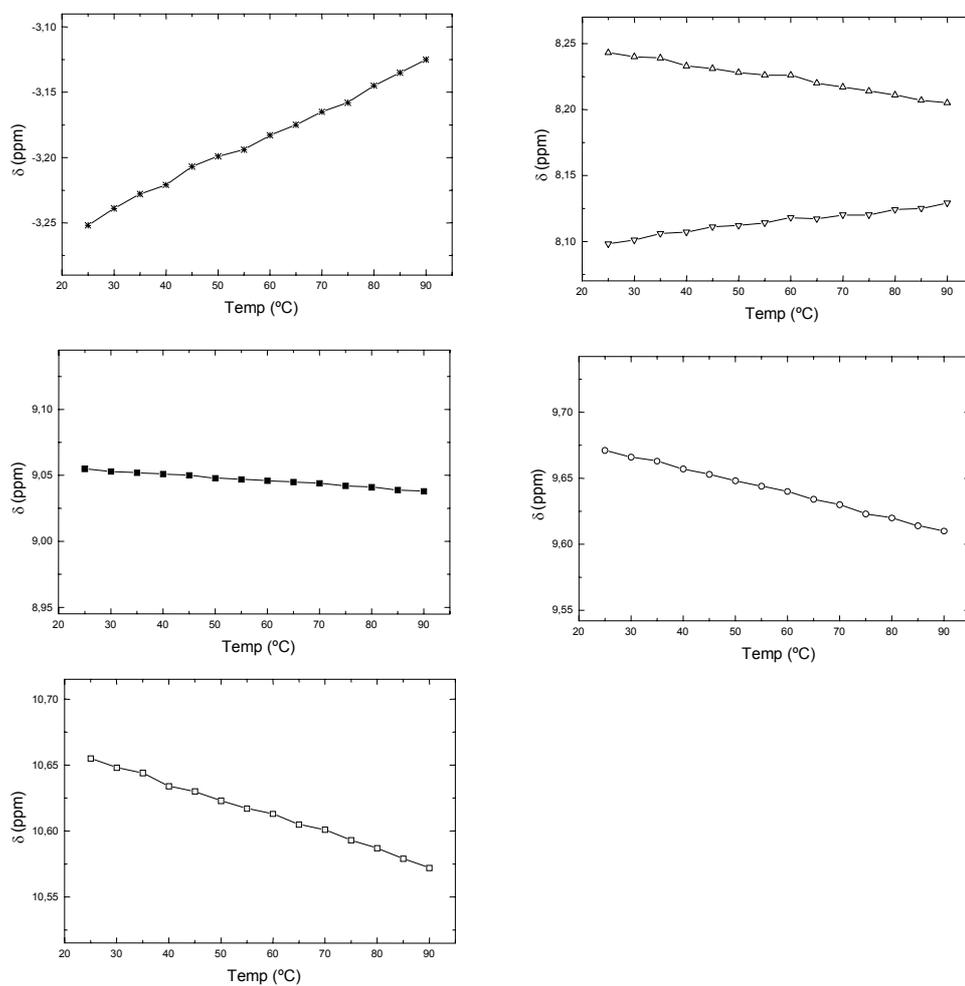


Figura 3.6. Variación de los desplazamientos químicos de los hidrógenos de DPPS_{2A} ($1,4 \cdot 10^{-2}$ M) en función de la temperatura en DMSO-*d*₆: -* NH; -Δ- H-orto; -▽- H-meta; -■- H-β-3; -○- H-β-2; -□- H-meso.

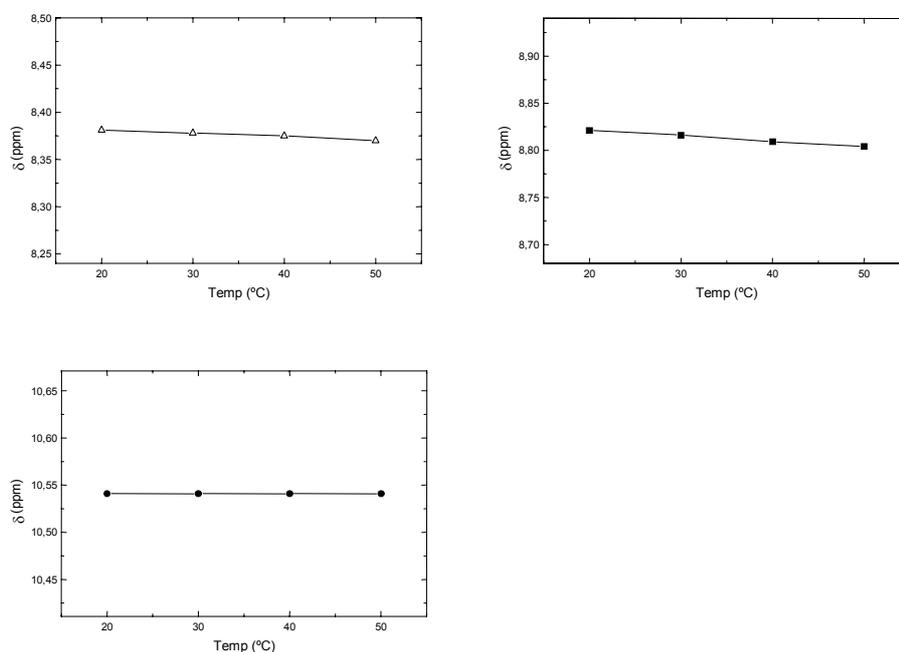


Figura 3.7. Variación de los desplazamientos químicos de los hidrógenos de DPPS₄ ($1,5 \cdot 10^{-2}$ M) en función de la temperatura en CD₃OD: -Δ- H-ar; -■- H-β-3; -●- H-β-2.

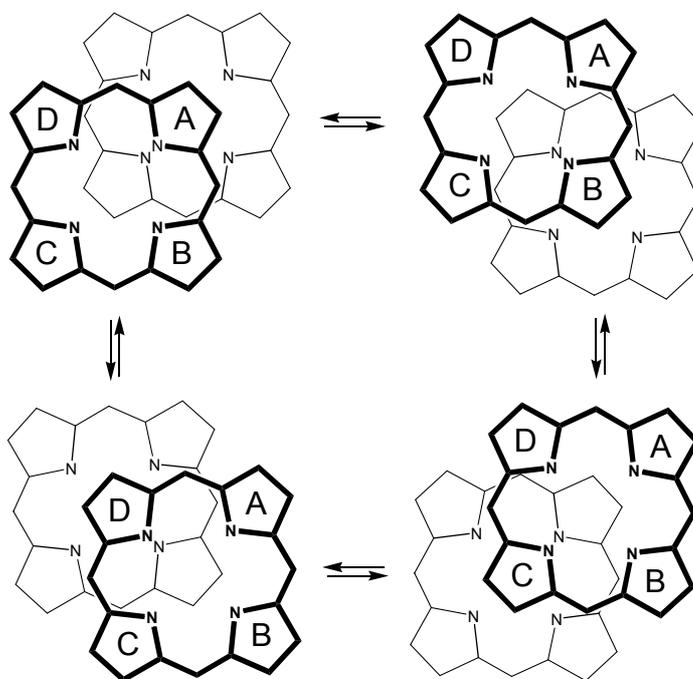
Tabla 3.1. Variación con la temperatura de los desplazamientos químicos ($\delta_{25^\circ\text{C}} - \delta_{55^\circ\text{C}}$; ppm) de las señales de los hidrógenos para las porfirinas de trabajo: (-) desplazamiento hacia campos bajos, (+) desplazamiento hacia campos altos.

Compuesto	DPPS ₃	BrDPPS ₃	DPPS _{2B}	DPPS _{2A}	DPPS ₄	DPPS ₃	DPPS _{2A}
Disolvente	DMSO- <i>d</i> ₆				CD ₃ OD	D ₂ O	
H-N	-0,072	-0,068	-0,058	-0,058	-	-	-
H ⁱ -orto	+0,018	+0,015	-0,012	+0,017	+0,011	-0,342	-0,044
H ^o -orto	+0,022	+0,019	+0,014 ^a			-0,336	
H ^o -meta	-0,019	-0,015		-0,016		-0,356	-0,076
H ⁱ -meta	-0,017	-0,018	+0,002 ^b			-0,343	
H-3	-0,029	-0,027	-0,013		+0,017	-0,587	-0,122
H-7	+0,027	+0,021	+0,017	+0,008		-0,548	
H-13	-0,003	-0,007	0,000			-0,437	
H-17	+0,021	+0,017	+0,012			-0,339	
H-2	-	-	-			-	
H-8	+0,048	+0,020	+0,045	+0,027	+0,001	-0,421	-0,180
H-12	+0,021	+0,003	+0,013			-0,366	
H-18	+0,058	+0,052	+0,035			-0,350	
H-10	+0,049	-	+0,030	+0,038	-	-0,331	-0,166
H-20	-0,036	-0,030	-0,025			-0,398	

^a Hⁱ en posición *orto* y *meta*; ^b Hⁱ en posición *meta* y *para*.

A pesar de que estas porfirinas presentan en D_2O señales de RMN- 1H anchas y poco definidas se realizaron los experimentos con DPPS $_3$ y DPPS $_{2A}$ a temperatura variable y concentraciones de $1,0 \cdot 10^{-2}$ M de porfirina. En la tabla 3.1 se reportan las diferencias en desplazamientos químicos de los hidrógenos y en la cual observamos que todos se desplazan hacia campos más bajos al aumentar la temperatura.

En el caso de la DPPS $_3$ esto indica que presenta apilamientos π cara a cara de geometrías poco definidas. Esto contrasta con los resultados obtenidos en DMSO en los cuales la DPPS $_3$ muestra apilamiento cara a cara pero con geometría preferencial. No obstante se observa una pequeña diferencia en la variación del desplazamiento químico con la temperatura ($H-8 > H-18$, $H-7 > H-17$, $H-3 > H-13$, $H-20 > H-10$) que sugiere un cierto predominio del apilamiento sobre el anillo β -sulfonado de la porfirina, similar al detectado en DMSO. Esto es, de las cuatro estructuras posibles de apilamiento desplazadas (Esquema 3.5) que se aceptan para las porfirinas base libre^{70b}, la que corresponde a un desplazamiento sobre el grupo β -sulfonato estaría en proporción mayor que las otras tres.



Esquema 3.5. Modelo de agregación de porfirinas por medio de interacciones π - π propuesto por Sanders^{70b}.

En el caso de la DPPS_{2A} en DMSO, los desplazamientos de sus hidrógenos se corresponden bien con los observados para DPPS₃ y BrDPPS₃, lo cual indica un proceso de agregación similar para las porfirinas estudiadas. Para la DPPS_{2A} en D₂O se observa que todos los hidrógenos al aumentar la temperatura se desplazan hacia campos bajos y que los hidrógenos de los anillos sulfonatofenilo son los que presentan un desplazamiento menor. Esto indica que los homoasociados también son de tipo H.

El desplazamiento químico no sólo viene determinado por la anisotropía magnética de la corriente del anillo, sino que también por otros factores tales como efectos electrónicos, estéricos y anisotrópicos de los sustituyentes, cambios estructurales (distorsiones en o fuera del plano del macrociclo de la porfirina), y alteraciones en el grado o en el modelo de puentes de hidrógeno para los protones N-H. Desafortunadamente las contribuciones detalladas de estos componentes al desplazamiento químico de los hidrógenos de la porfirina no son conocidas con exactitud pero en general podemos decir que el análisis cualitativo de estos resultados, con base a lo reportado en la literatura^{82a,70b}, indica que las porfirinas estudiadas presentan apilamientos π (“ π -stacking”) cara a cara de geometrías poco definidas.

3.3.2. Homoasociación de las bases libres de porfirinas *meso*-sustituidas.

3.3.2.1. Espectroscopia de UV/Vis.

3.3.2.1.1. DPPS₃.

La DPPS₃ es muy soluble en agua y su espectro de absorción UV/Vis corresponde al esperado para una porfirina base libre de simetría D_{2h}. Presenta la banda B (o Soret) a 407 nm y cuatro bandas Q a 509, 543, 573 y 625 nm (Figura 3.8). Al aumentar la concentración de sus disoluciones y a partir de la concentración $2,2 \cdot 10^{-4}$ M se observa la aparición de una segunda banda en la zona UV a 394 nm y un desplazamiento batocrómico de las bandas Q de entre 3 y 8 nm. A concentraciones

mayores de $1,0 \cdot 10^{-3}$ M la banda Soret del monómero es menor que la de la nueva especie.

Concentración	Banda B ($\lambda_{\text{máx}}$)	Bandas Q ($\lambda_{\text{máx}}$)
$2,9 \cdot 10^{-6}$ M	407 nm	509, 543, 573, 625 nm
$1,4 \cdot 10^{-3}$ M	394, 407 nm	512, 547, 576, 633 nm

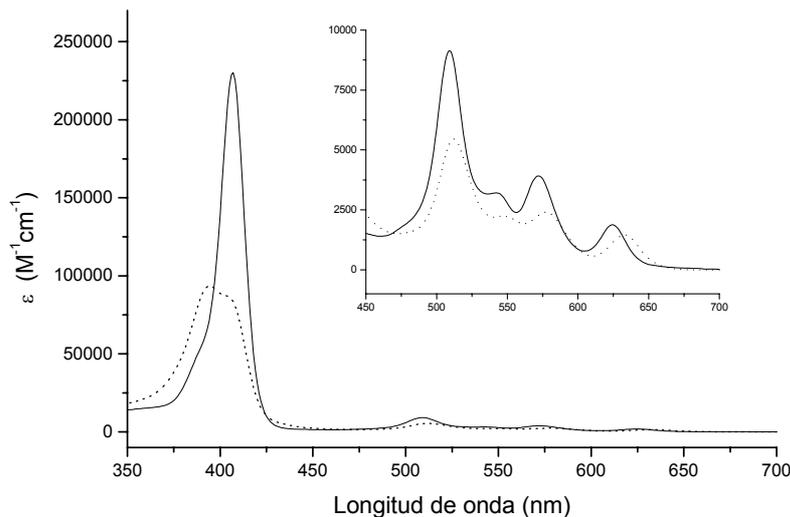


Figura 3.8. Espectros de UV/Vis de DPPS₃ en H₂O: (—) $2,9 \cdot 10^{-6}$ M, (·····) $1,4 \cdot 10^{-3}$ M.

[DPPS ₃] (mol L ⁻¹)	A _{407nm} (cm ⁻¹)	A _{394nm} (cm ⁻¹)
$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,03	0,01
$5,7 \cdot 10^{-7}$	0,14	0,04
$2,9 \cdot 10^{-6}$	0,71	0,20
$7,2 \cdot 10^{-6}$	1,87	0,50
$3,6 \cdot 10^{-5}$	7,78	2,57
$8,9 \cdot 10^{-5}$	18,16	7,06
$2,2 \cdot 10^{-4}$	32,06	22,94
$5,6 \cdot 10^{-4}$	64,68	53,68
$1,4 \cdot 10^{-3}$	119,82	132,88
$3,5 \cdot 10^{-3}$	153,71	160,04

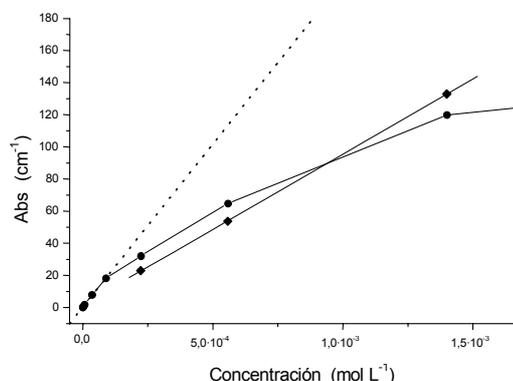


Figura 3.9. Variación de la absorbancia de la banda B de DPPS₃ en función de la concentración: (●) $\lambda = 407$ nm, (◆) $\lambda = 394$ nm.

La representación de los valores de absorción de la banda B del monómero en función de la concentración (Figura 3.9) muestra que a concentraciones superiores de $3,6 \cdot 10^{-5}$ M ya no se mantiene la linealidad de la ley de Lambert-Beer. Para la disolución $1,4 \cdot 10^{-3}$ M la absorbancia es un 42% del valor esperado lo cual pone de manifiesto la

formación de agregados de DPPS₃. La aparición de una nueva banda B a longitudes de onda más cortas debe atribuirse a una nueva especie, es decir, a la formación de un homoasociado con una banda B y con efecto hipsocrómico respecto a la inicial. Este desplazamiento de la banda B se ha observado en los casos de anillos de porfirina apilados por sus caras^{71,91}. De acuerdo con ello, estos resultados indican que los agregados de DPPS₃ se ordenan adquiriendo geometrías de apilamientos cara a cara, es decir agregados de tipo H.

En los espectros de UV/Vis de DPPS₃ en MeOH, DMSO y DMF el comportamiento es similar al observado en agua (Tabla 3.2), aunque en estos disolventes orgánicos polares la agregación aparece a concentraciones 10 veces más altas que en agua. Tanto en DMSO como en DMF la aparición de una nueva banda B no se observa con claridad debido a que la señal de absorbancia se ve distorsionada por la dispersión que sufre la señal, pero se puede observar que se ensancha por el lado más energético al aumentar la concentración (Figura 3.10).

Tabla 3.2. Bandas de absorción de los espectros de UV/Vis de DPPS₃ en distintos disolventes.

Disolvente	Banda B ($\lambda_{\text{máx}}$)	Bandas Q ($\lambda_{\text{máx}}$)
H ₂ O	407 nm	509, 543, 573, 625 nm
MeOH	407 nm	504, 538, 579, 634 nm
DMSO	412 nm	506, 540, 580, 634 nm
DMF	410 nm	505, 540, 580, 634 nm

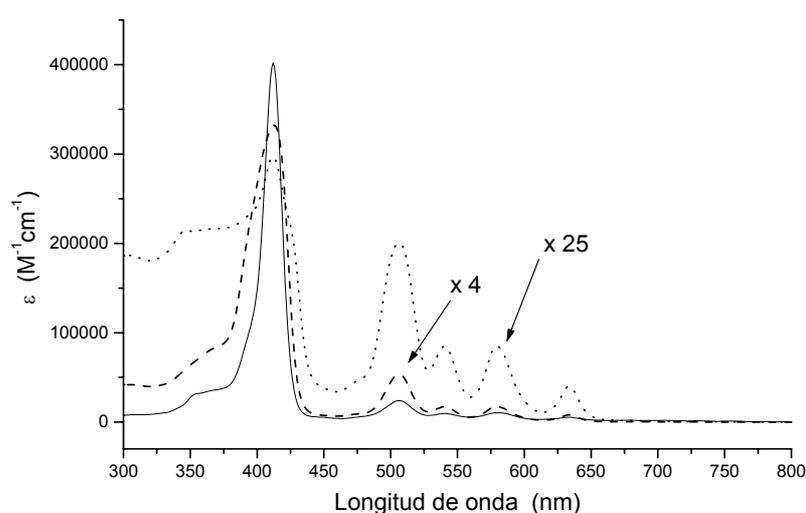


Figura 3.10. Espectros de UV/Vis de DPPS₃ en DMSO: (—) $2,0 \cdot 10^{-5}$ M, (-----) $2,0 \cdot 10^{-3}$ M, (·····) $2,0 \cdot 10^{-2}$ M.

3.3.2.1.2. BrDPPS₃.

La BrDPPS₃ también es muy soluble en agua y su espectro de absorción corresponde al de una porfirina base libre de simetría D_{2h}, con una banda Soret muy intensa a 415 nm y 4 bandas Q menos intensas en la zona del visible. En disoluciones más concentradas se observa que aparece una nueva banda B con un desplazamiento hipsocrómico de 15 nm respecto a la banda del monómero mientras que las bandas Q se desplazan batocrómicamente entre 4 y 9 nm (Figura 3.11). Como en el caso de DPPS₃, a concentraciones elevadas de BrDPPS₃ se produce el aumento de la intensidad de la nueva banda a expensas de la del monómero.

Teniendo en cuenta estos resultados y la teoría del acoplamiento excitónico, todo apunta que a concentraciones elevadas esta porfirina se organiza en agregados de estructura apilada y geometría definida, es decir, agregados tipo H.

Concentración	Banda B ($\lambda_{\text{máx}}$)	Bandas Q ($\lambda_{\text{máx}}$)
$2,4 \cdot 10^{-6}$ M	415 nm	517, 552, 585, 640 nm
$4,6 \cdot 10^{-4}$ M	400, 415 nm	521, 558, 593, 649 nm

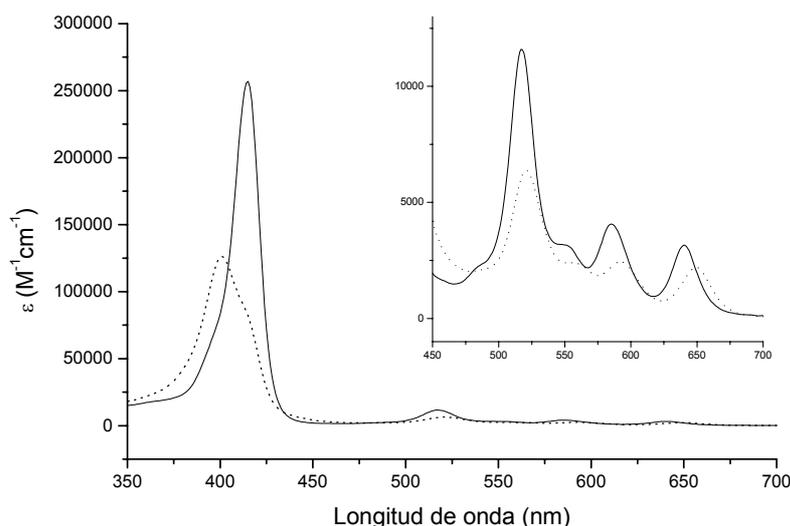


Figura 3.11. Espectros de UV/Vis de BrDPPS₃ en H₂O: (—) $2,4 \cdot 10^{-6}$ M, (·····) $4,6 \cdot 10^{-4}$ M.

La linealidad de la ley de Lambert-Beer para la transición B (Figura 3.12) se mantiene hasta la concentración de $3,0 \cdot 10^{-5}$ M y a partir de esta concentración se obtienen valores de absorción más pequeños que los esperados; para una disolución $1,2 \cdot 10^{-3}$ M se obtiene un valor del 35%. Estos datos indican que BrDPPS₃ forma agregados pero en menor extensión que DPPS₃ ya que el incumplimiento de la ley de Lambert-Beer se produce en el mismo rango de concentración pero la desviación respecto al valor esperado es menor.

[BrDPPS ₃] (mol L ⁻¹)	A _{415nm} (cm ⁻¹)	A _{400nm} (cm ⁻¹)
$9,5 \cdot 10^{-8}$	0,04	0,01
$4,7 \cdot 10^{-7}$	0,14	0,04
$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,65	0,20
$5,9 \cdot 10^{-6}$	1,49	0,51
$3,0 \cdot 10^{-5}$	5,70	2,84
$7,4 \cdot 10^{-5}$	11,79	8,46
$1,9 \cdot 10^{-4}$	22,37	23,41
$4,6 \cdot 10^{-4}$	38,40	59,26
$1,2 \cdot 10^{-3}$	66,28	132,91
$2,9 \cdot 10^{-3}$	145,88	181,81

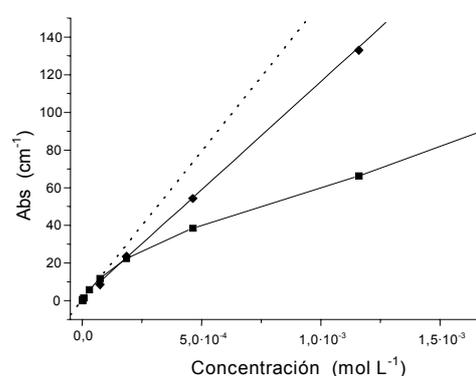


Figura 3.12. Variación de la absorbancia de la banda B de BrDPPS₃ en función de la concentración: (●) $\lambda = 415$ nm, (◆) $\lambda = 400$ nm.

3.3.2.1.3. DPPS_{2A}.

Las disoluciones acuosas de DPPS_{2A} presentan unos espectros de UV/Vis similares a los descritos para DPPS₃ y BrDPPS₃. De la misma manera el aumento de la concentración en disolución se traduce en cambios en el espectro de UV/Vis. La aparición de una nueva banda Soret a longitudes de onda más cortas y desplazamientos batocrómicos de las cuatro bandas Q (Figura 3.13), indicativo de la formación de agregados tipo H.

La linealidad de la ley de Lambert-Beer se deja de cumplir a concentraciones mayores de $3,1 \cdot 10^{-5}$ M (Figura 3.14). A concentraciones superiores la homoasociación de DPPS_{2A} provoca desviaciones de la linealidad llegándose a obtener para una concentración de $1,2 \cdot 10^{-3}$ M un valor de absorbancia de un 40% del valor esperado.

Concentración	Banda B ($\lambda_{\text{máx}}$)	Bandas Q ($\lambda_{\text{máx}}$)
$2,5 \cdot 10^{-6}$ M	401 nm	503, 539, 565, 619 nm
$1,2 \cdot 10^{-3}$ M	388,401 nm	506, 543, 571, 627 nm

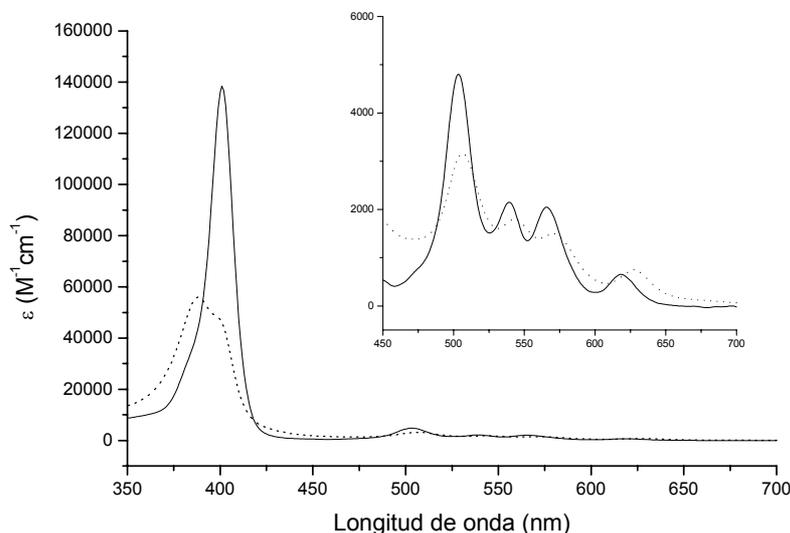


Figura 3.13. Espectros de UV/Vis de DPPS_{2A} en H₂O: (—) $2,5 \cdot 10^{-6}$ M, (·····) $1,2 \cdot 10^{-3}$ M.

[DPPS _{2A}] (mol L ⁻¹)	A _{401nm} (cm ⁻¹)	A _{388nm} (cm ⁻¹)
$1,0 \cdot 10^{-7}$	0,02	0,00
$5,0 \cdot 10^{-7}$	0,08	0,02
$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,37	0,11
$6,3 \cdot 10^{-6}$	0,91	0,28
$3,1 \cdot 10^{-5}$	3,79	1,50
$7,8 \cdot 10^{-5}$	8,04	4,09
$2,0 \cdot 10^{-4}$	15,21	10,59
$4,9 \cdot 10^{-4}$	25,45	23,64
$1,2 \cdot 10^{-3}$	57,01	68,55
$3,1 \cdot 10^{-3}$	86,02	102,62

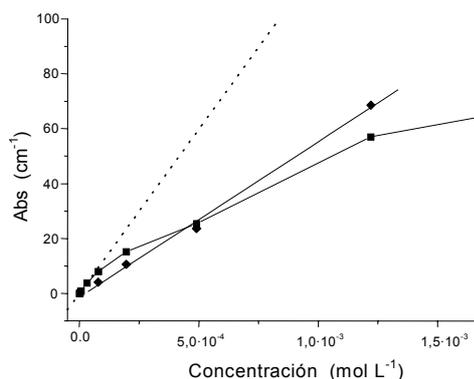


Figura 3.14. Variación de la absorbancia de la banda B de DPPS_{2A} en función de la concentración: (●) $\lambda = 401$ nm, (◆) $\lambda = 388$ nm.

3.3.2.1.4. DPPS_{2B}.

La DPPS_{2B} es soluble en agua y presenta un comportamiento similar a las otras porfirinas sulfonadas. Los espectros de UV/Vis de las disoluciones de esta porfirina presentan cuatro bandas Q en la zona del visible y una banda Soret a 406 nm. Al aumentar la concentración en disolución aparece una segunda banda a 393 nm, además de que las bandas Q sufren un desplazamiento batocrómico de 4 a 12 nm

(Figura 3.15). La posición de la nueva banda, respecto a la del monómero, nos indica la formación de agregados tipo H (homoasociados). Un comportamiento similar ha sido descrito para la agregación de porfirinas no sustituidas en posición *meso*⁷¹.

Concentración	Banda B ($\lambda_{\text{máx}}$)	Bandas Q ($\lambda_{\text{máx}}$)
$2,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	406 nm	508, 544, 570, 624 nm
$4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	393, 406 nm	512, 552, 580, 632 nm

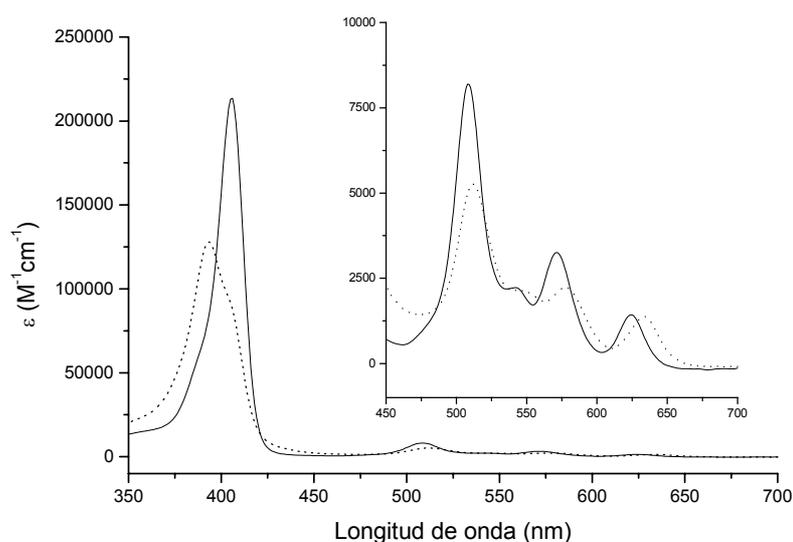


Figura 3.15. Espectros de UV/Vis de DPPS_{2B} en H₂O: (—) $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, (·····) $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

La representación gráfica de la ley de Lambert-Beer de los valores de absorción de la banda B de esta porfirina indica que a concentraciones mayores de $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ dicha ley deja de cumplirse y que la desviación que presenta una disolución $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ es del 51% (Figura 3.16).

[DPPS _{2B}] (mol L ⁻¹)	A _{406nm} (cm ⁻¹)	A _{393nm} (cm ⁻¹)
$8,0 \cdot 10^{-7}$	0,22	0,07
$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,49	0,16
$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,56	0,19
$4,0 \cdot 10^{-6}$	0,89	0,33
$6,0 \cdot 10^{-6}$	1,24	0,51
$2,0 \cdot 10^{-5}$	3,65	2,02
$6,0 \cdot 10^{-5}$	8,03	6,63
$2,0 \cdot 10^{-4}$	20,11	23,90
$4,0 \cdot 10^{-4}$	35,61	51,90

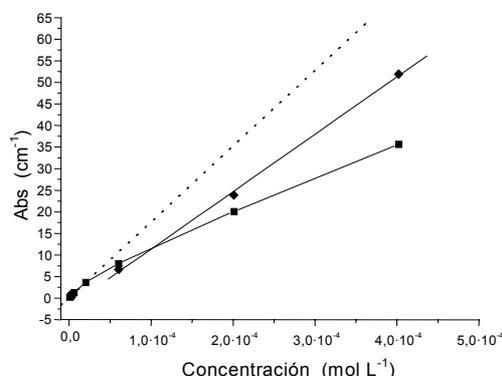


Figura 3.16. Variación de la absorbancia de la banda B de DPPS_{2B} en función de la concentración: (●) $\lambda = 406 \text{ nm}$, (◆) $\lambda = 393 \text{ nm}$.

3.3.2.1.5. DPPS_{1A}.

La DPPS_{1A} no es soluble en agua pero es ligeramente soluble en metanol ($1,5 \cdot 10^{-5}$ M). Esta porfirina sólo se pudo aislar impurificada con DPPS_{1B}. En los espectros de UV/Vis, la linealidad de la ley de Lambert-Beer se mantiene hasta $1,5 \cdot 10^{-5}$ M y el espectro de UV/Vis (Figura 3.17) es el característico para porfirinas. Se observa una banda Soret a 402 nm y cuatro bandas Q a 500, 533, 575 y 629 nm y al aumentar la concentración no hay un desplazamiento significativo de estas bandas. Esta porfirina no es soluble en agua, por lo que su homoasociación no pudo ser estudiada en este medio.

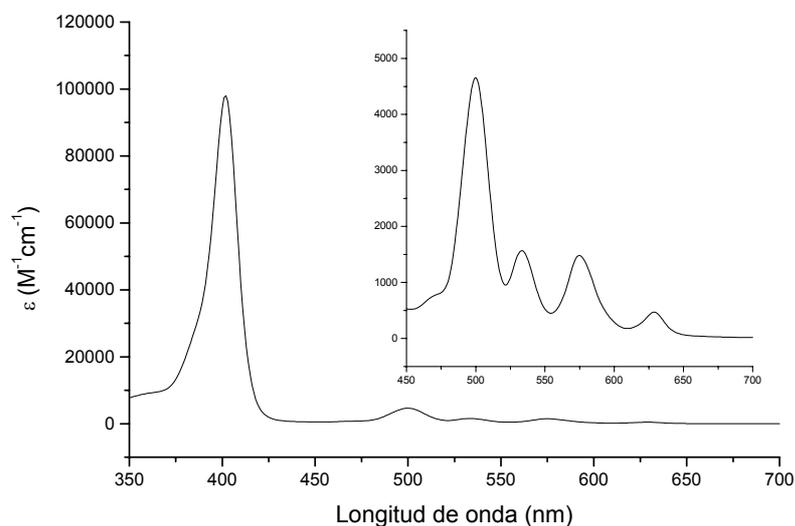


Figura 3.17. Espectro de UV/Vis de DPPS_{1A}, $1,5 \cdot 10^{-5}$ M en MeOH.

3.3.2.1.6. DPPS₄.

La DPPS₄ es muy soluble en agua, su espectro de UV/Vis presenta una banda Soret a 413 nm y cuatro bandas Q a 518, 559, 584, 640 nm. Estas bandas no presentan desplazamientos hipsocrómicos o batocrómicos al aumentar la concentración en disolución y además la banda Soret no se ensancha (Figura 3.18). Esto indica que a la concentración de $1,0 \cdot 10^{-3}$ M esta porfirina no se agrega en agua como es el caso de todas las porfirinas anteriores.

Concentración	Banda B ($\lambda_{\text{máx}}$)	Bandas Q ($\lambda_{\text{máx}}$)
$1,6 \cdot 10^{-6}$ M	413 nm	518, 559, 584, 640 nm
$1,0 \cdot 10^{-3}$ M	413 nm	518, 559, 584, 640 nm

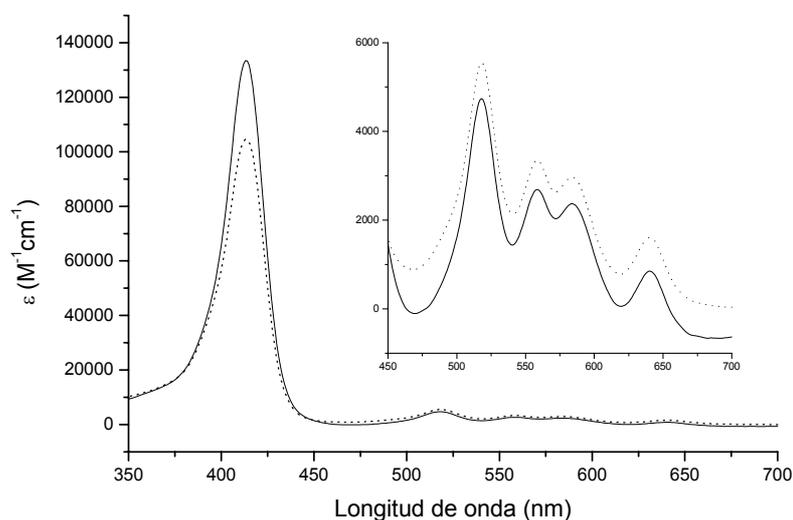


Figura 3.18. Espectros de UV/Vis de DPPS₄ en H₂O: (—) $1,6 \cdot 10^{-6}$ M, (.....) $1,0 \cdot 10^{-3}$ M.

[DPPS ₄] (mol L ⁻¹)	A _{413nm} (cm ⁻¹)
$2,6 \cdot 10^{-7}$	0,04
$6,6 \cdot 10^{-7}$	0,10
$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,22
$4,1 \cdot 10^{-6}$	0,52
$1,1 \cdot 10^{-5}$	1,26
$2,6 \cdot 10^{-5}$	3,24
$6,4 \cdot 10^{-5}$	7,96
$1,6 \cdot 10^{-4}$	19,10
$4,0 \cdot 10^{-4}$	40,41
$1,0 \cdot 10^{-3}$	105,33

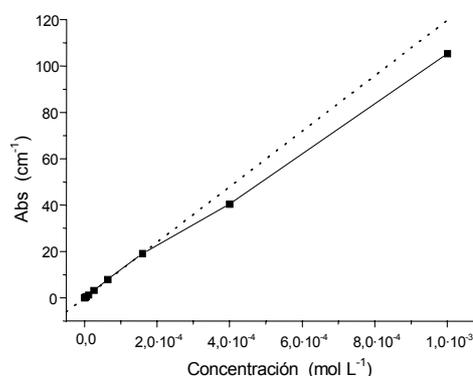


Figura 3.19. Variación de la absorbancia de la banda B de DPPS₄ en función de la concentración.

Por otro lado en la representación de los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret la linealidad de la ley de Lambert-Beer deja de cumplirse a concentraciones mayores de $1,6 \cdot 10^{-4}$ M (Figura 3.19) pero la desviación observada no es muy grande. Así, para una disolución $1,0 \cdot 10^{-3}$ M se obtiene un 90% del valor esperado. Esto pone de manifiesto que la formación de agregados de DPPS₄ a esta concentración es muy baja y que en todo caso éstos no adquieren una geometría definida. La ausencia de agregación tipo H para esta porfirina debe atribuirse

a que la solvatación de los grupos sulfonato en posiciones *meso* del anillo compite con el efecto hidrofóbico. Esto implicaría la “expulsión” de las moléculas de agua cercanas al anillo, es decir, la eliminación parcial de la esfera de solvatación de los grupos sulfonato en *meso*.

3.3.2.2. Espectroscopia de fluorescencia en presencia de oxígeno.

3.3.2.2.1. DPPS₃.

El espectro de emisión de DPPS₃ se compone de dos bandas (Figura 3.20). La excitación tanto a 407 nm (máximo de absorción de la banda B del monómero) como a 394 nm (máximo de absorción de la banda B del agregado) resulta en el mismo espectro de emisión, el cual corresponde a la especie no agregada, y presenta dos bandas superpuestas con los máximos centrados a 632 y 694 nm. La intensidad de la fluorescencia disminuye al aumentar la concentración (Figura 3.20), y no fue posible detectar ninguna banda de emisión nueva. Además, a altas concentraciones la elevada absorción de la muestra origina la reabsorción de la emisión.

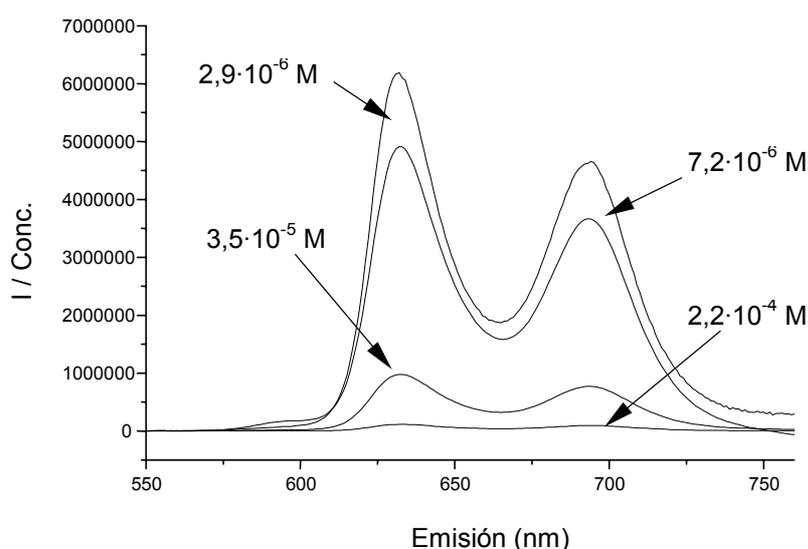


Figura 3.20. Espectros de fluorescencia de disoluciones acuosas de DPPS₃ ($\lambda_{\text{exc}} = 407$ nm).

La no detección de espectros de emisión para la forma agregada está de acuerdo con la formación de agregados tipo H. Para ellos la desactivación radiante del estado excitónico superior al inferior es muy efectiva, pero la desactivación radiante del estado excitónico inferior al singlete fundamental está prohibida por lo que el sistema no fluoresce⁸⁵. Por ello, los agregados tipo H acostumbran a no presentar fluorescencia pero sí fosforescencia. Probablemente en nuestro caso el límite de detección del fotomultiplicador (900 nm) no permitió observar la presencia de fosforescencia.

3.3.2.2.2. BrDPPS₃.

Los espectros de emisión de las disoluciones diluidas de esta porfirina, excitando a 416 y 398 nm (máximos de absorción de las bandas B del monómero y agregado respectivamente) presentan dos bandas centradas a 646 y 705 nm las cuales corresponden a la emisión de la porfirina no asociada (Figura 3.21). Al aumentar la concentración se observa que la emisión empieza a disminuir, la relación entre las bandas varía ligeramente y hay un desplazamiento batocrómico de 20 nm de la primera banda. Esto debe atribuirse a la autoabsorción de la radiación emitida debido al bajo valor del desplazamiento de Stokes (6 nm) entre las bandas de emisión y absorción.

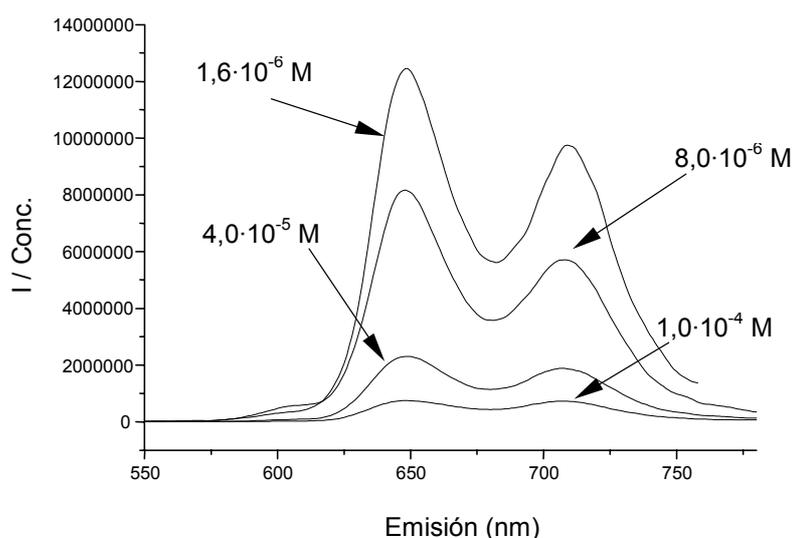


Figura 3.21. Espectros de fluorescencia de disoluciones acuosas de BrDPPS₃ ($\lambda_{exc} = 416$ nm).

Esto pone de manifiesto que la porfirina se encuentra en forma de agregado a partir de concentraciones $1,6 \cdot 10^{-6}$ M, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en UV/Vis.

3.3.2.2.3. DPPS_{2A}.

La DPPS_{2A}, al igual que las porfirinas antes mencionadas, presenta dos bandas en su espectro de emisión a 625 y 685 nm. Estas bandas no sufren ningún tipo de desplazamiento al aumentar la concentración y la emisión empieza a disminuir a partir de una disolución $6,3 \cdot 10^{-6}$ M (Figura 3.22). En las disoluciones más concentradas (10^{-3} M) la banda a 625 nm en los espectros de emisión sufre una disminución respecto a la relación que tiene con la banda a 685 nm. Esto representa que la emisión es reabsorbida por la muestra y este mismo fenómeno también se observa en los espectros de excitación.

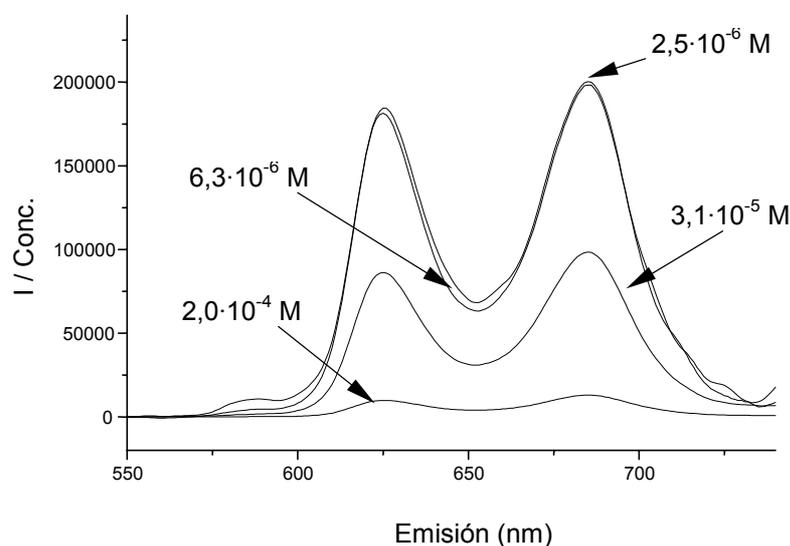


Figura 3.22. Espectros de fluorescencia de disoluciones acuosas de DPPS_{2A} (λ_{exc} = 401 nm).

3.3.2.2.4. DPPS_{2B}.

Los espectros de emisión de DPPS_{2B}, al igual que la de las otras porfirinas, se caracterizan por la aparición de dos bandas centradas a 632 y 693 nm en disoluciones diluidas. A pesar de que a concentraciones mayores de $2,0 \cdot 10^{-5}$ M la porfirina empieza a asociarse, no se observa la aparición de nuevos máximos de fluorescencia diferentes a los descritos para disoluciones diluidas (Figura 3.23). Se observa que a partir de $2,4 \cdot 10^{-6}$ M la emisión empieza a disminuir y que la relación entre las bandas cambia debido a la reabsorción de la emisión.

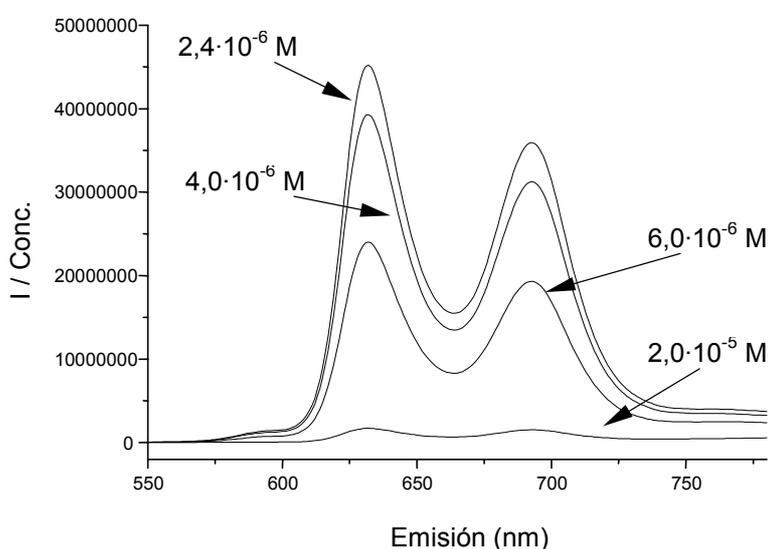


Figura 3.23. Espectros de fluorescencia de disoluciones acuosas de DPPS_{2B} ($\lambda_{exc} = 406$ nm).

3.3.2.2.5. DPPS₄.

En los espectros de emisión obtenidos hay dos bandas centradas a 650 y 708 nm. Al aumentar la concentración la emisión disminuye pero no se observa variación en estas bandas (Figura 3.24). Pero a partir de la disolución $4,0 \cdot 10^{-4}$ M la relación entre las bandas empieza a cambiar debido a la reabsorción de la energía y la primera banda parece tener un desplazamiento batocrómico, que es de 15 nm para la disolución $1,0 \cdot 10^{-3}$ M. Además en los espectros de excitación se observa que la

emisión es reabsorbida. Esto quiere decir que por fluorescencia tampoco se detecta que esta porfirina forme agregados.

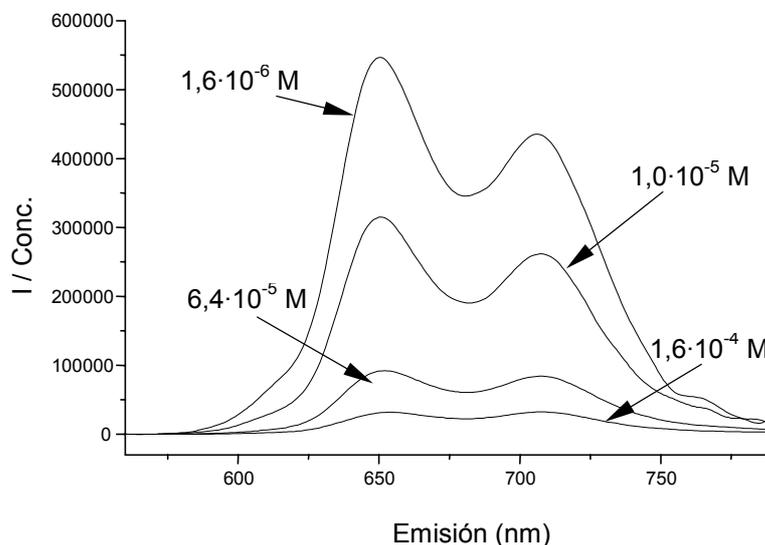


Figura 3.24. Espectros de fluorescencia de disoluciones acuosas de DPPS₄ ($\lambda_{\text{exc}} = 413$ nm).

Si tomamos en cuenta lo visto para las porfirinas anteriores podemos decir que la DPPS₄ no forma agregados en disoluciones diluidas pero que a altas concentraciones ($>1,0 \cdot 10^{-3}$ M) parece formar agregados de tipo H.

3.3.3. Homoasociación de las porfirinas de zinc *meso*-sustituidas.

3.3.3.1. Espectroscopia de UV/Vis.

3.3.3.1.1. ZnBrDPPS₃.

El espectro de UV/Vis de la ZnBrDPPS₃ corresponde al de una porfirina metalada de simetría tipo D_{4h}, presenta una banda B o Soret a 424 nm y dos bandas Q a 559 y 600 nm. La banda Soret de ZnBrDPPS₃ está desplazada hacia el rojo con respecto a la banda Soret de BrDPPS₃, lo que significa que el metal da mayor planaridad a la estructura de la molécula. Las bandas de absorción de ZnBrDPPS₃ no

sufren cambios significativos en su posición al aumentar la concentración en disolución de la porfirina metalada, sólo la anchura a media altura de la banda Soret pasa de 7 nm para una concentración $1,6 \cdot 10^{-6}$ M a 10 nm para una disolución $1,0 \cdot 10^{-3}$ M y este ensanchamiento se produce por el lado de mayor energía (Figura 3.25).

Concentración	Banda B ($\lambda_{\text{máx}}$)	Bandas Q ($\lambda_{\text{máx}}$)
$1,6 \cdot 10^{-6}$ M	424 nm	559, 599 nm
$1,0 \cdot 10^{-3}$ M	423 nm	560, 600 nm

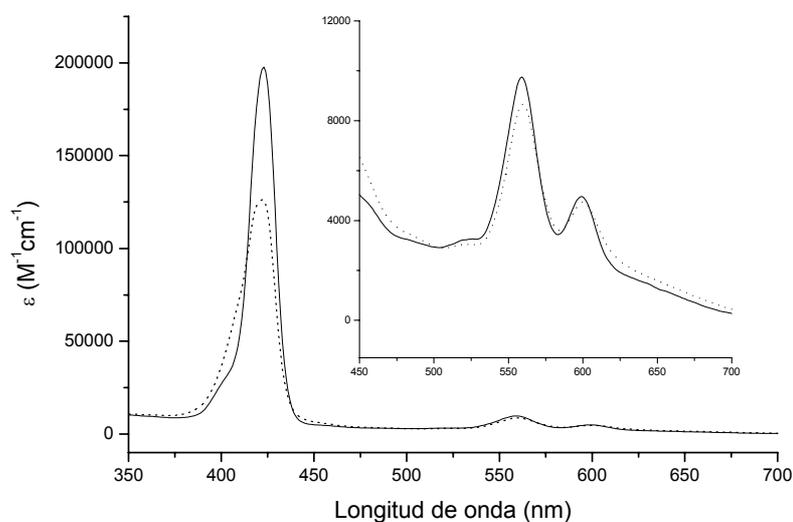


Figura 3.25. Espectros de UV/Vis de ZnBrDPPS₃ en H₂O: (—) $1,6 \cdot 10^{-6}$ M, (·····) $1,0 \cdot 10^{-3}$ M.

Al representar los valores de absorbancia de la banda Soret en función de la concentración (Figura 3.26) observamos que la linealidad se mantiene hasta la concentración de $4,0 \cdot 10^{-4}$ M, es decir, a una concentración 100 veces mayor que para la correspondiente porfirina sin metal. Como consecuencia de la homoasociación de ZnBrDPPS₃ el valor obtenido de absorbancia para una disolución $1,0 \cdot 10^{-3}$ M es de un 71% del valor esperado por la linealidad de la ley de Lambert-Beer. Esto sugiere que la ZnBrDPPS₃ sólo agrega a concentraciones muy altas pero originando agregados de geometría no definida.

[ZnBrDPPS ₃] (mol L ⁻¹)	A _{424nm} (cm ⁻¹)
2,6·10 ⁻⁷	0,05
6,6·10 ⁻⁷	0,13
1,6·10 ⁻⁶	0,33
4,1·10 ⁻⁶	0,81
1,0·10 ⁻⁵	2,07
2,6·10 ⁻⁵	4,98
6,4·10 ⁻⁵	11,35
1,6·10 ⁻⁴	28,95
4,0·10 ⁻⁴	70,66
1,0·10 ⁻³	126,56

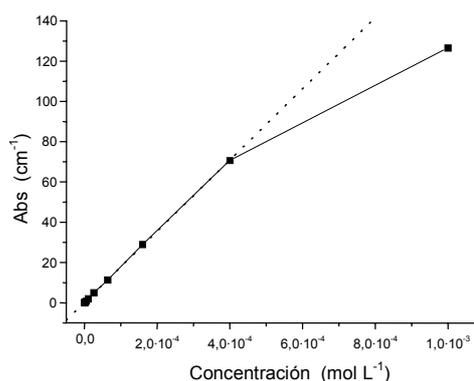


Figura 3.26. Variación de la absorbancia de la banda B de ZnBrDPPS₃ en función de la concentración.

3.3.3.1.2. ZnDPPS₃.

El espectro de UV/Vis de ZnDPPS₃ tiene un comportamiento similar al de ZnBrDPPS₃. La banda Soret se encuentra a 415 nm y las bandas Q a 548 y 587 nm. Las bandas están desplazadas a longitud de onda mayores con respecto a DPPS₃, lo cual indica una mayor planaridad en la estructura de la porfirina metalada. Al aumentar la concentración hasta 4,0·10⁻⁴ M la forma y posición de las bandas no se modifican. A concentración alta (1,0·10⁻³ M) la banda Soret se ensancha de 6 a 9 nm pero la posición de los máximos de absorción no varía (Figura 3.27).

Concentración	Banda B (λ _{máx})	Bandas Q (λ _{máx})
2,6·10 ⁻⁷ M	415 nm	548, 587 nm
1,0·10 ⁻³ M	415 nm	549, 587 nm

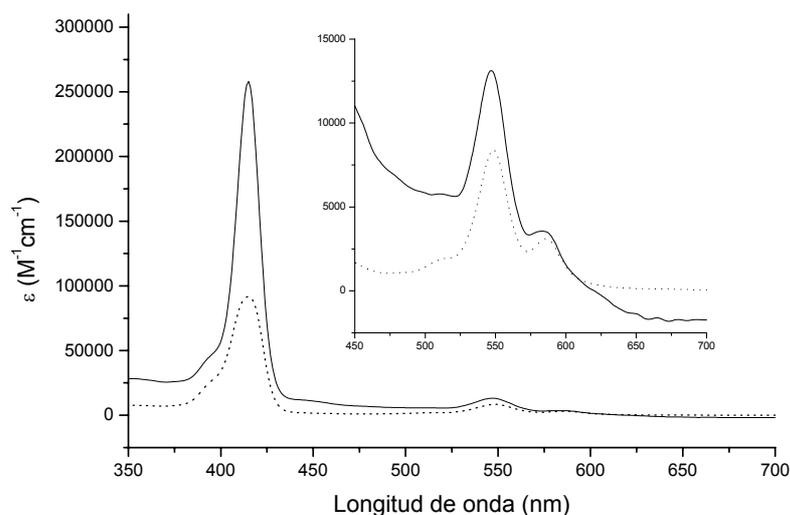


Figura 3.27. Espectros de UV/Vis de ZnDPPS₃ en H₂O: (—) 2,6·10⁻⁷ M, (·····) 1,0·10⁻³ M.

La representación de los valores de absorbancia de la banda Soret en función de la concentración (Figura 3.28) indica que la porfirina sufre poca agregación al ver que la linealidad se mantiene hasta la concentración de $4,0 \cdot 10^{-4}$ M. El cambio brusco de absorbancia debe ser interpretado por haberse alcanzado el límite de solubilidad del compuesto.

[ZnDPPS ₃] (mol L ⁻¹)	A _{415nm} (cm ⁻¹)
$2,6 \cdot 10^{-7}$	0,08
$6,6 \cdot 10^{-7}$	0,17
$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,45
$4,1 \cdot 10^{-6}$	1,10
$1,0 \cdot 10^{-5}$	2,73
$2,6 \cdot 10^{-5}$	6,55
$6,4 \cdot 10^{-5}$	15,25
$1,6 \cdot 10^{-4}$	34,09
$4,0 \cdot 10^{-4}$	83,42
$1,0 \cdot 10^{-3}$	92,84

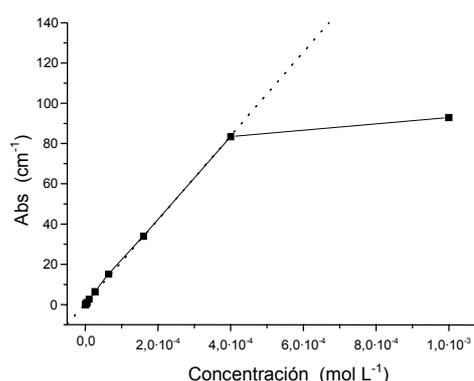


Figura 3.28. Variación de la absorbancia de la banda B de ZnDPPS₃ en función de la concentración.

3.3.3.2. Espectroscopia de fluorescencia en presencia de oxígeno.

3.3.3.2.1. ZnBrDPPS₃.

Para este compuesto en los espectros de fluorescencia se puede ver que las bandas de emisión centradas a 609 y 660 nm no sufren desplazamiento alguno al aumentar la concentración (Figura 3.29). A altas concentraciones la relación de estas bandas cambia pasando de una relación 1:1 ($1,0 \cdot 10^{-5}$ M) a una relación 1:1,5 ($1,6 \cdot 10^{-4}$ M), esto como en los casos anteriores es debido a la reabsorción de la emisión.

En los espectros de excitación los problemas de autoabsorción empiezan a detectarse a concentraciones mayores de 10^{-4} M y no se logra observar si la banda B sufre algún desplazamiento debido a la presencia de los agregados.

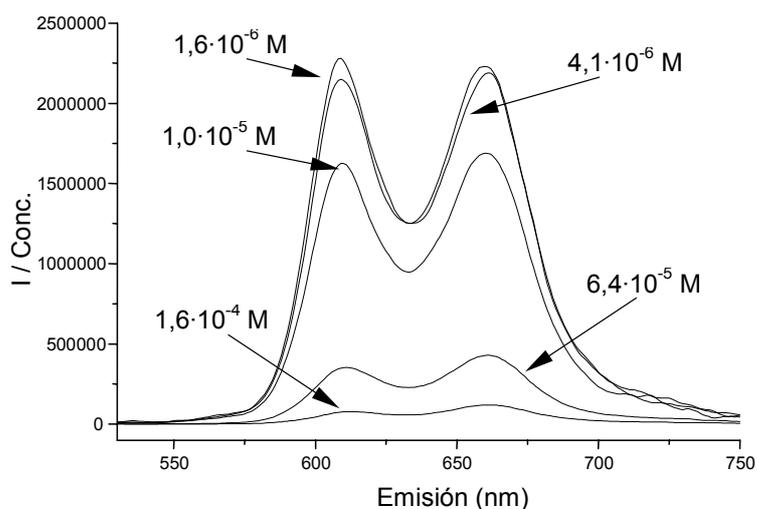


Figura 3.29. Espectros de fluorescencia de disoluciones acuosas de ZnBrDPPS₃ ($\lambda_{exc} = 424$ nm).

3.3.3.2.2. ZnDPPS₃.

En la emisión de fluorescencia para esta porfirina se observan dos bandas centradas a 595 y 650 nm, las cuales no muestran desplazamiento al aumentar la concentración y su intensidad de emisión disminuye con la concentración (Figura 3.30). Al igual que en el caso anterior, en los espectros de excitación la autoabsorción al aumentar la concentración no permite observar si la banda B tiene algún desplazamiento como consecuencia de la agregación.

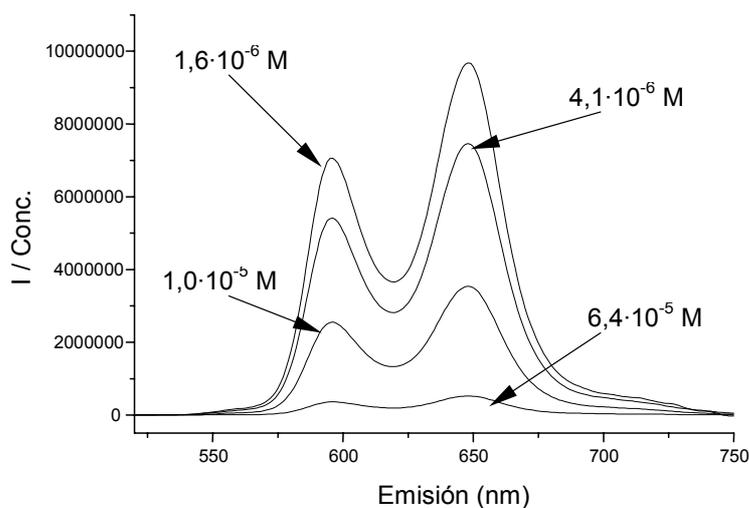


Figura 3.30. Espectros de fluorescencia de disoluciones acuosas de ZnDPPS₃ ($\lambda_{exc} = 415$ nm).

3.3.4. Homoasociación de las porfirinas *meso*-sustituidas en medio ácido.

El estudio de la agregación en medio ácido de las porfirinas sulfonadas anteriores se realizó por espectroscopia UV/Vis y de fluorescencia^{36,89}. Aún a valores de pH del orden de 1, las porfirinas *meso*-tetrasulfonatofenil sustituidas se encuentran en forma diprotonada en los dos nitrógenos de tipo pirrolenínico pero con los grupos sulfonato en forma aniónica. Esta especie diprotonada tiene dos cargas positivas sobre el sistema macrocíclico y las cuatro cargas negativas de los sulfonatos de la periferia. Esto origina la asociación intermolecular mediante interacciones de tipo electrostático.

3.3.4.1. Espectroscopia de UV/Vis.

3.3.4.1.1. H₂DPPS₃.

A pH=1,7, la H₂DPPS₃ tiene un espectro de absorbancia característico para una porfirina de simetría tipo D_{4h}. Presenta una banda Soret a 421 nm, dos bandas Q a 570 y 615 nm y un hombro a 540 nm (Figura 3.31). La linealidad de la ley de Lambert–Beer en la banda Soret se mantiene hasta concentraciones de $1,0 \cdot 10^{-4}$ M.

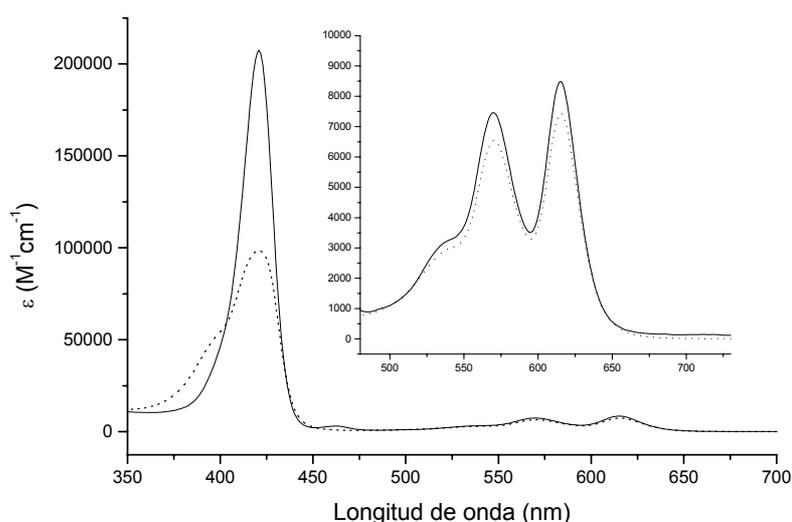


Figura 3.31. Espectros de UV/Vis de H₂DPPS₃, pH=1,7: (—) $2,9 \cdot 10^{-6}$ M, (·····) $1,4 \cdot 10^{-3}$ M.

Al aumentar la concentración se observa que la banda Soret presenta un hombro del lado más energético de la transición. Esto sugiere la aparición de una nueva banda B a energías más altas lo cual es indicativo de que al aumentar la concentración la estructura de la porfirina se agrega cara a cara, formando agregados tipo H.

3.3.4.1.2. $\text{H}_2\text{BrDPPS}_3$.

El espectro de absorción de $\text{H}_2\text{BrDPPS}_3$ (pH=1,7) presenta una banda Soret a 431 nm, dos bandas Q a 585 y 635 nm y una cuarta banda en forma de hombro a 545 nm. A partir de una disolución de concentración $4,6 \cdot 10^{-4}$ M empieza a aparecer una nueva banda a una longitud de onda más corta. En una disolución $1,2 \cdot 10^{-3}$ M se detecta además una nueva banda Q a 524 nm. La linealidad de la banda Soret en la ley de Lambert-Beer deja de cumplirse a una concentración de $1,0 \cdot 10^{-4}$ M (Figura 3.32). Esto indica que a estas concentraciones están presentes los agregados tipo H.

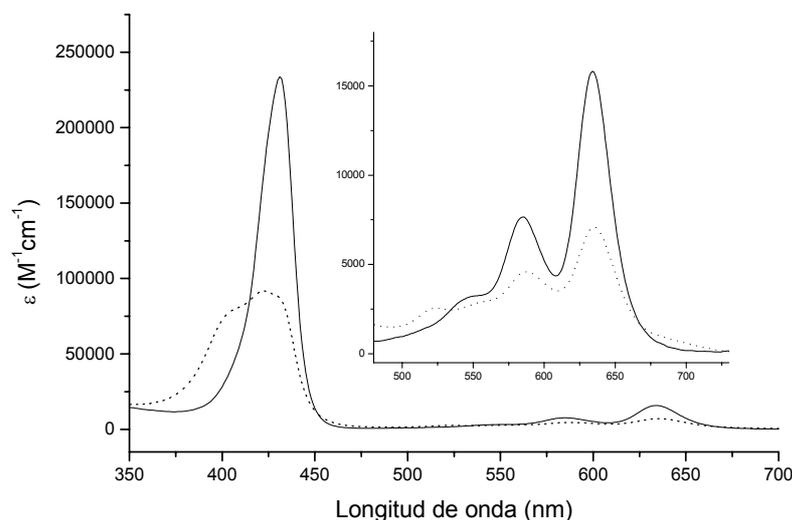


Figura 3.32. Espectros de UV/Vis de $\text{H}_2\text{BrDPPS}_3$, pH=1,7: (—) $2,4 \cdot 10^{-6}$ M, (·····) $1,2 \cdot 10^{-3}$ M.

3.3.4.1.3. H₂DPPS_{2A}.

En las disoluciones de H₂DPPS_{2A} se observa que a concentraciones inferiores a $5,0 \cdot 10^{-7}$ M el espectro de UV/Vis presenta sólo las bandas correspondientes a la porfirina protonada en forma monomérica 415, 564 y 608 nm. Para concentraciones superiores se observa la aparición de una banda B muy ancha centrada entre 450 y 570 nm y dos bandas Q anchas a 594 y 663 nm (Figura 3.33). Los desplazamientos batocrómicos indican la formación de agregados tipo J. En todo el rango de concentraciones estudiado, de $1,0 \cdot 10^{-7}$ M hasta $1,2 \cdot 10^{-3}$ M, en los espectros de UV/Vis se detecta siempre la absorción correspondiente a la porfirina protonada en forma monomérica. Estos resultados concuerdan con los obtenidos y publicados previamente³⁶.

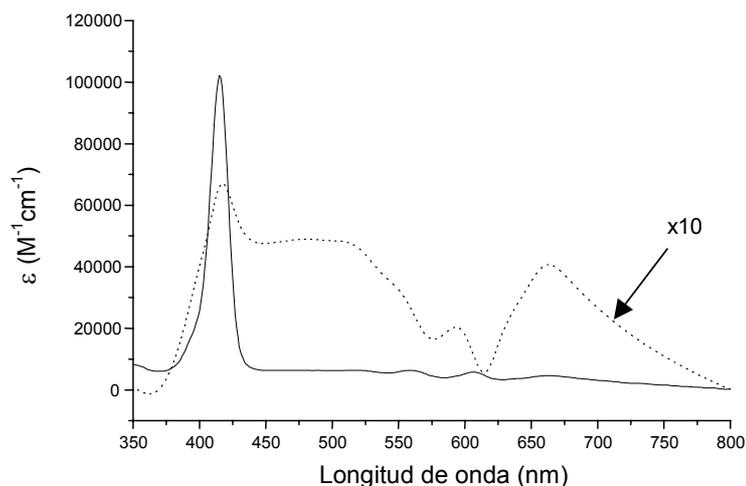


Figura 3.33. Espectros de UV/Vis de H₂DPPS_{2A}, pH=1,7: (—) $5,0 \cdot 10^{-7}$ M, (·····) $1,2 \cdot 10^{-3}$ M.

El hecho de que la banda B de absorción del homoasociado tipo J sea tan ancha es indicativo que la geometría de este homoasociado es poco definida. Para esta porfirina se obtendrían agregados de múltiples geometrías y esto se traduciría en una banda extremadamente ancha. Tal como se ha reportado previamente³⁶, este resultado es similar al comportamiento de los grupos fenilo no sulfonados en la serie homologa H₂TPPS_x en los cuales éstos juegan un papel importante en su homoasociación. En contraste con H₂TPPS₂₀, la ausencia de sustituyentes hidrofóbicos en las dos

posiciones *meso* de H_2DPPS_{2A} provoca que no haya discriminación entre las geometrías que resultan de la aproximación de los grupos sulfonatofenilo al centro de la porfirina.

3.3.4.1.4. H_2DPPS_{2B} .

La H_2DPPS_{2B} se comporta de manera similar a la H_2DPPS_{2A} . En disoluciones acuosas con concentraciones inferiores a $6,4 \cdot 10^{-5}$ M el espectro de UV/Vis, típico de un monómero, presenta una banda Soret a 420 nm, dos bandas Q a 570 y 615 nm, y un hombro a 540 nm, indicativo de que la porfirina se encuentra en forma de monómero. Al aumentar la concentración aparece otra banda B ancha centrada a 476 nm, la banda Soret y las bandas Q iniciales sufren un desplazamiento hipsocrómico de 5, 5 y 16 nm respectivamente (Figura 3.34). Comparando H_2DPPS_{2A} y H_2DPPS_{2B} , se puede observar que la tendencia a la agregación de esta última porfirina es menor que para H_2DPPS_{2A} pero que la geometría de los agregados es probablemente más definida. La interpretación de los espectros de absorción del homoasociado de H_2DPPS_{2B} no es fácil, principalmente por la anchura de la banda B del agregado que es atípica para agregados tipo J. Además, el ligero desplazamiento hipsocrómico de 5 nm de la banda B del monómero añaden dudas sobre si esta absorción a concentraciones altas pertenece al monómero o al agregado.

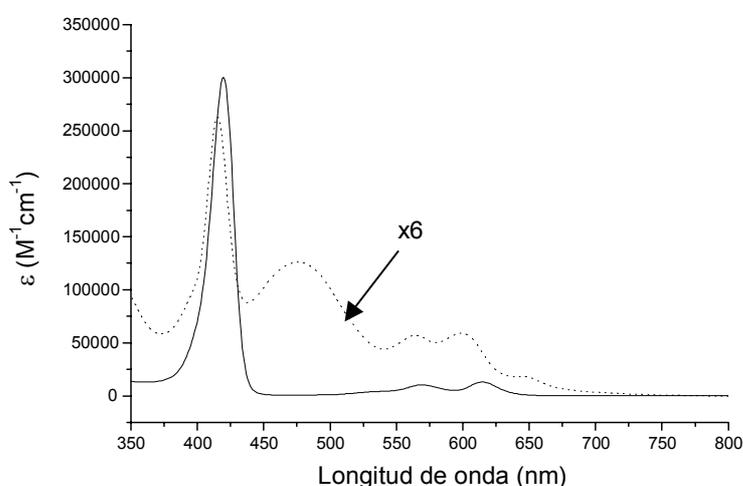


Figura 3.34. Espectros de UV/Vis de H_2DPPS_{2B} , pH=1,8: (—) $1,6 \cdot 10^{-6}$ M, (·····) $1,0 \cdot 10^{-3}$ M.

3.3.4.1.5. H₂DPPS₄.

En el caso de H₂DPPS₄, sus espectros de absorbancia no sufren cambios significantes al aumentar la concentración en disolución (Figura 3.35). Éstos presentan una banda Soret a 433 nm, dos bandas Q a 584 y 634 nm, y una tercera banda en forma de hombro a 546 nm. Al hacer la representación de la ley de Lambert-Beer para la banda Soret se observa que la linealidad se mantiene hasta una concentración de $4,1 \cdot 10^{-4}$ M y que la desviación que sufre a la concentración de $1,0 \cdot 10^{-3}$ M no es muy grande. Este comportamiento es similar al de la porfirina en medio neutro. Lo cual significa que esta porfirina en medio ácido no se agrega fácilmente.

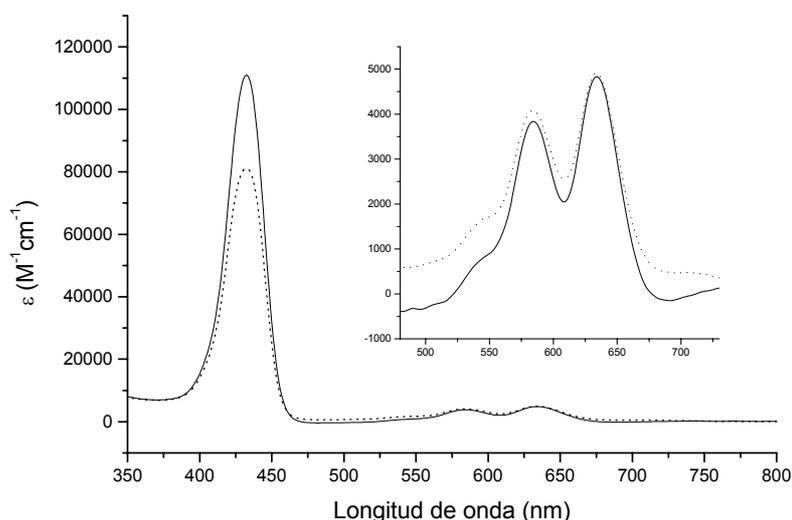


Figura 3.35. Espectros de UV/Vis de H₂DPPS₄, pH=1,7: (—) $1,7 \cdot 10^{-6}$ M, (·····) $1,0 \cdot 10^{-3}$ M.

3.3.4.2. Espectroscopia de fluorescencia en presencia de oxígeno.

3.3.4.2.1. H₂DPPS₃.

El espectro de emisión de H₂DPPS₃ se caracteriza por la aparición de dos bandas en la zona del visible. A concentraciones donde la especie mayoritaria es la monomérica (de $1,1 \cdot 10^{-7}$ M hasta $3,6 \cdot 10^{-5}$ M) la excitación a 421 y 390 nm resulta en espectros de emisión similares con dos bandas superpuestas de máximos centrados

en 632 y 687 nm (Figura 3.36). Al aumentar la concentración la emisión disminuye y a concentraciones superiores se observa que hay autoabsorción de la emisión como consecuencia de ello el máximo de emisión de mayor energía parece desplazarse batocrómicamente, pero en realidad estos cambios no deben interpretarse como la detección de un tipo de emisión distinto del de las disoluciones diluidas.

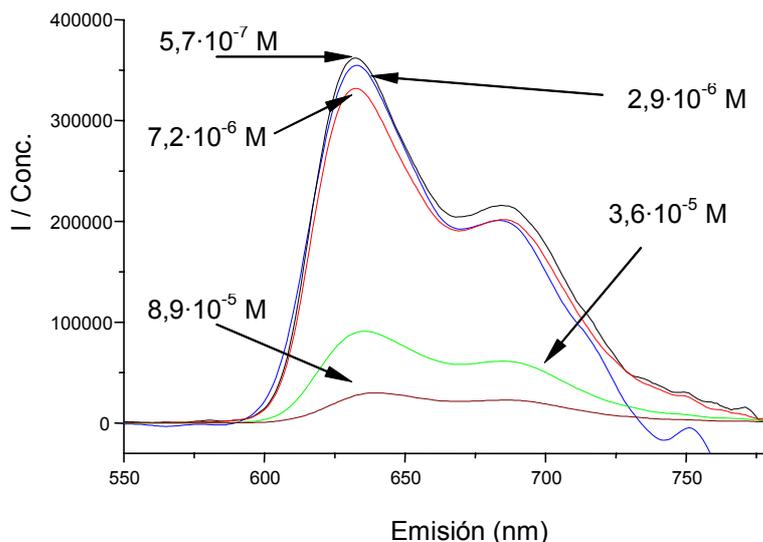


Figura 3.36. Espectros de fluorescencia de disoluciones acuosas de H_2DPPS_3 ($\lambda_{exc} = 421$ nm).

3.3.4.2.2. $H_2BrDPPS_3$.

Los espectros de emisión para disoluciones diluidas de $H_2BrDPPS_3$ presentan una banda centrada a 653 nm y otra banda en forma de hombro centrada a 704 nm (Figura 3.37). Al aumentar la concentración estas bandas sufren una disminución de su intensidad pero la posición de los máximos de emisión no varía significativamente. La relación de intensidades entre las dos bandas de emisión varía ligeramente al aumentar la concentración.

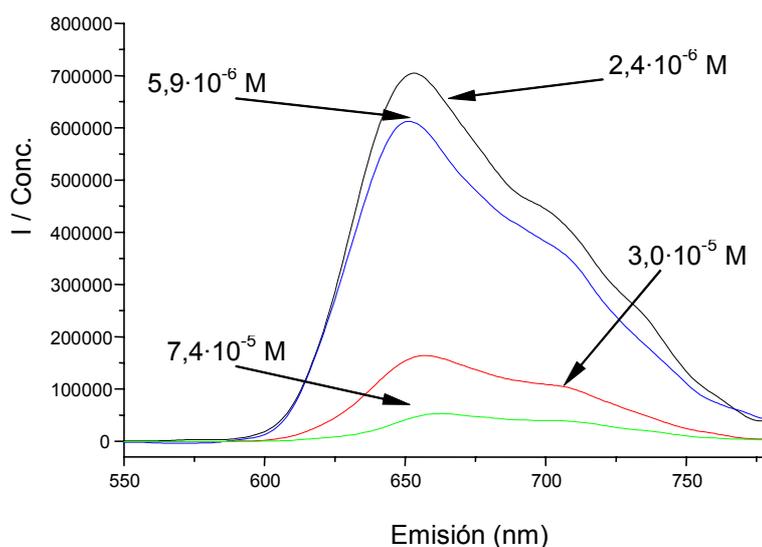


Figura 3.37. Espectros de fluorescencia de disoluciones acuosas de H₂BrDPPS₃ ($\lambda_{\text{exc}} = 431 \text{ nm}$).

Los resultados anteriores no indican la presencia de otras especies al ir aumentando la concentración. Esto se comprueba al analizar los espectros de excitación en donde al ir aumentando la concentración no se detecte ninguna otra banda de emisión. Por esta razón los espectros de fluorescencia deben atribuirse a la especie monomérica.

3.3.4.2.3. H₂DPPS_{2A}.

Los espectros de emisión para las disoluciones de H₂DPPS_{2A} presentan dos bandas centradas a 622 y 676 nm (Figuras 3.38 y 3.39). Al aumentar la concentración la intensidad de la emisión disminuye y cambia ligeramente la relación de intensidades entre las dos bandas. Esto de nueva cuenta se atribuye a la autoabsorción de la muestra.

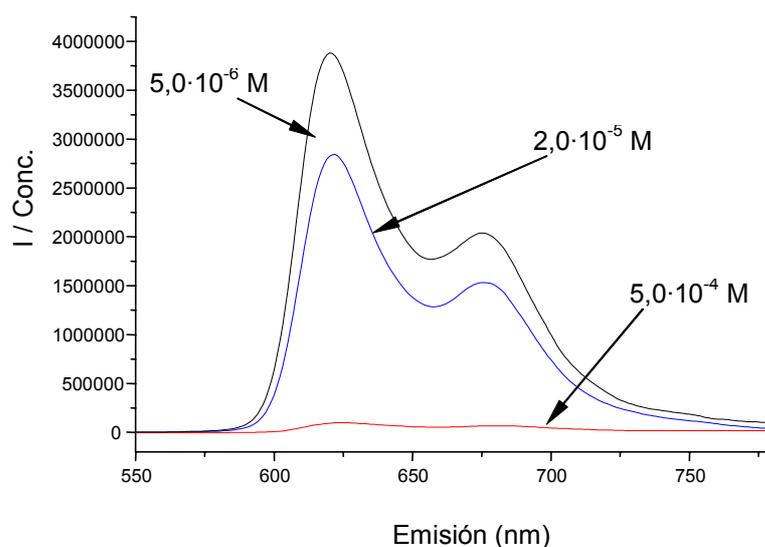


Figura 3.38. Espectros de fluorescencia de disoluciones acuosas de H₂DPPS_{2A} (λ_{exc} = 415 nm).

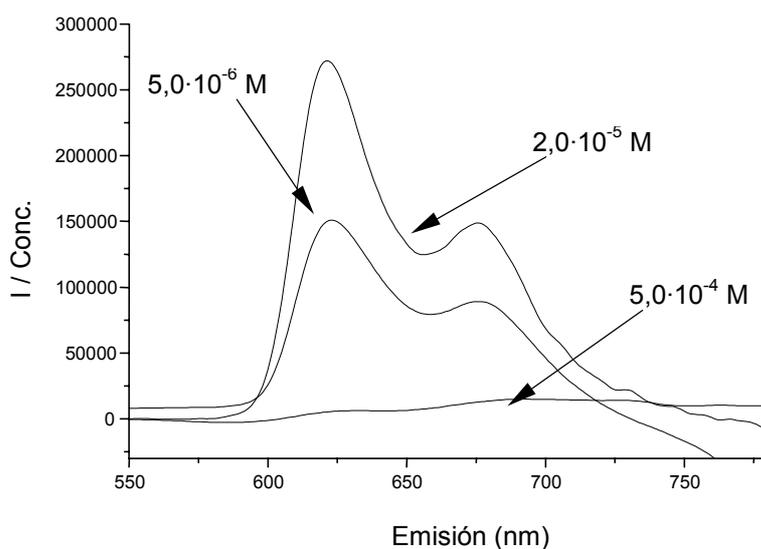


Figura 3.39. Espectros de fluorescencia de disoluciones acuosas de H₂DPPS_{2A} (λ_{exc} = 488 nm).

A concentraciones en donde se encuentran agregados en proporción importante, por ejemplo $5,0 \cdot 10^{-4}$ M, al excitar a longitudes distintas la relación entre las bandas cambia y el espectro de emisión es significativamente diferente (Figura 3.40). Esto indica que estos agregados presentan fluorescencia distinta a la del monómero. La naturaleza tipo J de la agregación justifica la detección de fluorescencia en contraste con los agregados tipo H de las porfirinas descritas anteriormente.

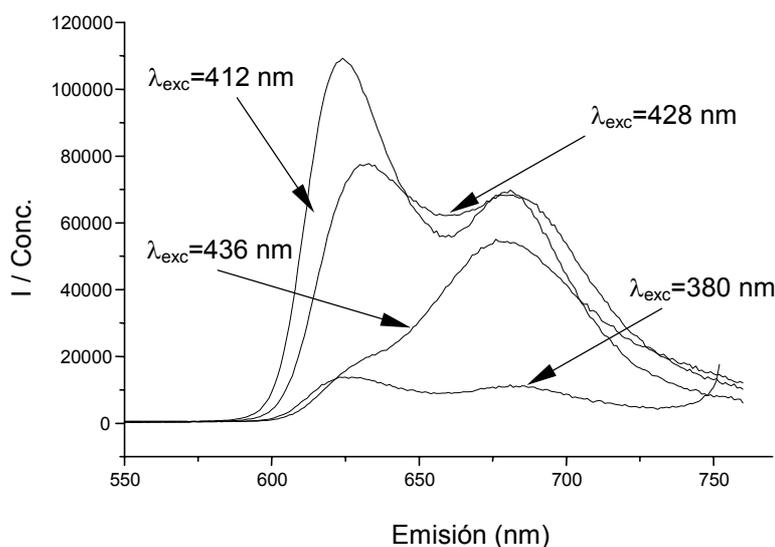


Figura 3.40. Espectros de fluorescencia a diferentes longitudes de onda de excitación de una disolución acuosa de H_2DPPS_{2A} ($5,0 \cdot 10^{-4}$ M).

3.3.4.2.4. H_2DPPS_{2B} .

En los espectros de emisión de diferentes concentraciones de H_2DPPS_{2B} excitando a 420 nm, sólo se observan dos señales centradas a 631 y 684 nm. Al aumentar la concentración la intensidad de la emisión disminuye y la relación entre bandas sólo cambia como consecuencia del efecto de autoabsorción de la energía emitida (Figura 3.41). Al registrar los espectros de emisión excitando a longitudes de onda mayores se observan las mismas bandas y la intensidad va disminuyendo. Excitando a 480 nm (banda B del agregado) se detectó muy poca fluorescencia en la región de 600 a 750 nm. Excitando a 440 nm se alcanza todavía a registrar la emisión de las disoluciones diluidas y el espectro obtenido tiene la misma forma que el registrado a 420 nm. En disoluciones concentradas ($4,0 \cdot 10^{-4}$ M) la emisión resultante al excitar a 420 y 440 nm es poco intensa y no podemos observar con claridad si la relación entre las bandas cambia debido a la presencia de agregados, además la forma de las bandas parece conservarse en un rango de excitación trabajado más amplio (400 a 580 nm) (Figura 3.42). Estos resultados indican que en los agregados de esta

porfirina la fluorescencia es tan baja que no permite detectar cambios significativos en los espectros.

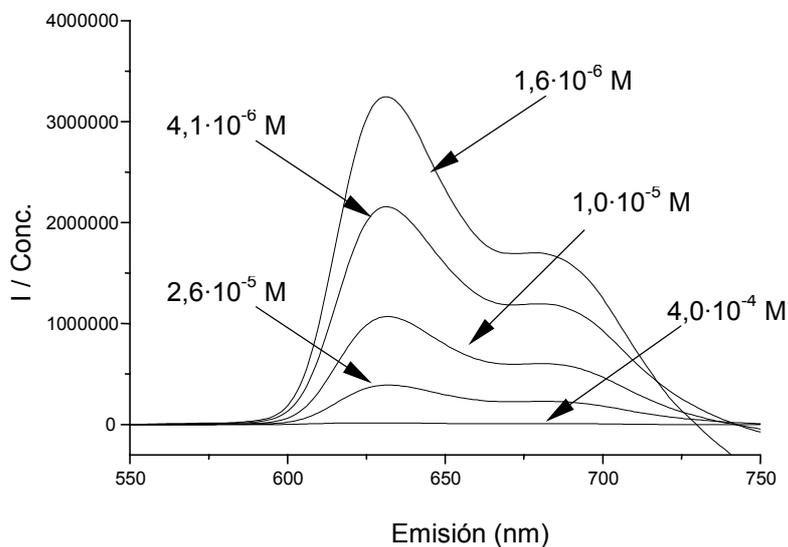


Figura 3.41. Espectros de fluorescencia de disoluciones acuosas de H₂DPPS_{2B} (λ_{exc} = 420 nm).

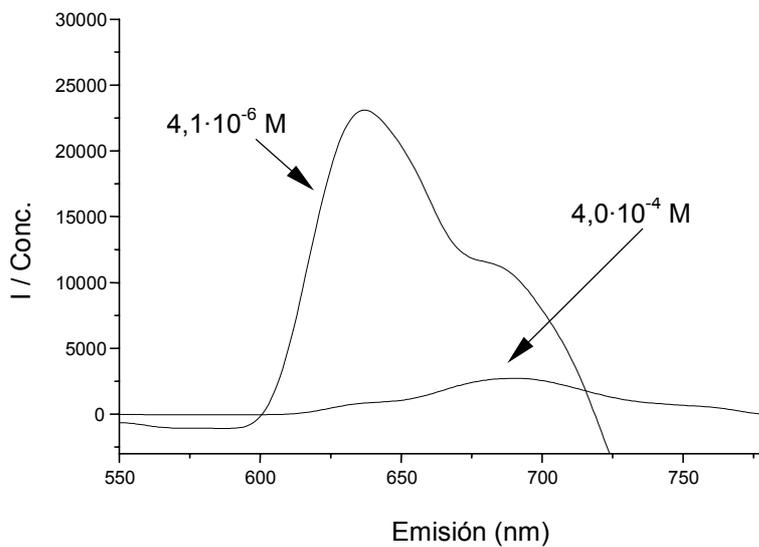


Figura 3.42. Espectros de fluorescencia de disoluciones acuosas de H₂DPPS_{2B} (λ_{exc} = 440 nm).

3.3.4.2.5. H₂DPPS₄.

En este caso los espectros de emisión sólo presentan una banda amplia centrada a 651 nm (Figura 3.43). La emisión disminuye al aumentar la concentración y

la posición de la banda no varía. En los espectros de excitación no se detectan cambios que puedan ser atribuidos a la formación de agregados.

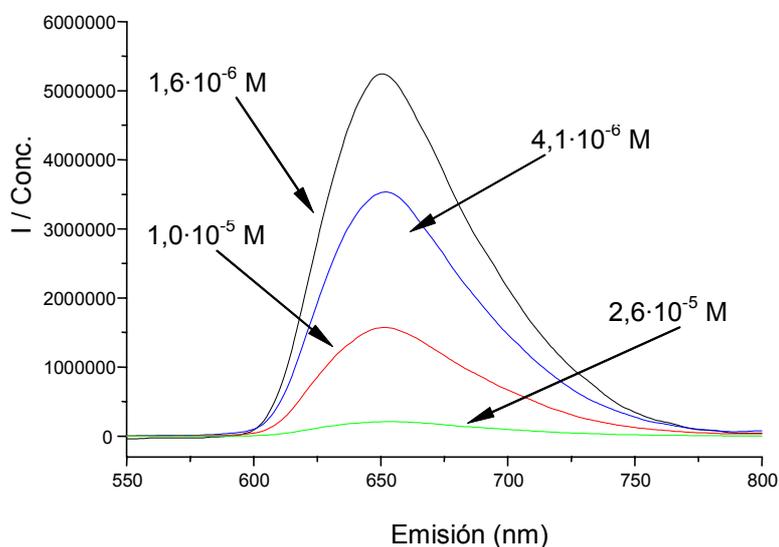


Figura 3.43. Espectros de fluorescencia de disoluciones acuosas de H_2DPPS_4 ($\lambda_{exc}=433$ nm).

3.3.5. Resumen de los resultados sobre agregación observada por espectroscopia electrónica.

La variación que se observa con la concentración de la absorción y emisión indica que todas las porfirinas base libre estudiadas aquí, con la excepción de $DPPS_4$, forman en medio neutro agregados de tipo H. Esto según la aproximación dipolo puntual del modelo de acoplamiento excitónico, que predice desplazamientos hipsocrómicos para las bandas de absorción y una fluorescencia muy baja o nula, indica que al aumentar la concentración de la porfirinas, éstas se agregan en apilamientos π , tal y como es de esperar para una estructura plana de porfirina. La organización en este tipo de supraestructuras implica que los anillos de la porfirina se encuentran casi uno frente al otro de manera que las interacciones hidrofóbicas entre los grupos fenilo y las π - π entre los anillos de porfirina son más importantes que las interacciones electrostáticas entre los grupos sulfonato de diferentes porfirinas. Esta propuesta está de acuerdo con lo reportado en la literatura^{36,92,93}. En el caso de los derivados metalados la agregación se detecta a concentraciones más elevadas que

para las correspondientes bases libres pero los agregados formados también son de tipo H. En medio ácido, de las porfirinas estudiadas sólo las trisulfonadas forman agregados de tipo H, mientras que las porfirinas disulfonadas forman agregados tipo J. La única porfirina que no presenta agregación, tanto en medio neutro como en medio ácido, es la que tiene grupos sulfonato en las posiciones *meso* (DPPS₄). Esto y la poca agregación de las metaloporfirinas sugieren que la necesidad de la presencia de una esfera de solvatación cercana al sistema π central va en contra del apilamiento π entre porfirinas, es decir, va en contra de la evacuación de moléculas de agua cercanas al sistema π , lo que significa que el efecto hidrofóbico que origina la agregación es entálpicamente desfavorable.

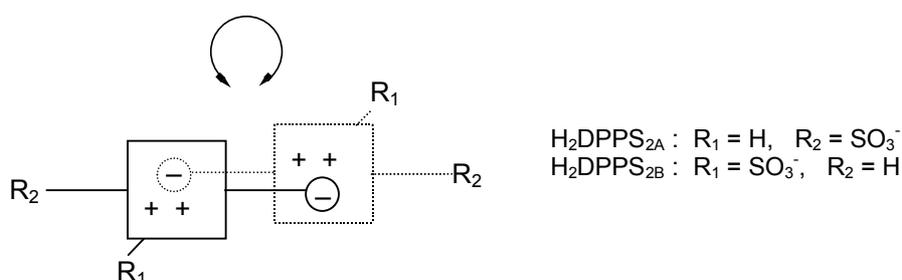
Según estos resultados y los previos sobre la homoasociación de porfirinas diprotonadas sustituidas en *meso* por grupos 4-sulfonatofenilo, la sustitución en posiciones *meso* o β -pirrólicas por grupos sulfonato disminuye la agregación. Dos grupos sulfonato en *meso* (H₂DPPS₄) evitan la agregación. Un grupo sulfonato en una posición β -pirrólica evita la agregación tipo J (comparar H₂DPPS_{2A}, H₂DPPS_{2B} y H₂TPPS₄ con H₂DPPS₃ y H₂BrDPPS₃) y la dirige en todo caso hacia agregados cara a cara tal como lo indican los desplazamientos de la banda Soret y la ausencia de fluorescencia para las formas agregadas, puesto que los agregados tipo H no deben presentar fluorescencia. Por el contrario, los agregados tipo J presentan fluorescencia relativamente intensa para H₂DPPS_{2A} y más débil para H₂DPPS_{2B}.

Los resultados de UV/Vis descritos anteriormente y los de RMN indican que las porfirinas 5,15-difenilsustituidas disulfonadas y trisulfonadas estudiadas, ya sea en forma de base libre, metaladas o protonadas, forman agregados tipo H, excepto las porfirinas disulfonadas ácidas las cuales forman agregados tipo J.

Los espectros de UV/Vis para las porfirinas estudiadas no presentan una modificación marcada de la energía de la banda Soret, sólo se detecta un ensanchamiento de la banda con disminución del valor de ϵ , lo cual excluye una geometría definida de los agregados. El aumento de la concentración origina un

ordenamiento de las moléculas planas de las porfirinas en apilamientos paralelos entre los planos de la porfirina y en donde las porfirinas se encuentren desplazadas una respecto a la otra debido a las interacciones electrostáticas (véase esquema 3.5). El desplazamiento del equilibrio de agregación dependerá del grado de sustitución y de la naturaleza de los sustituyentes y puede romper la degeneración de las estructuras representadas en el esquema 3.5, como en el caso de la sustitución en β de la DPPS₃.

En el caso de las porfirinas diprotonadas, H₂DPPS_{2A} y H₂DPPS_{2B}, los espectros de UV/Vis presentan una banda B correspondiente al monómero y otra banda B correspondiente al agregado, la cual es muy ancha y presenta un desplazamiento batocrómico. Esto es indicativo de agregados tipo J, al igual que ocurre en la serie de H₂TPPS_x, pero de geometría poco definida. La banda de J-agregados es por definición estrecha al carecer de acoplamiento vibracional y cuando es ancha es consecuencia de la presencia de diversos tipos de J-agregados. Asumiendo el modelo de estructura zwitteriónica estabilizada por interacciones electrostáticas entre los grupos fenilsulfonato (-) de una porfirina y el anillo central protonado (+) de otra porfirina vecina se puede explicar la formación este tipo de agregados³⁶. Para H₂DPPS_{2B} estos agregados presentan una geometría más definida que para H₂DPPS_{2A} debido a que el grado de sustitución sobre el anillo central de la porfirina es mayor. Esto confirma la suposición previa³⁶ de que el resto de los sustituyentes no participantes en la interacción electrostática entre un anión sulfonato y los hidrógenos NH actúan restringiendo el número de geometrías posibles. En el esquema 3.6 se representan los homoasociados tipo J, los cuales al ir formándose no tienen una dirección de crecimiento específica.



Esquema 3.6. Modelo propuesto para los agregados tipo J de porfirinas diprotonadas *meso*-4-sulfonatofenilsustituidas.

3.4. Conclusiones.

Las porfirinas DPPS₃, BrDPPS₃, DPPS_{2A}, DPPS_{2B}, ZnBrDPPS₃, ZnDPPS₃, H₂DPPS₃ y H₂BrDPPS₃ se agregan formando homoasociados tipo H. La tendencia a la agregación de las porfirinas base libre estudiadas sigue el orden: DPPS_{2A} > DPPS_{2B} > DPPS₃ ≈ BrDPPS₃ > DPPS₄.

En el caso de las porfirinas protonadas H₂DPPS_{2A} y H₂DPPS_{2B}, se forman agregados tipo J de diferentes geometrías, siendo menos definidas cuanto menor sea el grado de sustitución en la periferia del macrociclo. El grado de asociación para las porfirinas estudiadas en medio ácido es: H₂DPPS_{2A} > H₂DPPS_{2B} > H₂BrDPPS₃ > H₂DPPS₃ > H₂DPPS₄.

La sustitución en la posición β con un grupo sulfonato (H₂BrDPPS₃ y H₂DPPS₃) actúa en contra de la formación de J-agregados en medio ácido como los obtenidos en la serie H₂TPPS_X.

En la metaloporfirinas el metal central evita la agregación. Este efecto parece ser general para metaloporfirinas solubles en agua. De las dos metaloporfirinas estudiadas la que tiene un menor grado de sustitución es la que tiene mayor grado de agregación, ZnDPPS₃ > ZnBrDPPS₃.

La sustitución en las posiciones *meso* con grupos sulfonato evita la agregación. Este efecto se relaciona con el detectado para las metaloporfirinas y debe atribuirse a la necesidad de una esfera de solvatación en el grupo sulfonato de la posición *meso* y la parte central de la metaloporfirina. Esta solvatación actúa en contra del efecto hidrofóbico que genera el apilamiento en agregados tipo H.

Capítulo 4.

Efecto de la agregación de porfirinas sulfonadas en la generación de estados triplete y de oxígeno singlete.

4.1. Introducción.

Un gran avance en los estudios de la fotoquímica y fotofísica de compuestos orgánicos ha sido el desarrollo de la técnica de fotólisis de destello⁹⁴ aplicada por Porter y Windsor⁹⁵. El uso de esta fuente de excitación permite una fácil detección de absorciones triplete-triplete en medios fluidos, ampliando considerablemente el rango de materiales, disolventes y también la escala de tiempo disponible para la observación de dichos estados. A finales de la década de los sesenta la introducción de las técnicas de pulsos láser⁹⁶ y el desarrollo de equipos y programas para la detección fotoeléctrica hizo que se pudieran hacer estudios en la escala de tiempo de nanosegundos⁹⁷. En la actualidad la disponibilidad de detectores y de equipos láser para fotólisis de destello permiten que el trabajo en la detección de este fenómeno a escalas de nanosegundos sea más confiable.

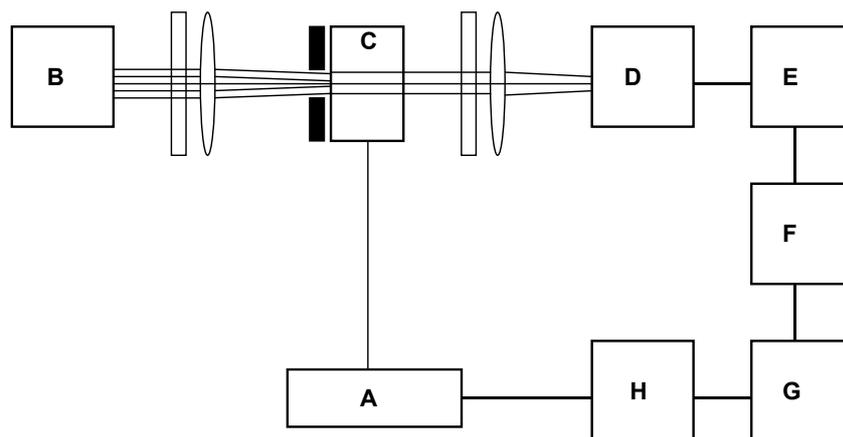
4.1.1. Fotólisis de destello.

La fotólisis de destello o de pulsos láser es una técnica que permite el estudio en el tiempo de las absorciones y emisiones de los estados excitados obtenidos al irradiar una muestra. Esto permite obtener datos cinéticos y cualitativos sobre la fotofísica del material. En nuestro caso, esta técnica se ha utilizado para el estudio del espectro de absorción de estados excitados de cromóforos y de la producción de oxígeno singlete.

La muestra es irradiada con un haz excitador intenso de duración muy corta (pulso láser), mientras que otro haz analizador, equivalente al de la espectroscopia de absorción, registra la evolución con el tiempo de la absorción de la muestra después de la excitación. La desactivación debe tener lugar en una escala de tiempo mucho mayor que la duración del pulso del haz excitador, pues de lo contrario la evolución de los estados excitados sólo se produciría durante el pulso excitador.

El método de trabajo consiste en utilizar un haz analizador de banda ancha, un monocromador para elegir la longitud de onda de detección y un tubo fotomultiplicador.

Los datos obtenidos son recogidos con un osciloscopio. Esto permite observar los cambios en el tiempo de la absorbancia de la muestra a una longitud de onda dada, permitiendo realizar análisis cinéticos. Para obtener información espectral es necesario realizar un espectro punto a punto variando la longitud de onda de detección. En el esquema 4.1 se describe esquemáticamente un instrumento de fotólisis de destello.



Esquema 4.1. Diagrama de un aparato de fotólisis de destello: (A) láser, (B) lámpara de xenón, (C) muestra, (D) monocromador, (E) detector, (F) amplificador, (G) osciloscopio, (H) computadora.

En los estudios de absorción el haz analizador (B) pasa a través de una ranura y se solapa con el haz de excitación (A) en los primeros milímetros de la cubeta C. La luz transmitida es focalizada en la ranura de entrada de un monocromador D, para finalmente ser detectada con un fotomultiplicador E. La señal generada es captada en un osciloscopio G y transferida a la computadora H para su análisis. Los estudios de emisión se realizan en forma análoga, pero prescindiendo del haz analizador, de tal manera que la luz que llega al monocromador es la emisión del oxígeno singlete generado por el sensibilizador en estado triplete o la de cualquier otro estado excitado que la presente.

El modo general de trabajo es emitir un pulso del haz analizador que atraviesa la muestra e incide en el fotomultiplicador creando un voltaje directamente proporcional a la intensidad de luz incidente (I_0). Este voltaje es proporcional a la absorción de la muestra y por lo tanto a su concentración. Durante el intervalo de tiempo que este haz

está analizando la muestra se hace incidir perpendicularmente otro pulso muy corto e intenso de láser (haz de excitación) que crea una elevada concentración inicial de estados excitados de la muestra. Esta modificación instantánea de la naturaleza de las especies provoca un cambio en la intensidad de la luz analizadora y en la absorción correspondiente. Esta absorción evoluciona a medida que los estados excitados formados se van desactivando. Finalmente, de esta señal se resta la del blanco inicial (recogida haciendo llegar a la muestra el haz analizador pero sin disparar el haz de excitación), obteniéndose el valor de absorbancia de los estados excitados (I_{Abs}). Este proceso se repite varias veces y se registra el promedio de varias señales. Se obtiene así, una curva de desactivación para una longitud de onda determinada. Se repite el experimento cada 10 nm en un intervalo determinado y se almacenan las curvas correspondientes que ahora forman parte de una superficie. Un corte de esta superficie proporciona el espectro de absorción transitoria de la especie excitada a un tiempo determinado después del impacto del láser. Es posible realizar varios cortes a tiempos sucesivos y registrar la evolución en el tiempo de dicho espectro, o lo que es lo mismo, es posible saber cómo evoluciona en el tiempo la especie excitada.

4.1.2. Fotofísica de las porfirinas y metaloporfirinas.

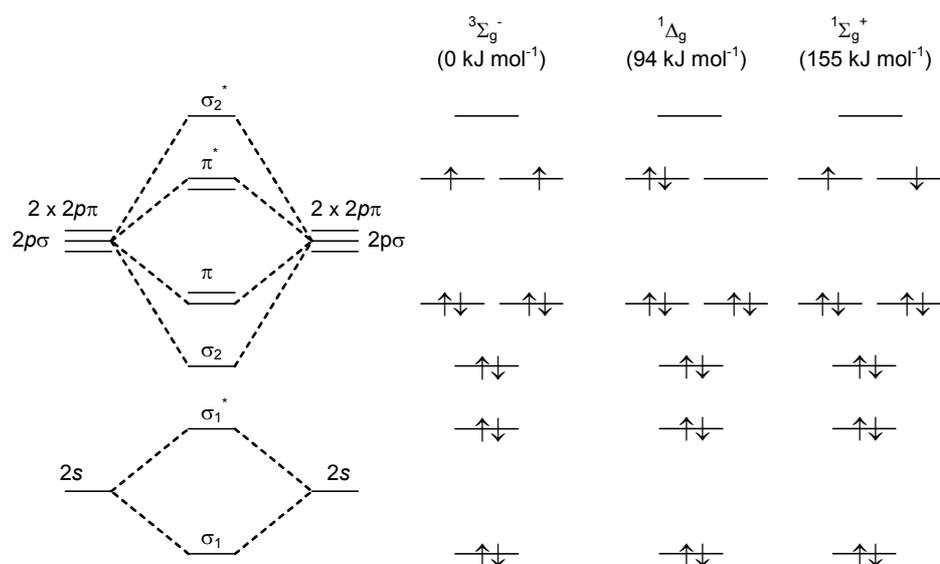
De entre los compuestos que son buenos fotosensibilizadores de oxígeno singlete se encuentran los derivados de porfirina y sus complejos metálicos. Estos compuestos tienen aplicaciones importantes tanto en fotosistemas naturales como artificiales y son los porfirinoides anfifílicos los que se consideran como los fotosensibilizadores más prometedores para la formación de oxígeno singlete⁹⁸. No obstante los factores estructurales (tipo de sustituyentes) y la fuerte tendencia a la agregación de estos porfirinoides modifican la eficiencia fotosensibilizadora sin que se hayan definido adecuadamente cuales son estos factores y especialmente como afecta la agregación. En particular, la formación de agregados cambia su espectro de absorción^{89,99}, rendimiento cuántico, tiempo de vida de los estados singlete y triplete y por lo tanto tiene que afectar a la producción de oxígeno singlete molecular^{98a,100}.

Como se ha visto en el capítulo 3 (Sección 3.1.2), tanto el espectro de UV/Vis de las porfirinas base libre como el de las metaloporfirinas se caracterizan por tener una banda Soret alrededor de 400-430 nm, en la región entre 500-700 nm cuatro bandas Q para el caso de las porfirinas base libre y dos para las metaloporfirinas. La geometría que presenta el anillo central en la porfirina base libre es D_{2h} mientras que en las metaloporfirinas es D_{4h} .

4.1.3. Oxígeno singlete $O_2(^1\Delta_g)$.

La reactividad del oxígeno molecular y de las distintas especies originadas por reducción son esenciales en los sistemas biológicos. La inercia del oxígeno molecular frente a sustratos orgánicos es consecuencia de su estado triplete en su configuración electrónica más estable. Por lo contrario, su estado electrónico excitado más bajo corresponde a un estado singlete y es altamente reactivo, pero sus propiedades y reactividad sólo han sido investigadas durante las últimas cuatro décadas^{47,101}.

La configuración electrónica del estado triplete fundamental ($^3\Sigma_g^-$) del oxígeno molecular es la indicada en el esquema 4.2:

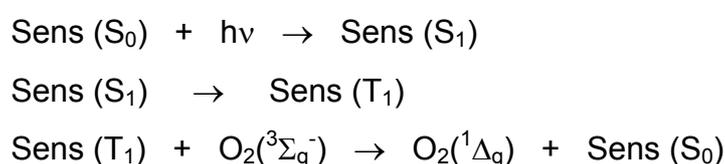


Esquema 4.2. Diagrama de orbitales moleculares para el oxígeno molecular y sus estados excitados, configuración electrónica y energías relativas.

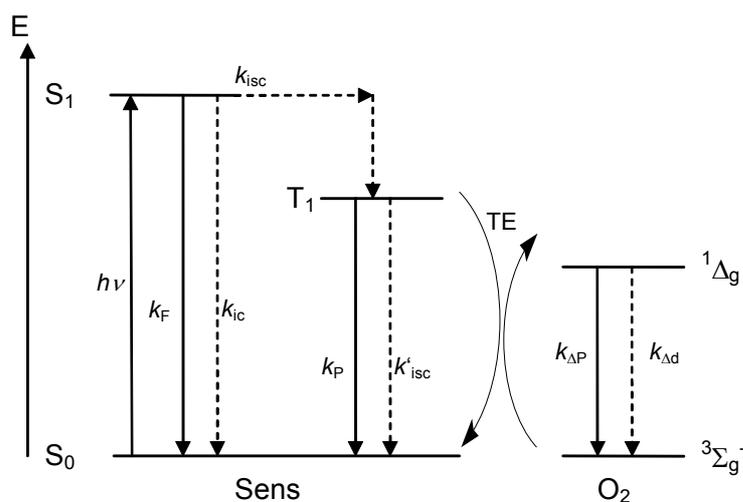
Los dos estados excitados siguientes al estado fundamental son estados singlete. El estado $^1\Sigma_g^+$ tiene un tiempo de vida muy corto (en disolución es menor que un picosegundo) y se desactiva al estado singlete más bajo $^1\Delta_g$, el cual tiene un tiempo de vida más largo (escala de microsegundos). El tiempo de vida del oxígeno singlete varía con el disolvente y es mayor en disolventes deuterados que en el correspondiente disolvente protonado. Por ejemplo, en H_2O tiene un tiempo de vida de $4 \mu s^{102}$, en D_2O de $55 \mu s^{103}$, en benceno de $31 \mu s^{104}$ y en benceno- d_6 de $590 \mu s^{105}$.

En 1972, Adams y Wilkinson¹⁰⁶ desarrollaron un método para medir el tiempo de vida del oxígeno singlete en disolución por medición del 1,2-dibenzoilbenceno que se obtiene como producto de reacción entre difenilisobenzofurano con oxígeno singlete. Aunque el rendimiento cuántico de la fosforescencia del oxígeno singlete es muy bajo en la mayoría de los disolventes, el desarrollo de fotodiodos de germanio con respuestas del orden de μs ha permitido que el tiempo de vida del oxígeno singlete pueda ser medido registrando su luminiscencia infrarroja a 1270 nm^{107} .

Aunque la generación de oxígeno singlete puede hacerse tanto por métodos químicos como físicos^{98,108}, el método más usado en el laboratorio es la fotosensibilización. La producción de oxígeno singlete mediante fotosensibilización se describe como un proceso en el cual el sensibilizador por absorción de luz puede pasar con buen rendimiento a su estado triplete y éste por transferencia de energía al triplete del estado fundamental de oxígeno molecular hace posible la generación del oxígeno singlete:



El proceso es posible termodinámicamente cuando la denominada energía del triplete del fotosensibilizador ($E_{T_1}^{\text{Sens}} - E_{S_0}^{\text{Sens}}$) es superior a la energía necesaria para la activación del oxígeno molecular a su estado singlete ($E_{(^1\Delta_g)}^{O_2} - E_{(^3\Sigma_g^-)}^{O_2}$).



Esquema 4.3. Diagrama cualitativo de los niveles de energía para fotosensibilización de oxígeno molecular.

Este proceso ocurre en forma simultánea con el proceso de desactivación natural del sensibilizador (Esquema 4.3). El resultado de la competencia de estos procesos determina la producción de oxígeno singlete. El rendimiento cuántico (Φ_{Δ}) para la producción de $O_2(^1\Delta_g)$ se define como el número de moléculas de $O_2(^1\Delta_g)$ formadas por fotón absorbido. Su valor viene determinado por el rendimiento cuántico de estado triplete T_1 del fotosensibilizador y depende de la capacidad de desactivación del oxígeno. Asumiendo que la desactivación por oxígeno y la fotosensibilización es mucho más rápida que la propia desactivación del fotosensibilizador^{98a}, tenemos:

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_T P_T^{O_2} f_{\Delta}^T$$

- donde:
- Φ_{Δ} : Rendimiento cuántico de $O_2(^1\Delta_g)$.
 - Φ_T : Rendimiento cuántico de formación del estado triplete del sensibilizador.
 - $P_T^{O_2}$: Proporción de estados triplete del sensibilizador desactivados por $O_2(^3\Sigma_g^-)$ (en el caso ideal $P_T^{O_2} = 1$).
 - f_{Δ}^T : Fracción de estados triplete del sensibilizador desactivados por $O_2(^3\Sigma_g^-)$ con formación de $O_2(^1\Delta_g)$.

4.1.4. Rendimiento cuántico de oxígeno singlete $O_2(^1\Delta_g)$.

La detección de $O_2(^1\Delta_g)$ se realizó usando la técnica de detección de luminiscencia infrarroja resuelta en el tiempo, tomando en cuenta que la intensidad de esta emisión y por consiguiente la señal eléctrica producida por un detector es proporcional a la concentración de $O_2(^1\Delta_g)$. El método está basado en la comparación en las mismas condiciones experimentales entre la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ en la región IR-cercano (~ 1270 nm) producida por la muestra y por un sensibilizador de referencia, de valor Φ_Δ conocido. La comparación requiere, entre otras condiciones, que la muestra y el sensibilizador se disuelvan en el mismo disolvente, debido a que la constante de velocidad de desactivación radiante $O_2(^1\Delta_g)$ se ve dramáticamente afectada por el disolvente¹⁰⁹.

De los compuestos conocidos como fotosensibilizadores efectivos para la formación de $O_2(^1\Delta_g)$, las cetonas aromáticas son los mejores patrones ya que acostumbran a tener rendimientos cuánticos de cruce de intersistemas cercanos a la unidad. En nuestro caso usamos la perinaftenona que es ampliamente aceptada como compuesto de referencia y tiene un valor de $\Phi_\Delta = 0,95 \pm 0,05$ en la mayoría de los disolventes estudiados¹¹⁰.

4.2. Objetivo.

Estudiar por medio de la fotólisis de destello el comportamiento fotofísico en disolución de los estados excitados de los compuestos: DPSS₃, BrDPSS₃, ZnBrDPSS₃, TPPS₄, ZnTPPS₄, MgCl₂, ZnFTS₄, CuFTS₄ y de sus agregados.

Medir el rendimiento cuántico para la producción de oxígeno singlete de los compuestos antes mencionados y estudiar la influencia que tiene la agregación en su comportamiento como fotosensibilizadores.

4.3. Resultados y discusión.

4.3.1. Fotólisis de destello.

En los experimentos realizados se utilizaron como fuente de excitación pulsos de 9 ns a 420 nm para porfirinas y 355 nm para ftalocianinas. Se trabajó con muestras de concentración entre $1,0 \cdot 10^{-7}$ M y $1,0 \cdot 10^{-3}$ M en D_2O . Se ha reportado que el tiempo de vida de estados excitados de porfirinas es ligeramente mayor en disolventes deuterados que en el correspondiente disolvente protonado y que esta diferencia es debida al intercambio por deuterio de los hidrógenos (N-H) en el macrociclo de la porfirina^{55,111}. Para cada una de las disoluciones de trabajo se registraron las curvas de absorbancia en función del tiempo a diferentes longitudes de onda. Estas curvas se almacenaron y el experimento se repitió a varias longitudes de onda en intervalos de 10 nm en la región que permite observar el espectro de absorción de la muestra excitada (Figura 4.1). Estos “espectros” tienen una parte negativa y una positiva, debido a que se trata de espectros diferenciales (diferencia entre el espectro real del estado excitado y el espectro de absorción del estado fundamental). Las partes negativas indican la disminución de población del estado fundamental y aumento de los correspondientes estados excitados, y las partes positivas la presencia de absorción desde un estado excitado a otro superior. Con estos espectros se construyó la envolvente que representa la variación con el tiempo de la absorción de la muestra excitada. Los cortes sucesivos de la envolvente permiten el estudio de su evolución con el tiempo después del disparo del láser. La figura 4.2 muestra una curva característica en el caso concreto de una disolución $1,0 \cdot 10^{-5}$ M de $DPPS_3$ [sal trisódica de la 2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina]. Los espectros de absorción transitorios indican una absorción a 440-450 nm para la especie excitada de $DPPS_3$. Esta absorción por su tiempo de vida del orden de un ms debe atribuirse a un estado triplete, puesto que el estado singlete S_1 de las porfirinas presenta un tiempo de vida del orden de ns¹¹².

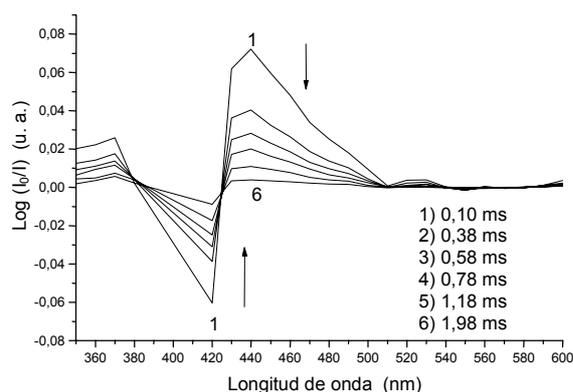


Figura 4.1. Evolución del espectro del transitorio de DPPS₃ ($4,0 \cdot 10^{-5}$ M, saturada con N₂) a distintos tiempos ($\lambda_{exc} = 420$ nm).

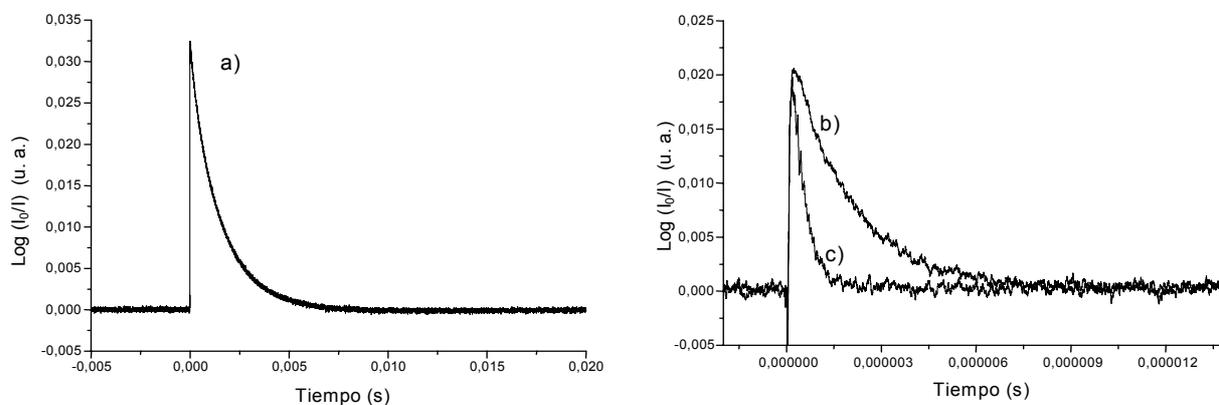


Figura 4.2. Curvas de desactivación a 440 nm del estado excitado de DPPS₃ ($1,0 \cdot 10^{-5}$ M) ($\lambda_{exc} = 420$ nm) en presencia de: a) N₂, b) aire y c) O₂.

Esto se repitió para cada una de las disoluciones de trabajo obteniéndose espectros similares del transitorio. De las curvas de desactivación se obtuvo la intensidad de la señal en el máximo de absorción del transitorio para una serie de disoluciones de diferentes concentraciones ($1,0 \cdot 10^{-7}$ M a $1,0 \cdot 10^{-3}$ M) de muestra y de oxígeno presente en disolución (N₂, aire, O₂; 0, $2,7 \cdot 10^{-4}$ y $1,3 \cdot 10^{-3}$ M respectivamente) (Figura 4.3).

En la figura 4.3 se observa que al aumentar la concentración por encima de $4,0 \cdot 10^{-5}$ M la concentración de la especie excitada disminuye lo cual puede atribuirse a desviaciones de la ley de Lambert-Beer. No obstante, el efecto más significativo del aumento de la concentración se detecta por encima de $1,6 \cdot 10^{-6}$ M, en donde el efecto de la concentración es el del aumento súbito del transitorio. Todo esto se discute más

adelante con más detalle. Además, la figura 4.3 muestra que la formación de la especie excitada es ligeramente mayor en las disoluciones saturadas con N₂, es decir, que en presencia de oxígeno la concentración de especie excitada es menor.

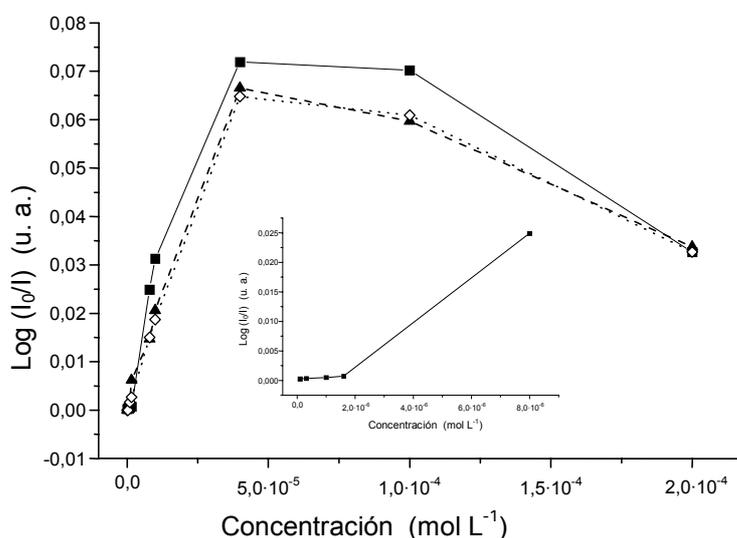


Figura 4.3. Absorbancia registrada a 440 nm del estado transitorio de DPPS₃: -■- (N₂), --▲-- (aire), ···◇··· (O₂). Dentro: ampliación de la zona de absorción del estado transitorio de disoluciones diluidas de DPPS₃ saturadas con N₂.

Las curvas experimentales de desactivación se analizaron para determinar si siguen un ajuste monoexponencial o biexponencial. El análisis de las curvas de desactivación se hizo asumiendo que al aplicar el pulso del haz excitador sobre la muestra se crea instantáneamente una concentración de estados excitados ([P*]₀). Si los estados excitados se desactivan por una única vía hacia el estado fundamental, la evolución de su concentración se ajustará a una función monoexponencial decreciente, por lo que la absorbancia, o en su caso la emisión, de la muestra se ajustará a una función del tipo:

$$[P^*] = [P^*]_0 \cdot \exp(-k_{\text{obs}}t), \text{ y por lo tanto: } \text{Abs} = C \cdot \exp(-k_{\text{obs}}t)$$

En cambio, si hubiera dos especies transitorias que evolucionaran según el modelo S₀ ← T₁* → T₁'* → S₀, la variación de sus concentraciones se ajustaría a una

función de tipo biexponencial si el proceso $T_1^* \rightarrow T_1'^*$ fuera más rápido que $T_1'^* \rightarrow S_0$, con lo que la evolución de la absorbancia vendría dada por¹¹³:

$$\text{Abs} = C_1 \cdot \exp(-k_1 t) + C_2 \cdot \exp(-k_2 t)$$

El ajuste de cada una de las curvas de desactivación a funciones de tipo exponencial permite obtener las constantes de desactivación de las especies que se observan a una longitud de onda dada (Figura 4.4). El análisis de las curvas de desactivación para cada una de las disoluciones de las sustancias se realizó mediante los programas Origin, LASER y GLint de Applied Photophysics¹¹⁴. En todos los experimentos los ajustes obtenidos fueron igualmente válidos para todo el margen de longitudes de onda, es decir, tanto para la recuperación del estado fundamental como para la desaparición de las absorciones del transitorio.

En la tabla 4.1 se reportan los valores de las constantes obtenidas para la desactivación de la especie excitada de disoluciones de DPPS₃ saturadas con N₂. El análisis de la desactivación del transitorio en las disoluciones diluidas sigue una cinética correspondiente a un tiempo de vida de la especie del orden de ms. En las disoluciones concentradas, donde hay formación de agregado, se detecta un segundo camino algo más lento. Es decir, la desactivación sigue un decrecimiento monoexponencial en las disoluciones diluidas y un decrecimiento biexponencial en las disoluciones concentradas. La constante rápida del decrecimiento biexponencial tiene el mismo valor que en la monoexponencial.

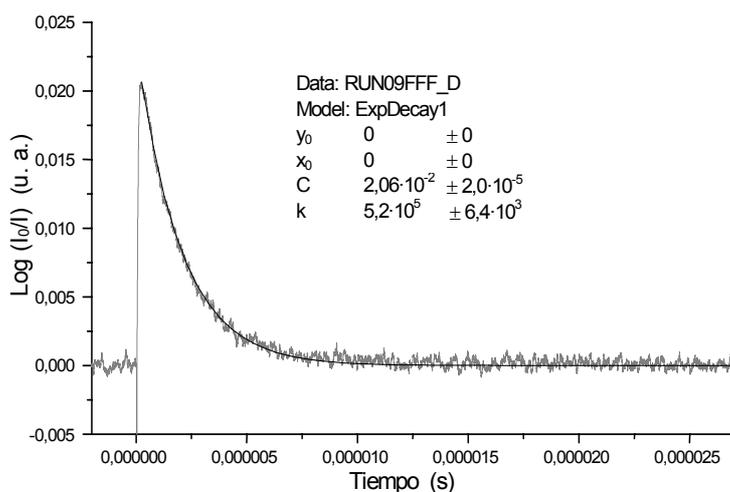


Figura 4.4. Curva de desactivación y ajuste monoexponencial para DPPS_3 ($1,0 \cdot 10^{-5}$ M, en aire) registrada a 440 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm).

Tabla 4.1. Constantes de velocidad de desactivación del transitorio de DPPS_3 en disoluciones saturadas con N_2 ($\lambda_{\text{máx}} = 440$ nm).

Concentración (mol L ⁻¹)	Nitrógeno			
	C ₁	k ₁ (s ⁻¹)	C ₂	k ₂ (s ⁻¹)
1,0 · 10 ⁻⁷	2,49 · 10 ⁻⁴	1,2 · 10 ³ ± 2,1 · 10 ¹	--	--
3,2 · 10 ⁻⁷	3,49 · 10 ⁻⁴	1,0 · 10 ³ ± 0,8 · 10 ¹	--	--
1,0 · 10 ⁻⁶	4,89 · 10 ⁻⁴	1,5 · 10 ³ ± 1,3 · 10 ¹	--	--
1,6 · 10 ⁻⁶	5,32 · 10 ⁻⁴	1,4 · 10 ³ ± 0,0 · 10 ²	2,02 · 10 ⁻⁴	4,0 · 10 ² ± 0,0 · 10 ¹
8,0 · 10 ⁻⁶	1,92 · 10 ⁻²	1,6 · 10 ³ ± 0,2 · 10 ²	5,71 · 10 ⁻³	4,5 · 10 ² ± 0,1 · 10 ¹
1,0 · 10 ⁻⁵	2,49 · 10 ⁻²	1,3 · 10 ³ ± 2,3 · 10 ²	6,39 · 10 ⁻³	6,2 · 10 ² ± 0,3 · 10 ¹
4,0 · 10 ⁻⁵	5,66 · 10 ⁻²	2,1 · 10 ³ ± 0,0 · 10 ²	1,53 · 10 ⁻²	4,2 · 10 ² ± 0,3 · 10 ¹
1,0 · 10 ⁻⁴	5,88 · 10 ⁻²	1,4 · 10 ³ ± 0,4 · 10 ¹	1,14 · 10 ⁻²	4,7 · 10 ³ ± 0,8 · 10 ¹
2,0 · 10 ⁻⁴	2,56 · 10 ⁻²	1,3 · 10 ³ ± 6,5 · 10 ¹	7,09 · 10 ⁻³	7,3 · 10 ³ ± 7,5 · 10 ¹
1,0 · 10 ⁻³	--	--	--	--

La caída biexponencial podemos atribuirla a un proceso $S_0 \leftarrow T_1^* \rightarrow T_1'^* \rightarrow S_0$ puesto que los espectros de absorción del transitorio en disoluciones diluidas y concentradas difieren en la posición del máximo de absorción, 450 nm y 440 nm respectivamente. Además, en disoluciones concentradas la evolución del transitorio muestra claramente cómo la absorbancia inmediatamente después del pulso continúa

umentando en el máximo de absorción a longitudes de onda mayores (Figura 4.5). Este resultado, así como la diferencia de absorción del transitorio entre disoluciones diluidas y concentradas, también se encuentra para TPPS₄, BrDPPS₃, ZnBrDPPS₃, MgCl₂ y ZnFTS₄ pero no para ZnTPPS₄.

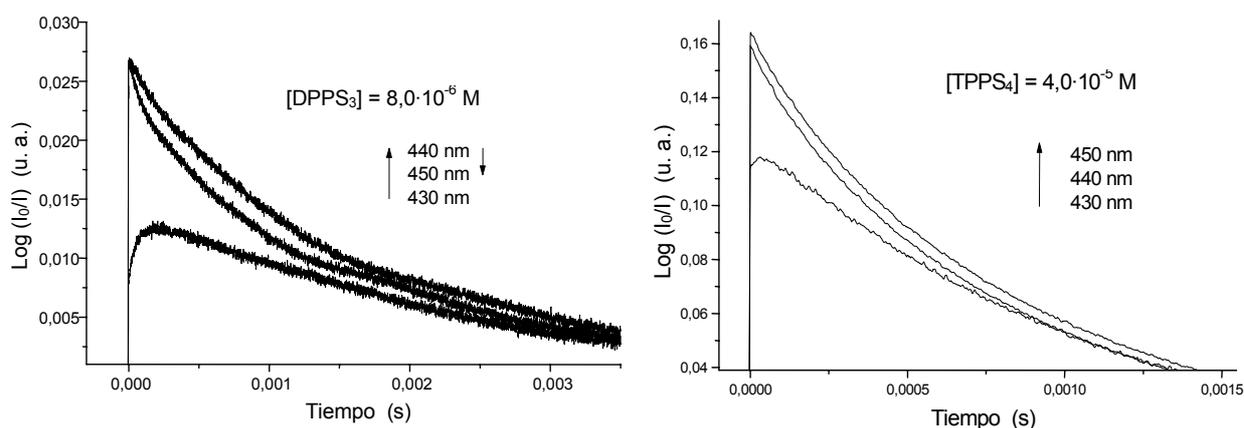


Figura 4.5. Perfil de la absorción de los transitorios para DPPS₃ y TPPS₄ ($\lambda_{exc}=420$ nm).

La representación gráfica de los valores C_1 y C_2 normalizados respecto a la absorbancia de la disolución a la longitud de onda de excitación (Figura 4.6) muestra cómo varía la concentración del transitorio con la concentración de la muestra. En disoluciones muy diluidas, en las cuales no existe especie agregada ($<1,6 \cdot 10^{-6}$ M), el aumento de la concentración origina una disminución del rendimiento cuántico de especie transitoria. Éste sería el efecto esperado de la concentración debido a un efecto de autodesactivación por choque con porfirinas no activadas. La formación del agregado origina un aumento repentino de los transitorios. Esto se explica por el requerimiento de una concentración micelar crítica para la formación del agregado, lo cual representa la disminución repentina de la concentración del monómero a unos valores muy bajos.

A partir de concentraciones donde hay presencia de agregados, aparece una nueva desactivación y la normalización con respecto a la absorbancia a la longitud de onda de la excitación indica que aumenta con la concentración hasta que ésta alcanza

el valor de $8,0 \cdot 10^{-6}$ M a partir del cual empieza a disminuir. Por lo tanto existe un incremento del rendimiento cuántico.

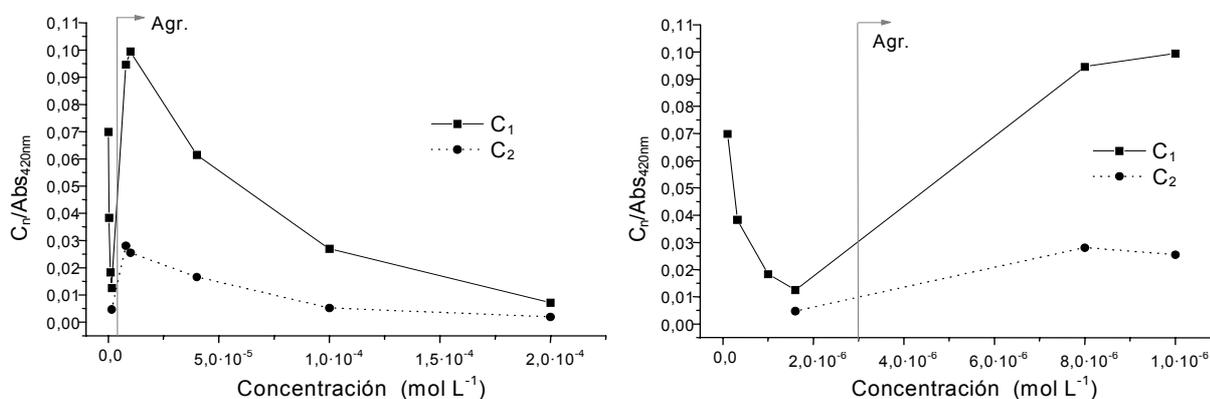


Figura 4.6. Absorbancia normalizada (Abs_{420nm}) a tiempo cero de los estados excitados de las disoluciones de $DPPS_3$ y ampliación de la zona de disoluciones diluidas.

El mismo estudio realizado con $DPPS_3$ se hizo con las siguientes sustancias: $BrDPPS_3$ [sal trisódica de la 10-bromo-2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina], $TPPS_4$ [sal tetrasódica de la 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina], $ZnBrDPPS_3$ [sal trisódica de la 10-bromo-2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina de zinc (II)], $ZnTPPS_4$ [sal tetrasódica de la 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina de zinc (II)], $MgClo$ [sal trisódica de la clorofilina de magnesio], $ZnFTS_4$ [sal tetrasódica de la tetrasulfonato ftalocianina de zinc (II)] y $CuFTS_4$ [sal tetrasódica de la tetrasulfonato ftalocianina de cobre (II)].

Todos los compuestos estudiados mostraron la presencia de especies transitorias en la región 400-500 nm (Figura 4.7). En general, las envolventes de los transitorios presentan una parte negativa y una parte positiva en la que podemos ver cual es la longitud de onda donde se encuentran los máximos de absorción para cada uno de los estados excitados de las sustancias de trabajo. Unos ejemplos característicos de las curvas de desactivación de la especie transitoria detectada para estos compuestos se muestran en la figura 4.8.

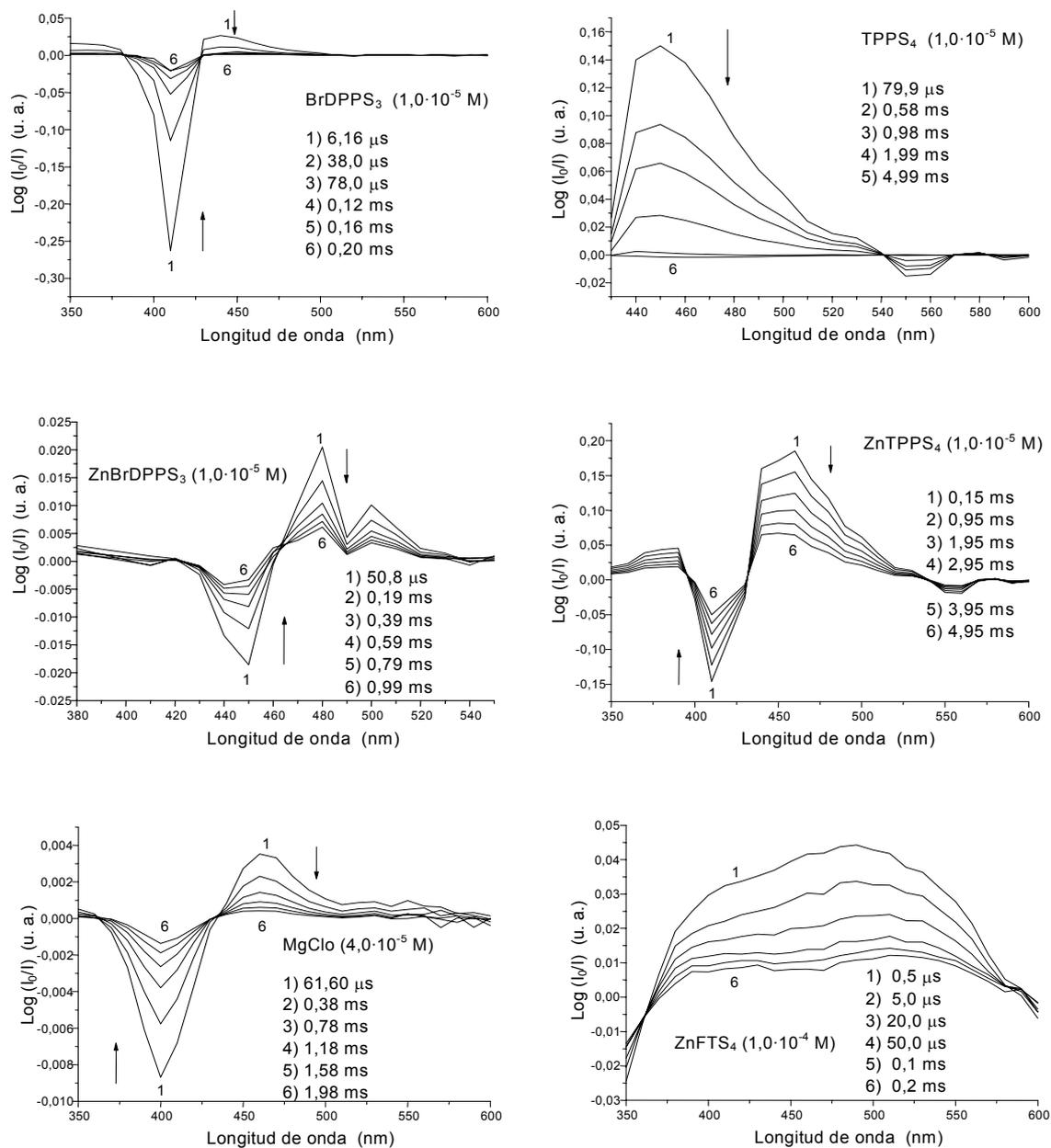


Figura 4.7. Evolución de los espectros transitorios de disoluciones de porfirinas ($\lambda_{exc}=420$ nm) y ftalocianinas ($\lambda_{exc}=355$ nm) saturadas con N_2 .

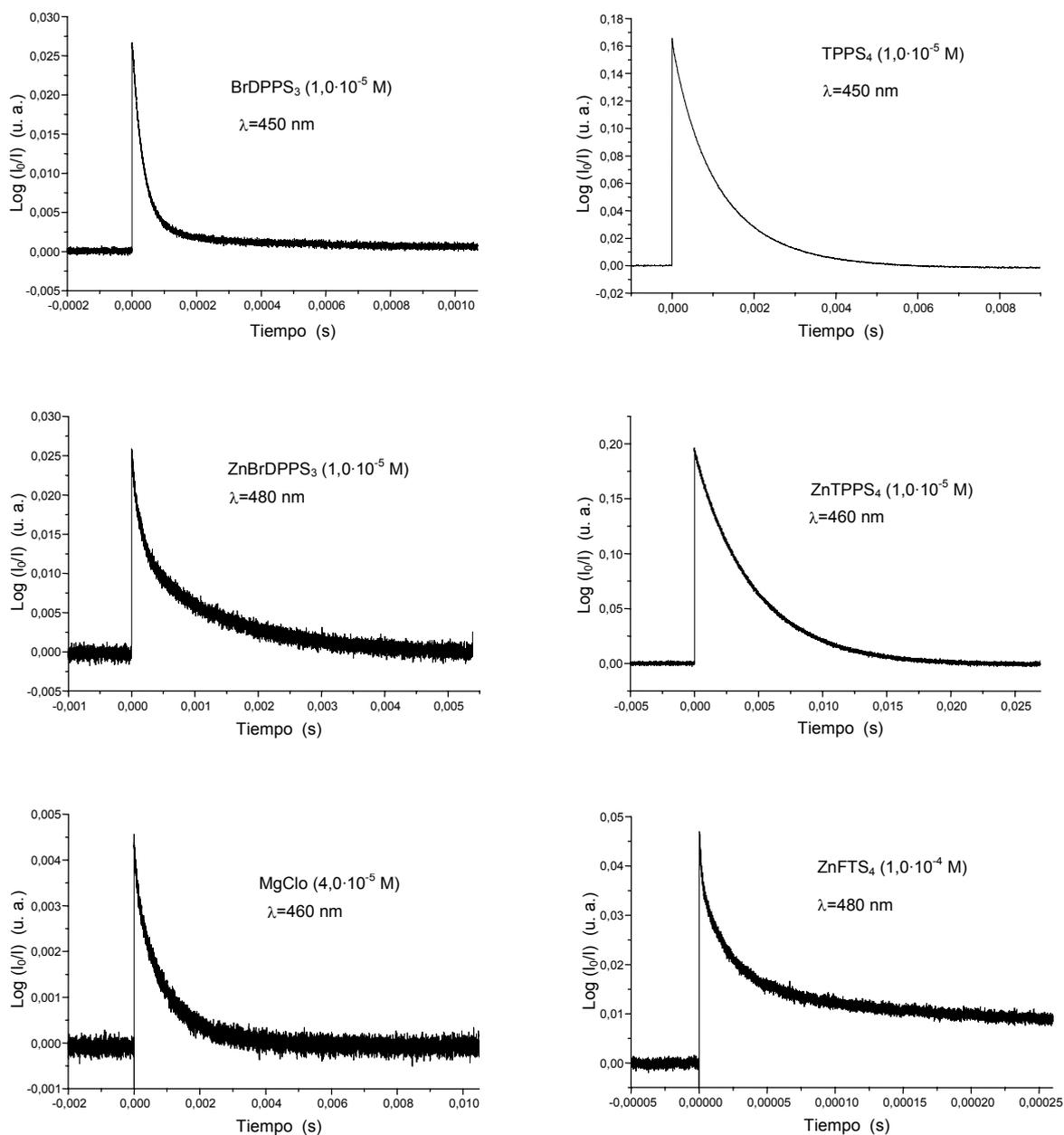


Figura 4.8. Curvas de desactivación del estado excitado de algunas de las muestras de trabajo.

En todos los casos el análisis de la evolución de los transitorios y de la especie fundamental es uniforme en todo el rango espectral. Es decir, tanto la aparición del estado fundamental como la desaparición del transitorio siguen la misma cinética. No obstante debe tenerse en cuenta que en el caso de la formación de agregados la diferente absorción de la banda Soret no difiere suficientemente como para poder detectar diferencias posibles de los transitorios para monómero y agregado.

Los valores de las constantes de desactivación de la especie excitada de BrDPPS₃ se reportan en la tabla 4.2. Para sustancias muy diluidas no se pudo detectar la especie transitoria. Sólo se detecta el transitorio a partir del valor de concentración en que ya existen H-agregados en la disolución (Figura 4.9). Sólo en un pequeño rango de disoluciones se pudo registrar la absorbancia de la especie excitada a pesar de trabajar con un rango amplio de concentraciones ($1,0 \cdot 10^{-7}$ M a $1,0 \cdot 10^{-3}$ M). En el caso de las disoluciones saturadas con N₂, el análisis de las curvas de desactivación siguen una biexponencial.

Tabla 4.2. Constantes de velocidad de desactivación del transitorio de BrDPPS₃ en disoluciones saturadas con N₂ ($\lambda_{\text{máx}}=450$ nm).

Concentración (mol L ⁻¹)	Nitrógeno			
	C ₁	k ₁ (s ⁻¹)	C ₂	k ₂ (s ⁻¹)
$1,0 \cdot 10^{-7}$	--	--	--	--
$3,2 \cdot 10^{-7}$	--	--	--	--
$1,0 \cdot 10^{-6}$	--	--	--	--
$1,6 \cdot 10^{-6}$	--	--	--	--
$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^4 \pm 2,6 \cdot 10^1$	$4,20 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^3 \pm 1,2 \cdot 10^1$
$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,47 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^4 \pm 7,3 \cdot 10^1$	$4,47 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^3 \pm 2,5 \cdot 10^1$
$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^4 \pm 5,2 \cdot 10^1$	$4,59 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^3 \pm 8,9 \cdot 10^1$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^4 \pm 4,3 \cdot 10^3$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^4 \pm 5,7 \cdot 10^3$
$2,0 \cdot 10^{-4}$	--	--	--	--
$1,0 \cdot 10^{-3}$	--	--	--	--

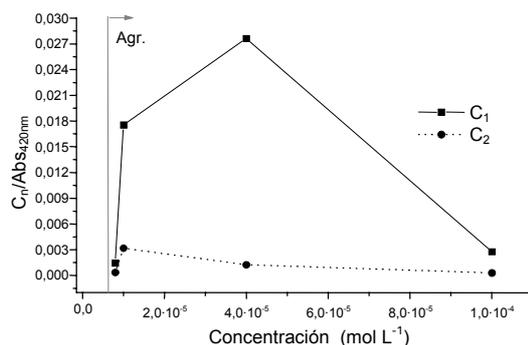


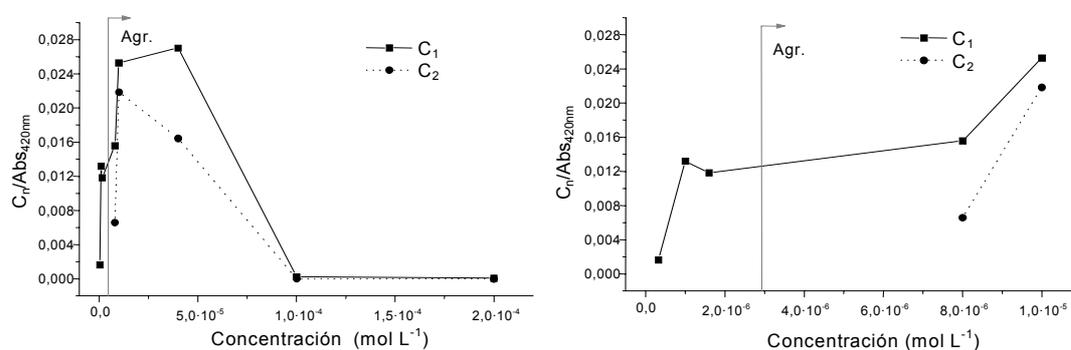
Figura 4.9. Absorbancia normalizada (Abs_{420nm}) a tiempo cero de los estados excitados de las disoluciones de $BrDPPS_3$.

Si comparamos $DPPS_3$ con $BrDPPS_3$, el hecho de que para el derivado bromado no se detecte transitorio en las disoluciones diluidas y de que los valores del tiempo de vida para los dos procesos detectados en disoluciones concentradas sean de un orden de magnitud inferior puede ser explicado por el efecto de átomo pesado del bromo en la posición *meso* del anillo de porfirina.

Para las disoluciones de $TPPS_4$ en ausencia de O_2 también se observa la transición con la concentración de una desactivación monoexponencial a una biexponencial. No obstante, $TPPS_4$ muestra diferencias significativas con respecto a $DPPS_3$ (Tabla 4.3). El aumento de la concentración en disoluciones diluidas no resulta en una disminución del rendimiento del transitorio (como en el caso de $DPPS_3$) sino en un aumento (Figura 4.10). No obstante, el rendimiento cuántico muestra también una variación positiva de la pendiente en el punto en donde los espectros de absorción empiezan a desviarse del comportamiento ideal de Lambert-Beer. En este sentido probablemente es significativa la diferencia entre los espectros de absorción de los agregados de $TPPS_4$ y $DPPS_3$. Los últimos son H-agregados (desplazamiento hipsocrómico de la banda Soret) y los de $TPPS_4$ sólo muestran un ensanchamiento de la banda B.

Tabla 4.3. Constantes de velocidad de desactivación del transitorio de TPPS₄ en disoluciones saturadas con N₂ ($\lambda_{\text{máx}}=450$ nm).

Concentración (mol L ⁻¹)	Nitrógeno			
	C ₁	k ₁ (s ⁻¹)	C ₂	k ₂ (s ⁻¹)
1,0·10 ⁻⁷	--	--	--	--
3,2·10 ⁻⁷	1,85·10 ⁻⁴	4,7·10 ² ± 2,2·10 ¹	--	--
1,0·10 ⁻⁶	4,55·10 ⁻³	3,8·10 ² ± 8,3·10 ⁻¹	--	--
1,6·10 ⁻⁶	6,57·10 ⁻³	3,5·10 ² ± 8,2·10 ⁻¹	--	--
8,0·10 ⁻⁶	4,14·10 ⁻²	2,1·10 ³ ± 3,9·10 ⁻¹	1,75·10 ⁻²	6,9·10 ² ± 3,9·10 ⁻¹
1,0·10 ⁻⁵	8,11·10 ⁻²	2,0·10 ³ ± 1,1·10 ¹	7,01·10 ⁻²	7,3·10 ² ± 0,1·10 ¹
4,0·10 ⁻⁵	9,95·10 ⁻²	2,2·10 ³ ± 1,3·10 ¹	6,05·10 ⁻²	7,7·10 ² ± 0,2·10 ¹
1,0·10 ⁻⁴	8,96·10 ⁻⁴	2,2·10 ³ ± 2,4·10 ⁻¹	5,94·10 ⁻⁵	7,7·10 ² ± 2,4·10 ⁻¹
2,0·10 ⁻⁴	2,90·10 ⁻⁴	2,2·10 ³ ± 3,0·10 ²	3,64·10 ⁻⁵	9,3·10 ² ± 2,3·10 ²
1,0·10 ⁻³	--	--	--	--

**Figura 4.10.** Absorbancia normalizada ($Abs_{420\text{nm}}$) a tiempo cero de los estados excitados de las disoluciones de TPPS₄ y ampliación de la zona de disoluciones diluidas.

El análisis de la serie de curvas obtenidas para las disoluciones de trabajo de ZnBrDPPS₃ saturadas con N₂ indica que la desactivación del estado excitado sigue una biexponencial en el rango de concentraciones en donde se puede detectar el transitorio (Tabla 4.4 y Figura 4.11).

Tabla 4.4. Constantes de velocidad de desactivación del transitorio de ZnBrDPPS₃ en disoluciones saturadas con N₂ ($\lambda_{\text{máx}}=480$ nm).

Concentración (mol L ⁻¹)	Nitrógeno			
	C ₁	k ₁ (s ⁻¹)	C ₂	k ₂ (s ⁻¹)
1,0·10 ⁻⁷	--	--	--	--
3,2·10 ⁻⁷	6,36·10 ⁻⁴	6,8·10 ³ ± 2,8·10 ²	5,17·10 ⁻⁴	4,9·10 ² ± 1,6·10 ¹
1,0·10 ⁻⁶	1,14·10 ⁻³	7,0·10 ³ ± 4,6·10 ²	8,52·10 ⁻⁴	6,6·10 ² ± 7,0·10 ¹
1,6·10 ⁻⁶	2,08·10 ⁻³	6,7·10 ³ ± 5,7·10 ¹	1,92·10 ⁻³	5,4·10 ² ± 0,8·10 ¹
8,0·10 ⁻⁶	2,52·10 ⁻²	7,2·10 ³ ± 2,1·10 ¹	5,19·10 ⁻³	6,5·10 ² ± 0,4·10 ¹
1,0·10 ⁻⁵	1,78·10 ⁻²	7,0·10 ³ ± 4,6·10 ¹	6,60·10 ⁻³	7,2·10 ² ± 0,3·10 ¹
4,0·10 ⁻⁵	6,10·10 ⁻³	8,1·10 ³ ± 1,6·10 ¹	5,51·10 ⁻⁴	1,2·10 ³ ± 1,1·10 ¹
1,0·10 ⁻⁴	--	--	--	--
2,0·10 ⁻⁴	--	--	--	--
1,0·10 ⁻³	--	--	--	--

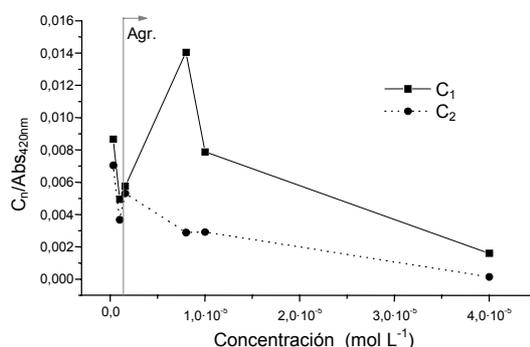
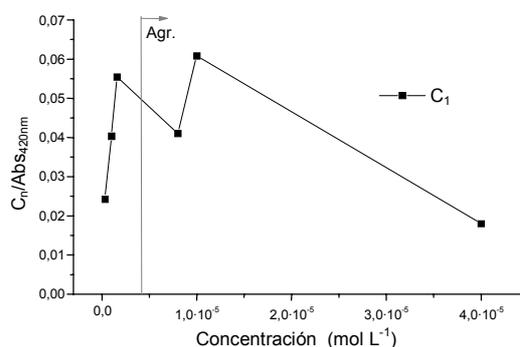


Figura 4.11. Absorbancia normalizada (Abs_{420nm}) a tiempo cero de los estados excitados de las disoluciones de ZnBrDPPS₃.

En el caso de la ZnTPPS₄ las curvas de desactivación de todas las disoluciones saturadas con N₂ siguen una monoexponencial (Tabla 4.5). Esto contrasta con lo obtenido hasta ahora para las otras porfirinas. Además, el rendimiento del transitorio aumenta con la concentración sólo para disoluciones muy diluidas (Figura 4.12).

Tabla 4.5. Constantes de velocidad de desactivación del transitorio de ZnTPPS₄ en disoluciones saturadas con N₂ ($\lambda_{\text{máx}}=460$ nm).

Concentración (mol L ⁻¹)	Nitrógeno	
	C ₁	k ₁ (s ⁻¹)
1,0·10 ⁻⁷	--	--
3,2·10 ⁻⁷	2,74·10 ⁻³	2,9·10 ² ± 5,7·10 ⁻¹
1,0·10 ⁻⁶	1,39·10 ⁻²	2,4·10 ² ± 5,8·10 ⁻¹
1,6·10 ⁻⁶	3,08·10 ⁻²	2,1·10 ² ± 7,8·10 ⁻²
8,0·10 ⁻⁶	1,09·10 ⁻¹	2,2·10 ² ± 3,3·10 ⁻²
1,0·10 ⁻⁵	1,95·10 ⁻¹	2,1·10 ² ± 3,2·10 ⁻²
4,0·10 ⁻⁵	6,63·10 ⁻²	2,9·10 ² ± 4,3·10 ⁻¹
1,0·10 ⁻⁴	--	--
2,0·10 ⁻⁴	--	--
1,0·10 ⁻³	--	--

**Figura 4.12.** Absorbancia normalizada (Abs_{420nm}) a tiempo cero de los estados excitados de las disoluciones de ZnTPPS₄.

Para MgClO también se detecta el paso de desactivación monoexponencial a biexponencial con la formación de agregado. No obstante, el valor normalizado de la concentración de transitorio disminuye siempre con la concentración de MgClO, en claro contraste con los efectos detectados para las porfirinas anteriores (Tabla 4.6 y Figura 4.13). Esta disminución del rendimiento cuántico con la concentración contrasta con los resultados de las porfirinas anteriores, aunque este es el resultado esperado por efecto de la concentración.

Tabla 4.6. Constantes de velocidad de desactivación del transitorio de MgClO en disoluciones saturadas con N₂ ($\lambda_{\text{máx}}=460$ nm).

Concentración (mol L ⁻¹)	Nitrógeno			
	C ₁	k ₁ (s ⁻¹)	C ₂	k ₂ (s ⁻¹)
1,0·10 ⁻⁷	--	--	--	--
3,2·10 ⁻⁷	--	--	--	--
1,0·10 ⁻⁶	--	--	--	--
1,6·10 ⁻⁶	--	--	--	--
8,0·10 ⁻⁶	6,88·10 ⁻⁴	1,4·10 ³ ± 1,5·10 ¹	--	--
1,0·10 ⁻⁵	7,83·10 ⁻⁴	1,6·10 ³ ± 4,9·10 ¹	--	--
4,0·10 ⁻⁵	2,68·10 ⁻³	2,2·10 ³ ± 2,0·10 ¹	1,92·10 ⁻³	3,8·10 ² ± 3,1·10 ¹
1,0·10 ⁻⁴	3,98·10 ⁻³	2,2·10 ³ ± 8,9·10 ⁻³	3,03·10 ⁻³	4,0·10 ² ± 8,9·10 ⁻³
2,0·10 ⁻⁴	2,78·10 ⁻³	2,9·10 ³ ± 0,9·10 ¹	1,47·10 ⁻³	6,6·10 ² ± 0,7·10 ⁻¹
1,0·10 ⁻³	--	--	--	--

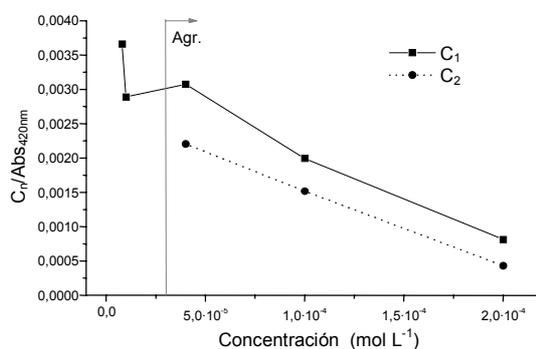
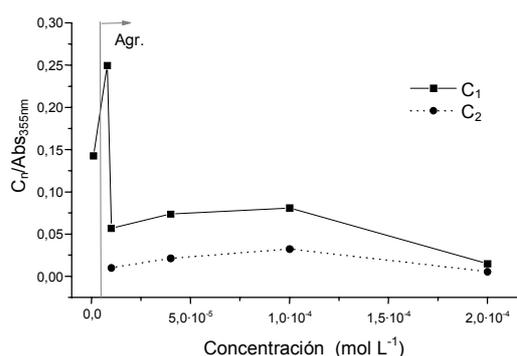


Figura 4.13. Absorbancia normalizada (Abs_{420nm}) a tiempo cero de los estados excitados de las disoluciones de MgClO.

En la ZnFTS₄ la desactivación de la especie excitada en las disoluciones saturadas con N₂ sigue una desactivación monoexponencial para las disoluciones diluidas y biexponencial a partir de la concentración en que existen agregados en concentración apreciable (Tabla 4.7 y Figura 4.14) y una disminución del rendimiento con la concentración cuando la presencia de agregados es significativa.

Tabla 4.7. Constantes de velocidad de desactivación del transitorio de ZnFTS₄ en disoluciones saturadas con N₂ ($\lambda_{\text{máx}}=480$ nm).

Concentración (mol L ⁻¹)	Nitrógeno			
	C ₁	k ₁ (s ⁻¹)	C ₂	k ₂ (s ⁻¹)
1,0·10 ⁻⁷	--	--	--	--
3,2·10 ⁻⁷	--	--	--	--
1,0·10 ⁻⁶	--	--	--	--
1,6·10 ⁻⁶	1,59·10 ⁻³	3,7·10 ⁴ ± 3,6·10 ²	--	--
8,0·10 ⁻⁶	4,45·10 ⁻³	6,1·10 ⁴ ± 1,5·10 ²	--	--
1,0·10 ⁻⁵	4,73·10 ⁻³	2,2·10 ⁴ ± 5,8·10 ²	8,40·10 ⁻⁴	2,2·10 ³ ± 2,3·10 ¹
4,0·10 ⁻⁵	7,43·10 ⁻³	5,0·10 ⁴ ± 4,3·10 ²	2,15·10 ⁻³	1,9·10 ³ ± 7,1·10 ¹
1,0·10 ⁻⁴	3,23·10 ⁻²	2,8·10 ⁴ ± 1,1·10 ²	1,29·10 ⁻²	2,6·10 ³ ± 1,0·10 ¹
2,0·10 ⁻⁴	1,43·10 ⁻²	1,9·10 ⁴ ± 5,3·10 ²	5,36·10 ⁻³	7,7·10 ³ ± 5,1·10 ¹
1,0·10 ⁻³	--	--	--	--

**Figura 4.14.** Absorbancia normalizada ($Abs_{355\text{nm}}$) a tiempo cero de los estados excitados de las disoluciones de ZnFTS₄.

En el caso de la CuFTS₄ no se pudieron registrar las curvas de desactivación de su estado excitado en las disoluciones en aire y saturadas de N₂ y O₂ en el rango de concentraciones utilizado (de 1,0·10⁻⁷ M a 1,0·10⁻³ M).

Las sustancias anteriores también fueron estudiadas en series similares de experimentos pero en condiciones de saturación de O₂ con O₂ puro y con aire. En general los espectros de absorción a tiempo cero de los transitorios tienen la misma forma que los obtenidos para las disoluciones saturadas de N₂, la diferencia sólo fue en

la intensidad de la absorción que es ligeramente menor en presencia de O₂ (Ver figura 4.3 en el caso de DPPS₃).

En la tabla 4.8 se reportan los valores de las constantes obtenidas en estas condiciones para las curvas de desactivación de la especie excitada de DPPS₃. El análisis indica que en las disoluciones saturadas con O₂ y aire, la desactivación de la especie excitada sigue siempre un decrecimiento monoexponencial. Los valores de la constante de este decrecimiento son de un orden de magnitud más rápidos que en ausencia de oxígeno. Tal como era de esperar, se debe al efecto de desactivación por oxígeno triplete del estado transitorio triplete de la porfirina, lo cual viene corroborado por la formación de oxígeno singlete tal como se discute más adelante.

Tabla 4.8. Constantes de velocidad de desactivación del transitorio de DPPS₃ en disoluciones saturadas con aire y O₂ ($\lambda_{\text{máx}}=440$ nm).

Concentración (mol L ⁻¹)	Aire, [O ₂]= 0,27·10 ⁻³ mol L ⁻¹		Oxígeno, [O ₂]= 1,27·10 ⁻³ mol L ⁻¹	
	C	k (s ⁻¹)	C	k (s ⁻¹)
1,0·10 ⁻⁷	--	--	--	--
3,2·10 ⁻⁷	--	--	--	--
1,0·10 ⁻⁶	1,87·10 ⁻³	4,1·10 ⁵ ± 4,6·10 ³	2,65·10 ⁻³	2,2·10 ⁶ ± 4,5·10 ⁴
1,6·10 ⁻⁶	6,20·10 ⁻³	4,2·10 ⁵ ± 0,8·10 ³	1,62·10 ⁻³	2,2·10 ⁶ ± 2,1·10 ⁴
8,0·10 ⁻⁶	1,37·10 ⁻²	5,5·10 ⁵ ± 1,1·10 ³	1,50·10 ⁻²	2,2·10 ⁶ ± 0,5·10 ⁴
1,0·10 ⁻⁵	2,06·10 ⁻²	5,2·10 ⁵ ± 0,6·10 ³	1,87·10 ⁻²	2,3·10 ⁶ ± 0,6·10 ⁴
4,0·10 ⁻⁵	6,65·10 ⁻²	4,6·10 ⁵ ± 0,2·10 ³	6,48·10 ⁻²	2,4·10 ⁶ ± 0,3·10 ⁴
1,0·10 ⁻⁴	5,97·10 ⁻²	5,4·10 ⁵ ± 0,3·10 ³	6,09·10 ⁻²	2,4·10 ⁶ ± 0,2·10 ⁴
2,0·10 ⁻⁴	3,37·10 ⁻²	4,6·10 ⁵ ± 0,5·10 ³	3,27·10 ⁻²	2,2·10 ⁶ ± 1,4·10 ⁴
1,0·10 ⁻³	--	--	--	--

La aplicación de la ecuación de Stern-Volmer ($k_{\text{obs}} = k_0 + k_q[\text{O}_2]$) con las constantes de desactivación obtenidas para este transitorio de DPPS₃ da un valor para la constante de desactivación (k_q) de esta especie por oxígeno de $1,79 \cdot 10^9 \pm 3,6 \cdot 10^7$ L mol⁻¹s⁻¹, con un tiempo de vida de 703 μs en N₂, 2 μs en aire y 0,44 μs en O₂.

Para BrDPPS₃ se obtuvieron resultados parecidos. Los experimentos realizados con las disoluciones en presencia de aire y oxígeno muestran una desactivación más rápida que en las disoluciones saturadas con nitrógeno y se pueden ajustar siempre a un proceso monoexponencial (Tabla 4.9). Esto está de acuerdo con un proceso de desactivación basado en la formación de oxígeno singlete. La ecuación de Stern-Volmer obtenida con las constantes de desactivación del transitorio de BrDPPS₃ da un valor de $1,87 \cdot 10^9 \pm 9,7 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la constante de desactivación de esta especie por oxígeno, con un tiempo de vida de 29 μs en N₂, 1,5 μs en aire y de 0,40 μs en O₂.

Tabla 4.9. Constantes de velocidad de desactivación del transitorio de BrDPPS₃ en disoluciones saturadas con aire y O₂ ($\lambda_{\text{máx}}=450 \text{ nm}$).

Concentración (mol L ⁻¹)	Aire, [O ₂]= 0,27·10 ⁻³ mol L ⁻¹		Oxígeno, [O ₂]= 1,27·10 ⁻³ mol L ⁻¹	
	C	k (s ⁻¹)	C	k (s ⁻¹)
1,0·10 ⁻⁷	--	--	--	--
3,2·10 ⁻⁷	--	--	--	--
1,0·10 ⁻⁷	--	--	--	--
1,6·10 ⁻⁷	--	--	--	--
8,0·10 ⁻⁶	1,90·10 ⁻³	6,6·10 ⁵ ± 0,3·10 ³	1,40·10 ⁻³	2,6·10 ⁶ ± 0,2·10 ⁴
1,0·10 ⁻⁵	2,75·10 ⁻²	6,7·10 ⁵ ± 0,2·10 ³	2,41·10 ⁻²	2,5·10 ⁶ ± 0,2·10 ⁴
4,0·10 ⁻⁵	9,31·10 ⁻²	7,0·10 ⁵ ± 0,2·10 ³	7,14·10 ⁻²	2,4·10 ⁶ ± 0,4·10 ⁴
1,0·10 ⁻⁴	1,11·10 ⁻²	6,5·10 ⁵ ± 1,4·10 ³	9,01·10 ⁻³	2,4·10 ⁶ ± 0,1·10 ⁴
2,0·10 ⁻⁴	--	--	--	--
1,0·10 ⁻³	--	--	--	--

Los tiempos de vida del proceso de desactivación monoexponencial en presencia de oxígeno son muy similares para DPPS₃ y BrDPPS₃. Para TPPS₄ la cinética de desactivación de la especie excitada también sigue una monoexponencial (Tabla 4.10) y los valores de las constantes de desactivación obtenidas del análisis de las curvas de desactivación de la serie de disoluciones de TPPS₄ en aire son muy similares al de las porfirinas mencionadas anteriormente, y son de 10 a 100 veces más grandes que en presencia de N₂.

Tabla 4.10. Constantes de velocidad de desactivación del transitorio de TPPS₄ en disoluciones saturadas con aire ($\lambda_{\text{máx}}=450$ nm).

Concentración (mol L ⁻¹)	Aire, [O ₂]= 0,27·10 ⁻³ mol L ⁻¹	
	C	k (s ⁻¹)
1,0·10 ⁻⁷	--	--
3,2·10 ⁻⁷	2,36·10 ⁻³	5,6·10 ⁵ ± 2,5·10 ⁴
1,0·10 ⁻⁶	5,31·10 ⁻³	3,7·10 ⁵ ± 2,3·10 ⁴
1,6·10 ⁻⁶	1,29·10 ⁻²	4,5·10 ⁵ ± 1,5·10 ³
8,0·10 ⁻⁶	6,96·10 ⁻²	5,6·10 ⁵ ± 4,8·10 ²
1,0·10 ⁻⁵	8,32·10 ⁻²	4,4·10 ⁵ ± 1,7·10 ³
4,0·10 ⁻⁵	1,70·10 ⁻²	5,3·10 ⁵ ± 1,2·10 ⁴
1,0·10 ⁻⁴	--	--
2,0·10 ⁻⁴	--	--
1,0·10 ⁻³	--	--

Para la TPPS₄ existen datos previos¹¹⁵. Los valores reportados para la constante de desactivación son de 1,9·10⁹ L mol⁻¹s⁻¹ y un tiempo de vida en disoluciones acuosas saturadas con argón de 400-420 μs. En nuestro caso obtuvimos para el transitorio de TPPS₄ un valor de 1,78·10⁹ ± 8,9·10⁷ L mol⁻¹s⁻¹ para la constante de desactivación y tiempos de vida de 467 μs en N₂ y de 2 μs en aire.

Las constantes de velocidad de desactivación obtenidas para ZnBrDPPS₃ se encuentran en la tabla 4.11. Al igual que en los otros casos la cinética de desactivación sigue una monoexponencial. De la ecuación de Stern-Volmer se obtiene el valor de 1,43·10⁹ ± 5,5·10⁷ L mol⁻¹s⁻¹ para la constante de desactivación de ZnBrDPPS₃ por oxígeno y tiempos de vida de 140 μs en N₂, 2 μs en aire y de 0,57 μs en O₂.

En el caso de la ZnTPPS₄ las curvas de desactivación de todas las disoluciones también siguen una monoexponencial (Tabla 4.12). Los valores obtenidos por medio de la ecuación de Stern-Volmer con las constantes obtenidas para la desactivación del transitorio de ZnTPPS₄ son de 1,18·10⁹ ± 5,4·10⁷ L mol⁻¹s⁻¹ para la constante de

desactivación de esta especie por oxígeno, con un tiempo de vida de 4109 μs en N_2 , 3 μs en aire y 0,66 μs en O_2 . El tiempo de vida previamente reportado^{115,116} para este compuesto es de 1500 μs en H_2O en ausencia de O_2 .

Tabla 4.11. Constantes de velocidad de desactivación del transitorio de ZnBrDPPS_3 en disoluciones saturadas con aire y O_2 ($\lambda_{\text{máx}}=480$ nm).

Concentración (mol L ⁻¹)	Aire, $[\text{O}_2]= 0,27 \cdot 10^{-3}$ mol L ⁻¹		Oxígeno, $[\text{O}_2]= 1,27 \cdot 10^{-3}$ mol L ⁻¹	
	C	k (s ⁻¹)	C	k (s ⁻¹)
$1,0 \cdot 10^{-7}$	--	--	--	--
$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^5 \pm 1,3 \cdot 10^4$	--	--
$1,0 \cdot 10^{-6}$	$4,96 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^5 \pm 4,5 \cdot 10^3$	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^6 \pm 4,3 \cdot 10^4$
$1,6 \cdot 10^{-6}$	$5,21 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^5 \pm 3,3 \cdot 10^3$	$4,49 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^6 \pm 3,0 \cdot 10^4$
$8,0 \cdot 10^{-6}$	$3,21 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^5 \pm 4,4 \cdot 10^2$	$2,08 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^6 \pm 4,8 \cdot 10^3$
$1,0 \cdot 10^{-5}$	$6,65 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^5 \pm 2,9 \cdot 10^2$	$6,48 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^6 \pm 1,4 \cdot 10^4$
$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^5 \pm 3,1 \cdot 10^2$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^6 \pm 4,0 \cdot 10^3$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	--	--	--	--
$2,0 \cdot 10^{-4}$	--	--	--	--
$1,0 \cdot 10^{-3}$	--	--	--	--

Tabla 4.12. Constantes de velocidad de desactivación del transitorio de ZnTPPS_4 en disoluciones saturadas con aire y O_2 ($\lambda_{\text{máx}}=460$ nm).

Concentración (mol L ⁻¹)	Aire, $[\text{O}_2]= 0,27 \cdot 10^{-3}$ mol L ⁻¹		Oxígeno, $[\text{O}_2]= 1,27 \cdot 10^{-3}$ mol L ⁻¹	
	C	k (s ⁻¹)	C	k (s ⁻¹)
$1,0 \cdot 10^{-7}$	--	--	--	--
$3,2 \cdot 10^{-7}$	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^5 \pm 8,6 \cdot 10^3$	$4,89 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^6 \pm 3,0 \cdot 10^4$
$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^5 \pm 1,6 \cdot 10^3$	$7,04 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^6 \pm 1,5 \cdot 10^4$
$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,07 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^5 \pm 7,8 \cdot 10^2$	$2,38 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^6 \pm 7,3 \cdot 10^3$
$8,0 \cdot 10^{-6}$	$5,26 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^5 \pm 3,8 \cdot 10^2$	$3,85 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^6 \pm 6,4 \cdot 10^3$
$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,24 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^5 \pm 1,6 \cdot 10^2$	$1,13 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^6 \pm 1,5 \cdot 10^3$
$4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,99 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^5 \pm 1,8 \cdot 10^2$	$2,08 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^6 \pm 9,6 \cdot 10^2$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	--	--	--	--
$2,0 \cdot 10^{-4}$	--	--	--	--
$1,0 \cdot 10^{-3}$	--	--	--	--

Para MgClO los valores obtenidos del análisis de las curvas de desactivación se reportan en la tabla 4.13. De nueva cuenta la desactivación de las especies excitadas sigue un decrecimiento monoexponencial. Para la desactivación del transitorio de MgClO se obtiene un valor de $1,83 \cdot 10^9 \pm 1,1 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la constante de desactivación de esta especie por oxígeno, con un tiempo de vida de 485 μs en N_2 , de 2 μs en aire y de 0,42 μs en O_2 . Estos valores son del mismo orden a los determinados para los compuestos anteriores.

Como en los casos de las porfirinas, en la ZnFTS₄ la desactivación de la especie excitada en las disoluciones saturadas con O_2 y aire siguen una monoexponencial (Tabla 4.14). El valor obtenido para la constante de desactivación de la especie excitada por O_2 es de $1,04 \cdot 10^9 \pm 2,6 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y con un tiempo de vida de 28 μs en N_2 , 3 μs en aire y de 0,74 μs en O_2 .

Tabla 4.13. Constantes de velocidad de desactivación del transitorio de MgClO en disoluciones saturadas con aire y O_2 ($\lambda_{\text{máx}}=460 \text{ nm}$).

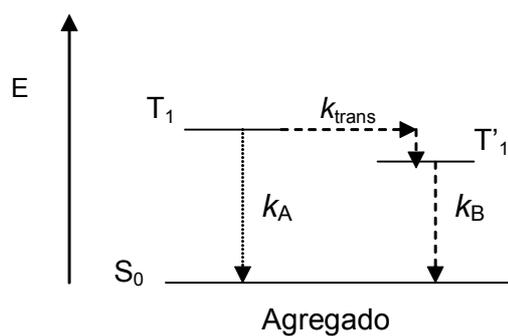
Concentración (mol L ⁻¹)	Aire, $[\text{O}_2]= 0,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$		Oxígeno, $[\text{O}_2]= 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	
	C	k (s ⁻¹)	C	k (s ⁻¹)
$1,0 \cdot 10^{-7}$	--	--	--	--
$3,2 \cdot 10^{-7}$	--	--	--	--
$1,0 \cdot 10^{-6}$	--	--	--	--
$1,6 \cdot 10^{-6}$	--	--	--	--
$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^5 \pm 1,1 \cdot 10^5$	--	--
$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,99 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^5 \pm 4,1 \cdot 10^3$	--	--
$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,79 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^5 \pm 1,6 \cdot 10^3$	$2,71 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^6 \pm 2,6 \cdot 10^4$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,95 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^5 \pm 6,7 \cdot 10^2$	$6,83 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^6 \pm 7,6 \cdot 10^3$
$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^5 \pm 7,2 \cdot 10^2$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^6 \pm 1,7 \cdot 10^4$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	--	--	--	--

Tabla 4.14. Constantes de velocidad de desactivación del transitorio de ZnFTS₄ en disoluciones saturadas con aire y O₂ ($\lambda_{\text{máx}}=480$ nm).

Concentración (mol L ⁻¹)	Aire, [O ₂]= 0,27·10 ⁻³ mol L ⁻¹		Oxígeno, [O ₂]= 1,27·10 ⁻³ mol L ⁻¹	
	C	k (s ⁻¹)	C	k (s ⁻¹)
1,0·10 ⁻⁷	--	--	--	--
3,2·10 ⁻⁷	--	--	--	--
1,0·10 ⁻⁶	--	--	--	--
1,6·10 ⁻⁶	--	--	--	--
8,0·10 ⁻⁶	2,80·10 ⁻³	3,7·10 ⁵ ± 9,1·10 ³	2,40·10 ⁻³	1,7·10 ⁶ ± 9,9·10 ³
1,0·10 ⁻⁵	3,68·10 ⁻³	3,5·10 ⁵ ± 4,0·10 ³	3,43·10 ⁻³	1,6·10 ⁶ ± 4,0·10 ³
4,0·10 ⁻⁵	8,46·10 ⁻³	3,8·10 ⁵ ± 4,3·10 ³	6,96·10 ⁻³	1,6·10 ⁶ ± 4,3·10 ³
1,0·10 ⁻⁴	1,39·10 ⁻²	2,9·10 ⁵ ± 7,2·10 ³	1,24·10 ⁻²	9,1·10 ⁵ ± 2,9·10 ³
2,0·10 ⁻⁴	1,04·10 ⁻²	2,6·10 ⁵ ± 6,7·10 ³	1,20·10 ⁻³	9,9·10 ⁵ ± 2,6·10 ³
1,0·10 ⁻³	--	--	--	--

4.3.1.1. Resumen general de los resultados sobre la absorción de fotólisis de destello.

Estos resultados indican que en los compuestos estudiados, excepto para ZnTPPS₄, la agregación origina dos estados triplete no degenerados que se encuentran comunicados por conversión interna. En publicaciones recientes¹¹³, se ha encontrado que en porfirinas 5,15-*meso*-sustituidas también se detectan dos estados triplete no degenerados. Como se ha dicho, la agregación de tipo H favorece la desactivación del S₂ hacia T₁ en lugar de S₁. Además, la agregación podría conducir a la rotura de la degeneración en los estados triplete en el plano xy (Ver esquema 3.1). En el caso de las sustancias ensayadas probablemente vendría ayudado por la asimétrica distribución de los sustituyentes sulfonados. La agregación estabilizaría a uno de los estados triplete originando la detección de una nueva constante (Esquema 4.4).



Esquema 4.4. Modelo cinético para la desactivación de los estados triplete.

Este efecto de la agregación de las porfirinas estudiadas se detecta en aquellas que forman agregados tipo H y en los agregados de apilamiento de la TPPS₄ pero no en los de ZnTPPS₄. Probablemente es significativo que para la TPPS₄ la agregación resulta en un valor para la constante de desactivación algo más grande que la del monómero. Con respecto al efecto de desactivación del O₂ de estos estados triplete transitorios, los valores de la constante de desactivación son muy parecidos para todos los compuestos estudiados.

4.3.2. Rendimiento cuántico de oxígeno singlete (Φ_{Δ}).

El método utilizado^{109a} para el cálculo del rendimiento cuántico de $O_2(^1\Delta_g)$ se basa en la relación que existe entre Φ_{Δ} y la intensidad de fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ a tiempo cero $S(0)$:

$$S(0) = \frac{k}{n_r^2} k_R \Phi_{\Delta} \frac{E_1(1-10^{-A})}{LhV\nu}$$

- donde
- K : Constante de proporcionalidad (incluye factores geométricos y electrónicos).
 - n_r : Índice de refracción del disolvente.
 - k_R : Constante de velocidad de desactivación radiante.
 - Φ_{Δ} : Rendimiento cuántico para la producción de oxígeno singlete.
 - E_1 : Energía del láser.
 - A : Absorbancia del sensibilizador a la longitud de onda de excitación.
 - L : Constante de Avogadro.
 - ν : Frecuencia del láser.
 - V : Volumen irradiado.

La intensidad de la señal se mide en función de la energía del láser E_1 y del factor de absorción de la muestra $1-10^{-A}$. La intensidad de la señal a $t=0$, $S(0)$, se determina por extrapolación usando un ajuste cinético de la desaparición de la señal de fosforescencia del $O_2(^1\Delta_g)$. Los valores de energía y absorción normalizados tanto de la muestra como de la referencia son comparados bajo las mismas condiciones experimentales.

De este modo, la relación de los valores de $S(0)$ para dos sensibilizadores en el mismo disolvente, excitados bajo las mismas condiciones geométricas, a la misma longitud de onda, con la misma energía del láser, y teniendo la misma absorbancia daría sus valores relativos de Φ_{Δ} . En la práctica se mide la intensidad de la señal en función de la energía del láser y la absorbancia a la longitud de onda de excitación del

láser para la muestra y para un patrón de referencia, esto permite determinar Φ_{Δ} a partir del análisis de las relaciones entre ellas según la ecuación siguiente^{109a}:

$$\Phi_{\Delta, Muestra} = \Phi_{\Delta, Ref} \frac{\partial S(0)/\partial E_{1, Muestra}}{\partial S(0)/\partial E_{1, Ref}}$$

En nuestro caso se usaron como referencia las señales del transitorio de oxígeno singlete, medido por su luminiscencia a 1270 nm, para una serie de disoluciones en D₂O de perinaftenona (Pn) de concentraciones comprendidas entre $4,5 \cdot 10^{-7}$ M y $1,2 \cdot 10^{-4}$ M a diferentes valores de energía. El valor de la intensidad de la señal a tiempo cero, $S(0)$, se obtuvo por extrapolación de la desaparición de la señal de fosforescencia [$E_{emis} = C \cdot \exp(-k_{obs}t)$]. En los casos en que las muestras se excitaron con pulsos de 420 nm la desaparición correspondió a una monoexponencial con una constante de desactivación de $1,48 \cdot 10^4 \pm 7,1 \cdot 10^2$ s⁻¹ (Figura 4.15), y en los casos en que las muestras se excitaron con pulsos de 355 nm el valor de la constante fue de $1,53 \cdot 10^4 \pm 1,0 \cdot 10^3$ s⁻¹. Estos valores coinciden con el de $1,5 \cdot 10^4$ s⁻¹ descrito previamente¹¹¹ para la perinaftenona. En estas condiciones el rendimiento cuántico (Φ_{Δ}) previamente descrito¹¹⁰ para este compuesto es de 0,95.

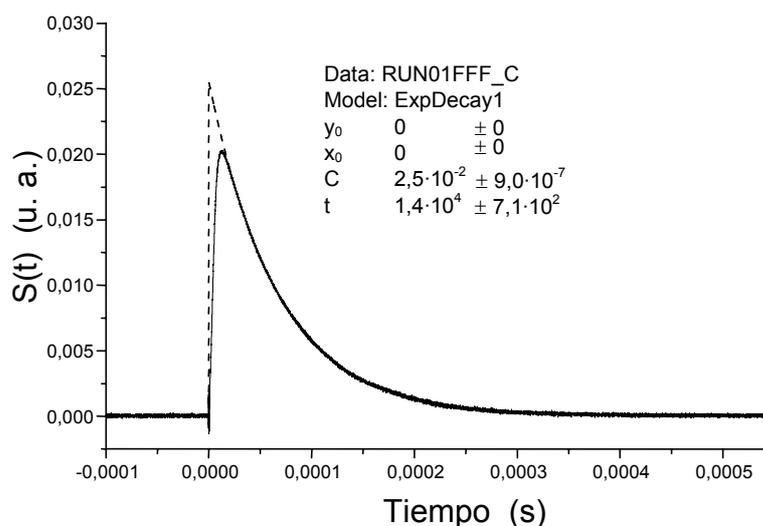


Figura 4.15. Curva típica de crecimiento y disminución de la fosforescencia $O_2(^1\Delta_g)$ obtenida para una disolución de perinaftenona $3,5 \cdot 10^{-5}$ M saturada con aire y excitada con el láser a 420 nm: — señal experimental, --- ajuste monoexponencial.

Con los valores de $S(0)$ obtenidos para cada una de las disoluciones se construyó un gráfico de este valor en función de la energía del láser aplicada (Figura 4.16) y se calculó el valor de la pendiente para cada una de las rectas obtenidas. El mismo tipo de experimento y medidas se realizó con disoluciones de porfirinoides (DPPS₃, BrDPPS₃, TPPS₄, ZnBrDPPS₃, ZnTPPS₄ y MgCl_o) (Figura 4.17) y al igual que en los experimentos de absorción del transitorio, en estos experimentos las muestras se excitaron con el pulso del láser a 420 nm. En el caso de las ftalocianinas (ZnFTS₄ y CuFTS₄) se utilizó el pulso del láser a 355 nm (Figura 4.18).

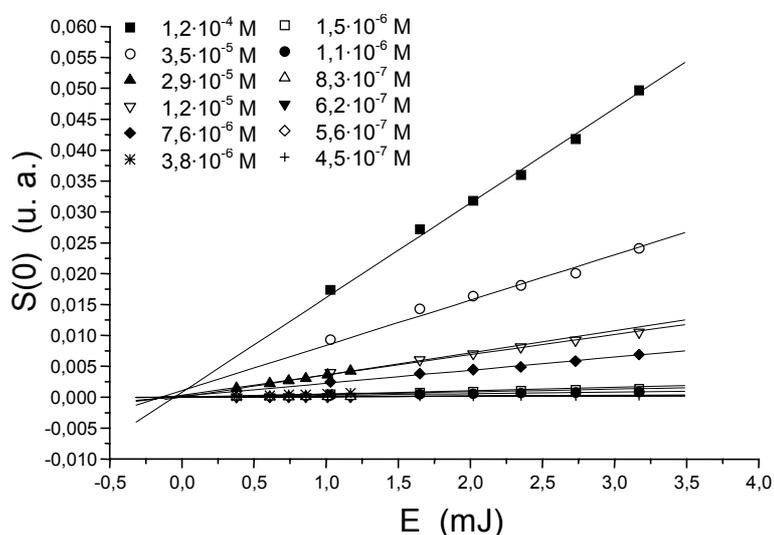


Figura 4.16. Dependencia de la energía del láser de la intensidad a $t=0$ de la señal de fosforescencia $O_2(^1\Delta_g)$ sensibilizada por la perinaftena (Pn) en D_2O ($\lambda_{exc}=420$ nm).

Las figuras 4.17 y 4.18 muestran los resultados obtenidos. Se observa que en la todas las sustancias analizadas entre las concentraciones $1,0 \cdot 10^{-3}$ M a $1,0 \cdot 10^{-4}$ M los valores de $S(0)$ decaen probablemente como consecuencia de fenómenos de autoabsorción de la muestra. Por ello las mediciones a estas concentraciones no pueden ser usadas en la discusión de los resultados y no están representadas en la figura 4.19.

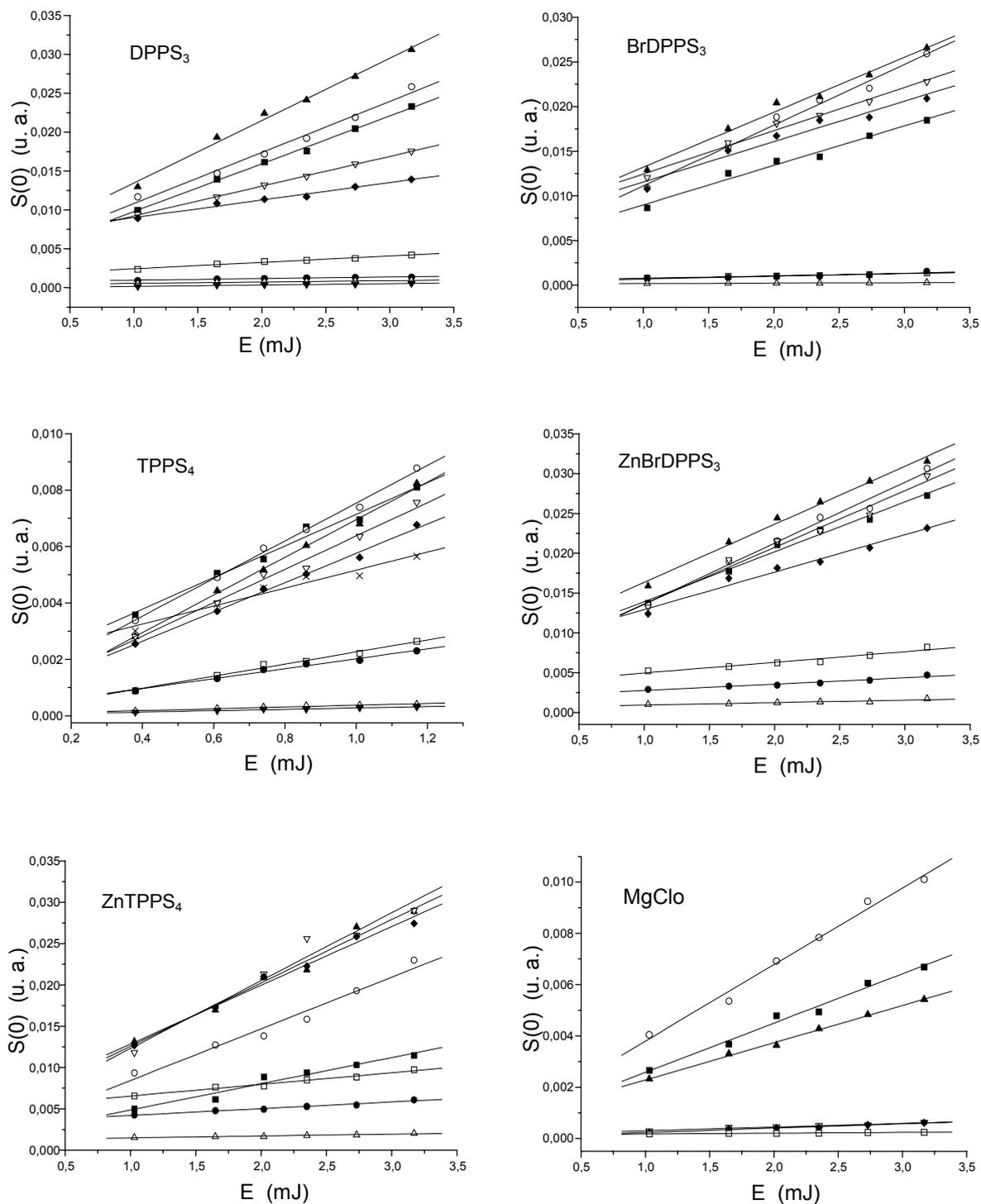


Figura 4.17. Dependencia de la energía del láser de la intensidad a $t=0$ de la señal de fosforescencia $O_2(^1\Delta_g)$ en D_2O sensibilizada por disoluciones de porfirinas: \times $1,0 \cdot 10^{-3}$ M; \blacksquare $2,0 \cdot 10^{-4}$ M; \circ $1,0 \cdot 10^{-4}$ M; \blacktriangle $4,0 \cdot 10^{-5}$ M; ∇ $1,0 \cdot 10^{-5}$ M; \blacklozenge $8,0 \cdot 10^{-6}$ M; \square $1,6 \cdot 10^{-6}$ M; \bullet $1,0 \cdot 10^{-6}$ M; \triangle $3,2 \cdot 10^{-7}$ M; \blacktriangledown $1,0 \cdot 10^{-7}$ M.

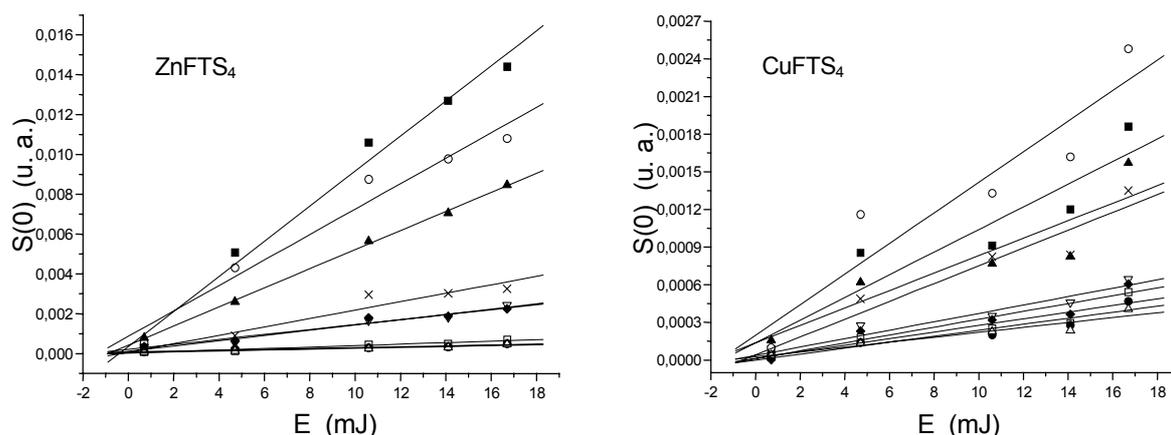


Figura 4.18. Dependencia de la energía del láser de la intensidad a $t=0$ de la señal de fosforescencia $O_2(^1\Delta_g)$ en D_2O sensibilizada por disoluciones de ftalocianinas: \times $1,0 \cdot 10^{-3}$ M; \blacksquare $2,0 \cdot 10^{-4}$ M; \circ $1,0 \cdot 10^{-4}$ M; \blacktriangle $4,0 \cdot 10^{-5}$ M; ∇ $1,0 \cdot 10^{-5}$ M; \blacklozenge $8,0 \cdot 10^{-6}$ M; \square $1,6 \cdot 10^{-6}$ M; \bullet $1,0 \cdot 10^{-6}$ M; \triangle $3,2 \cdot 10^{-7}$ M.

La perinaftenona, las ftalocianinas, la TPPS₄ y la MgCl_o presentan pendientes que tal como es de esperar por extrapolación interseccionan a valores de cero. El resto de las porfirinas presenta intersecciones extrapolables a valores negativos de energía, lo cual indica un comportamiento no lineal a energías bajas.

Como se comentó anteriormente, los valores de Φ_{Δ} se pueden obtener midiendo la intensidad de la señal $S(0)$ en función de la energía a absorbancia (A) constante y en condiciones de respuesta lineal $S(0)/\text{energía}$. De la repetición de estos experimentos con diferentes disoluciones se calcularon los valores de las pendientes de los gráficos obtenidos $\partial S(0)/\partial E_1$. Estos valores permitieron hacer los gráficos de la pendiente en función de $1 \cdot 10^{-A}$. En la figura 4.19 se representan los gráficos de la tendencia de $\partial S(0)/\partial E_1$ en función de $1 \cdot 10^{-A}$ para cada una de las muestras de trabajo.

Para ZnFTS₄, CuFTS₄, MgCl_o y DPPS₃ el comportamiento es lineal en todo el margen de concentración en donde no se detectan fenómenos de autoabsorción. No obstante ZnTPPS₄, ZnBrDPPS₄ y TPPS₄ presentan a concentraciones elevadas ($>1,0 \cdot 10^{-4}$ M) una pérdida de la linealidad que sorprendentemente indica un aumento de Φ_{Δ} .

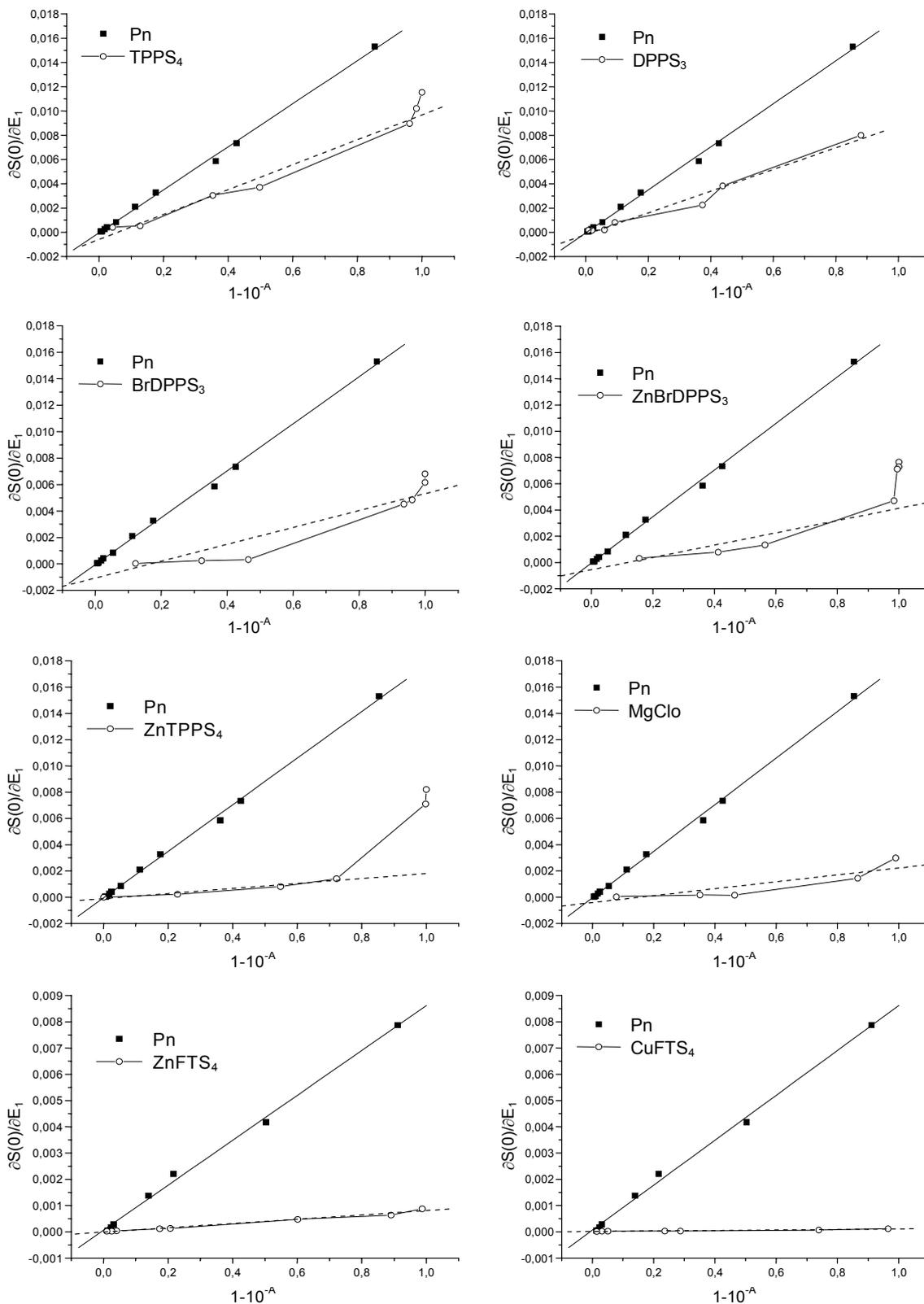


Figura 4.19. Tendencia de $\partial S(0)/\partial E_1$ en función de $1-10^{-a}$ (■ perinafteno, ○ muestra).

Con los resultados obtenidos del análisis de estos gráficos se calcularon los rendimientos cuánticos para la producción de oxígeno singlete de las muestras de trabajo (Tabla 4.15).

Tabla 4.15. Rendimientos cuánticos, Φ_{Δ} , para la producción de $O_2(^1\Delta_g)$ y constantes de desactivación, k (s^{-1}), tomando como referencia el Φ_{Δ} de la perinaftena (Pn)¹¹⁰.

Sustancia	Pn	TPPS ₄	DPPS ₃	BrDPPS ₃	ZnBrDPPS ₃	ZnTPPS ₄	MgClo	ZnFTS ₄	CuFTS ₄
Φ_{Δ}	0,95	0,55	0,47	0,34	0,25	0,10	0,14	0,09	0,01
k (s^{-1})	$1,48 \cdot 10^4$ $\pm 7,10 \cdot 10^2$	$1,77 \cdot 10^4$ $\pm 5,33 \cdot 10^3$	$1,60 \cdot 10^4$ $\pm 9,02 \cdot 10^2$	$1,54 \cdot 10^4$ $\pm 1,20 \cdot 10^3$	$2,01 \cdot 10^4$ $\pm 7,15 \cdot 10^3$	$3,32 \cdot 10^4$ $\pm 8,34 \cdot 10^3$	$2,11 \cdot 10^4$ $\pm 9,53 \cdot 10^3$	$2,44 \cdot 10^4$ $\pm 8,99 \cdot 10^3$	$1,49 \cdot 10^4$ $\pm 1,02 \cdot 10^3$
$\Phi_{\Delta}^{98,111,117}$ Reportado	0,95	0,42 - 0,66	--	--	--	0,74	--	0,20	0,00

En la literatura se han reportado valores que van desde $1,5 \cdot 10^4 s^{-1}$ hasta $2,3 \cdot 10^4 s^{-1}$ para la constante de desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ en presencia de TPPS₄ y de Φ_{Δ} valores que van desde 0,42 hasta 0,66. El valor Φ_{Δ} obtenido para ZnTPPS₄ y ZnFTS₄ no concuerdan con el reportado, sin embargo podemos pensar que esto sea debido a que el método utilizado no es el mismo. En la actualidad se están evaluando los métodos experimentales para la determinación del rendimiento cuántico de $O_2(^1\Delta_g)$ ^{98,109,118} y el más usado en general es la fotosensibilización, debido a que este es un proceso que se realiza en los sistemas naturales fotoactivos.

En conclusión, los resultados indican que la agregación de las porfirinas estudiadas no se traduce en una disminución de los rendimientos cuánticos de producción de $O_2(^1\Delta_g)$ cuando la porfirina es excitada con una longitud de onda correspondiente a la de su banda Soret. En algunas de las porfirinas la extensión de la agregación, a elevadas concentraciones, conduce a un aumento del rendimiento cuántico. Estos resultados concuerdan con los resultados del estudio de los transitorios triplete de estas porfirinas.

4.4. Conclusiones.

La desactivación de los estados transitorios estudiados en disoluciones diluidas, en ausencia de oxígeno y en D₂O, sigue una única vía hacia el estado fundamental, mientras que en disoluciones concentradas hay dos especies transitorias que evolucionan según el modelo $S_0 \leftarrow T_1^* \rightarrow T_1'^* \rightarrow S_0$. Esto ha sido detectado para todos los compuestos estudiados excepto para la ZnTPPS₄.

De los compuestos estudiados, la TPPS₄ y la ZnTPPS₄ son los que dan mayor formación de estados triplete. En la mayoría de los casos estudiados, el aumento de la concentración en disoluciones genera una disminución del rendimiento cuántico de la especie transitoria. A partir de concentraciones en las cuales hay presencia de agregados el rendimiento cuántico de la especie transitoria aumenta. En los casos de TPPS₄ y la ZnTPPS₄ el aumento de la concentración siempre resulta en un aumento en la formación del transitorio.

En presencia de O₂ los estados transitorios de disoluciones diluidas y concentradas de los porfirinoides estudiados siguen una desactivación monoexponencial.

De los porfirinoides estudiados los que dan mejores rendimientos cuánticos de producción de oxígeno singlete son las porfirinas base libre (TPPS₄ > DPSS₃ > BrDPSS₃ > ZnDPSS₃ > MgClO > ZnTPPS₄ > ZnFTS₄ > CuFTS₄). En el caso de TPPS₄, BrDPSS₃, ZnBrDPSS₃ y ZnTPPS₄, el rendimiento cuántico de O₂(¹Δ_g) aumenta para disoluciones concentradas ($\approx 1,0 \cdot 10^{-4}$ M).

Parte experimental.

1. Disolventes y reactivos.

Todos los reactivos comerciales (Acros, Scharlau, Panreac, Merck, Aldrich, Jescuder), salvo el pirrol y el benzaldehído, se utilizaron sin ninguna purificación adicional. Los disolventes y estos reactivos se secaron y destilaron antes de usarse siguiendo el procedimiento reportado en la literatura¹¹⁹. En los experimentos de RMN como disolventes se usaron DMSO-*d*₆ (Euriso-top, 99,96% D), DMF-*d*₇ (SDS, 99,50% D), CD₃OD (SDS, 99,50% D), CDCl₃ (SDS, 99,80% D). Los reactivos utilizados para la preparación de los diferentes tampones fueron de calidad analítica.

Como soportes para las cromatografías en columna se han utilizado silica gel (60 A CC, 40-60 microns, 230-240 mesh, SDS), silica gel Polygoprep 100-50 C-18 (50-100 μm, Macherey-Nagel). El soporte cromatográfico utilizado para la columna de separación de sales ha sido de CHP2OP (75-150 μm Mitsubishi Kasei Corporation). Para HPLC se utilizó una columna analítica de fase reversa C18 B6Y99 Nucleosil 120-5C18 de 250 mm x 4 mm (Scharlau) equipada con una precolumna analítica Resolve C18 (Waters). El soporte utilizado en la columna de intercambio catiónico fue una resina Dowex (50 x 8-400, Aldrich).

2. Equipos.

Los espectros de UV/Vis fueron realizados en un espectrofotómetro Cary-Varian 5E de doble haz controlado por una computadora equipada con el programa Scan Varian (1.0). Las cubetas utilizadas fueron de cuarzo Suprasil (QS) y de diferentes pasos de luz (1, 0,5, 0,1 y 0,01 cm). Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

Los espectros de FT-IR se realizaron en un espectrofotómetro Nicolet 510 FT-IR controlado a través de una computadora equipada con el programa Nicolet Mac.

Los espectros de fluorescencia se realizaron en un espectrofluorímetro SLM-Aminco Bowman de un solo canal y geometría en L controlado a través de una computadora equipada con el programa AB2 para OS/2. Las cubetas utilizadas fueron de cuarzo Suprasil (QS) de base cuadrada, excepto para el caso de disoluciones muy absorbentes en las cuales se utilizaron cubetas de base triangular.

Los espectros de masas de las porfirinas sulfonadas se realizaron en un espectrómetro VG-QUATTRO Fisons Instruments, mediante la técnica de electrospray negativo.

Las medidas de pH de las disoluciones de porfirina se realizaron a temperatura ambiente en un instrumento CRISON Micro pH 2000 equipado con un electrodo de vidrio (Crison No. 52-04). El aparato se calibró antes de hacer las medidas utilizando dos disoluciones tampón de pH=4 y pH=7 de la casa Metrohm.

La cromatografía líquida a alta resolución (HPLC) se realizó en un equipo Shimadzu equipado con un detector UV/Vis (SPD-6AV), dos bombas LC-10 AS y un programador Shimadzu Class VP.

Los cálculos de mecánica molecular se realizaron usando el campo de fuerzas "Dreiding" con un esquema de equilibrio de cargas mediante la interface gráfica Cerius2 (Molecular Simulations Inc.)⁶⁶.

3. Resonancia magnética nuclear.

Los experimentos de RMN-¹H fueron registrados en equipos Geminis Varian Unity (200 y 300 MHz), Bruker DMX (500 MHz) y Bruker Avance (600 MHz).

Los experimentos (RMN- ^{13}C , gNOESY, gCOSY, gHSQC- ^1H - ^{13}C , gHMBC- ^1H - ^{13}C) de DPPS₃ y BrDPPS₃ fueron realizados a 25°C en los equipos Varian Mercury (400 MHz) y Bruker Avance (600 MHz) en DMSO y DMF. Los experimentos de correlación a larga distancia (gHMBC) se adquirieron usando una constante de acoplamiento a larga distancia de 8 Hz y una constante de acoplamiento a un enlace de 140 Hz. Los datos de los experimentos gCOSY¹²⁰ y gHMBC¹²¹ fueron obtenidos en valor absoluto y los experimentos de gHSQC¹²² fueron adquiridos en fase usando el método “hyper complex”. La ventana espectral fue de 8000 Hz en la dimensión de protón y de 20120 Hz en la dimensión de ^{13}C . Los experimentos gCOSY se realizaron con 8 acumulaciones y 256 incrementos, y los de heterocorrelación con 32 acumulaciones y 200 incrementos. En todos los experimentos se aplicó una predicción lineal para aumentar al doble el número de puntos en el FID.

Los espectros de correlación heteronuclear RMN- ^1H - ^{15}N fueron realizados en el espectrómetro Bruker Avance 600 MHz con disoluciones 30 mM de porfirina sulfonada, en DMSO y DMF. La selección de la coherencia en los experimentos de gHMBC se logró usando gradientes en el eje z¹²¹. En los experimentos de gHMBC y gHSQC la ventana espectral fue de 10162,6 Hz en el eje F₂ y 47998,2 en el eje F₁¹²². El número de transientes fue de 160 y se adquirieron 48 incrementos con un tiempo de adquisición de 0,254 segundos. Los datos fueron completados con ceros para dar una matriz resultante de 2 x 8192 x 256. En la secuencia de pulso en el experimento de gHSQC se utilizó un incremento en el gradiente¹²². La correlación gHSQC- ^1H - ^{15}N fue realizada usando una constante de acoplamiento a un enlace de 89,9 Hz y una constante de acoplamiento a larga distancia de 5 Hz. En las medidas de correlación heteronuclear ^1H - ^{15}N , los desplazamientos químicos para ^{15}N están referenciados usando la DMF-*d*₇ (SDS, 99,50% D, $\delta_{\text{N}}=104$ ppm) como estándar interno. Los desplazamientos químicos reportados para los átomos de ^{15}N , se detectaron indirectamente por medio de los experimentos de gHMBC- ^1H - ^{15}N .

4. Síntesis y caracterización.

4.1. Síntesis de dipirrilmetano²⁵.

En un matraz, equipado con agitador magnético, se colocan 100 mL de una mezcla de ácido acético glacial:metanol (3:1), se agregan 50 mL (721 mmol) de pirrol y 1 g (33,33 mmol) de paraformaldehído. La mezcla de reacción se deja agitando durante 20 horas bajo atmósfera de N₂. Pasado este tiempo se diluye con 100 mL de CH₂Cl₂, se lava con H₂O (100 mL x 2), con una disolución de KOH 0,1 M (100 mL x 2) y finalmente otra vez con H₂O (100 mL x 2). La fase orgánica se separa, se seca con MgSO₄ anhidro y se evapora el disolvente obteniéndose un líquido negro, que contiene pirrol sin reaccionar, el cual es removido por destilación al vacío a temperatura ambiente. El producto crudo se purifica por cromatografía en columna de silica gel, utilizando como eluyente una mezcla de CH₂Cl₂:Et₃N, 100:1. El dipirrilmetano, como un sólido blanco, se obtiene con un rendimiento del 40%.

P. f.=75°C.

CCDA (SiO₂/CH₂Cl₂), R_f=0,57.

RMN-¹H (DMSO-*d*₆, 200 MHz, δ): 3,65 y 3,79 (s, 2H, H_{meso}), 5,72 y 5,87 (m, 4H, H_{β-pirrólicos}), 6,57 (m, 2H, H_{α-pirrólicos}), 10,47 (s, 2H, H_N) ppm.

4.2. Síntesis de 5,15-difenilporfirina (DPP)¹⁹.

En un matraz de 2 L, equipado con agitador magnético y refrigerante, se colocan 1,5 L de CH₂Cl₂. Se agregan 1,17 g (8 mmol) de dipirrilmetano, 0,83 mL (8 mmol) de benzaldehído y 1 mL de ácido trifluoroacético. Esta disolución se deja agitando durante 15 horas a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón. Después de este tiempo se agregan 7,88 g (32 mmol) de cloranilo y la disolución se calienta a reflujo por una hora. La mezcla de reacción se deja enfriar y el disolvente se elimina al vacío. El sólido obtenido se disuelve en cloroformo y se purifica por cromatografía en columna

(silica gel) utilizando como eluyente una mezcla de $\text{CHCl}_3:\text{Et}_3\text{N}$, 99,5:0,5. La 5,15-difenilporfirina se obtiene con un rendimiento del 81% después de recristalizarla de $\text{CHCl}_3/\text{Acetona}$.

P. f. > 300°C.

CCDA ($\text{SiO}_2/\text{CHCl}_3:\text{Et}_3\text{N}$, 99,5:0,5): $R_f=0,79$.

RMN- ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, δ): -3,20 (s, H_N), 7,82 (m, 6H, $\text{H}_{m,p\text{-fenilo}}$), 8,29 (m, 4H, $\text{H}_{o\text{-fenilo}}$), 9,09 (d, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pirr\u00f3licos}}$, $J=4,8$ Hz), 9,40 (d, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pirr\u00f3licos}}$, $J=4,8$ Hz), 10,32 (s, 2H, H_{meso}) ppm.

UV/Vis (CHCl_3 , $\lambda_{\text{m\u00e1x}}$): 406, 502, 553, 577, 613 nm.

4.3. S\u00edntesis de porfirinas sulfonadas 5,15-difenilsustituidas.

4.3.1. Procedimiento general de la reacci\u00f3n de sulfonaci\u00f3n.

En un matraz de 5 mL, equipado con agitador magn\u00e9tico, refrigerante y trampa de humedad, se colocan 10 mg (0,02 mmol) de difenilporfirina (DPP) y 1 mL de H_2SO_4 (96%) y se deja reaccionar a 100°C durante 1 hr. La mezcla de reacci\u00f3n se deja enfriar, se diluye con agua fr\u00eda (50 mL), se neutraliza con Na_2CO_3 y la DPP que no ha reaccionado se extrae con CH_2Cl_2 . La fase acuosa se evapora a sequedad y se agrega metanol para disolver las difenilporfirinas sulfonadas y separar parte del sulfato s\u00f3dico. Durante la reacci\u00f3n se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo que fueron analizadas por HPLC. La separaci\u00f3n de los productos de sulfonaci\u00f3n se hizo mediante cromatograf\u00eda en columna de fase reversa (Polygoprep 100-50, C-18) con gradientes de eluci\u00f3n de $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$. La DPP trisulfonada, disulfonada y monosulfonada se separaron con mezclas de eluci\u00f3n $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$, 4:1, 1:1 y 0:1 respectivamente. La purificaci\u00f3n de cada uno de los compuestos requiri\u00f3 m\u00e1s de una separaci\u00f3n en columna. Los productos finales se purificaron de sales inorg\u00e1nicas en una columna de MCI Gel CHP2OP usando un gradiente de eluci\u00f3n $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ (de 1:0 a 0:1).

Este procedimiento fue el elegido después de hacer diferentes experimentos a distintas condiciones de reacción (temperatura de calentamiento, tiempo de reacción y concentración de ácido sulfúrico). Esto se describe en el apartado de resultados y discusión.

4.3.2. Reacción de sulfonación de DPP mediante calefacción en un horno de microondas.

Los experimentos se realizaron en un equipo Prolabo Microdiest A301 usando 15 mg (0,03 mmol) de DPP y 1,5 mL de H₂SO₄ (96%). A potencias mayores de 20 W, aun a tiempos cortos de reacción, se obtuvieron productos de degradación. A 20 W durante 5 minutos se obtuvieron la relación de difenilsulfonatos siguiente: DPPS₃ (40-50%), DPPS_{2A} (5-30%), DPPS_{2B} (15-25%). A 20 W durante 2 minutos reaccionó toda la DPP y los productos obtenidos fueron sólo de monosulfonación y disulfonación.

4.3.3. Análisis de las mezclas de difenilporfirinas sulfonadas por HPLC.

La disolución de metanol correspondiente a la separación descrita en el procedimiento general de sulfonación se analizó por HPLC usando una columna B6Y99 Nucleosil 120-5 C18 (250 mm x 4 mm). Los eluyentes que se utilizaron fueron MeOH y una disolución tampón de pH=7, que se preparó a partir de 7 mL de una disolución acuosa al 40% en peso (d=0,99 g/mL) de hidróxido de tetrabutilamonio, 0,2 mL de una disolución de ácido fosfórico al 85% (d=1,68 g/mL) y 3,72 g de la sal sódica del ácido etilendiamintetraacético (EDTANa₂). Las disoluciones de elución se filtraron y desgasificaron antes de usarse.

Se eluyó con un flujo de 0,6 mL/min y se aplicó un gradiente de elución de metanol:tampón 7:3 a 9:1 en 4 min y de 9:1 a 7:3 en 4 min, y finalmente una elución isocrática (7:3) durante 7 min. La detección de las señales se hizo con un detector UV/Vis a 414 nm. En estas condiciones los tiempos de retención son de

2,1 min (DPPS₄), 3,3 min (DPPS₃, BrDPPS₃, ZnDPPS₃, ZnBrDPPS₃), 3,9 min (DPPS_{2C}), 4,8 min (DPPS_{2A}), 5,6 min (DPPS_{2B}), 11,5 min (DPPS_{1B}), 12,3 min (DPPS_{1A}).

4.3.1.1. Sal trisódica de la 2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina (DPPS₃).

Este compuesto se obtuvo en un 30% de rendimiento total de acuerdo al procedimiento general (100°C, 1 hr) en forma de cristales violetas.

P. f. >300°C.

RMN-¹H (CD₃OD, 500 MHz, δ): 8,39 (m, 8H_{arilo}), 8,98 (d, 1H, H_{C13}, J=4,5 Hz), 9,15 (d, 1H, H_{C7}, J=4,5 Hz), 9,19 (d, 1H, H_{C17}, J=4,5 Hz), 9,31 (s, 1H, H_{C3}), 9,43 (d, 1H, H_{C12}, J=4,5 Hz), 9,61 (d, 1H, H_{C8}, J=4,5 Hz), 9,72 (d, 1H, H_{C18}, J=4,5 Hz), 10,45 (s, 1H, H_{C10}), 11,26 (s, 1H, H_{C20}) ppm.

RMN-¹H (DMSO-*d*₆, 600 MHz, δ): -3,29 y -3,18 (2s, 2H, H_N), 8,16 (dd, 2H, H_{C3''}, 5'', J_{orto}=7,8 Hz, J_{meta}=1,8 Hz), 8,16 (dd, 2H, H_{C3'}, 5', J_{orto}=7,8 Hz, J_{meta}=1,8 Hz), 8,26 (dd, 2H, H_{C2'}, 6', J_{orto}=7,8 Hz, J_{meta}=1,8 Hz), 8,30 (dd, 2H, H_{C2''}, 6'', J_{orto}=7,8 Hz, J_{meta}=1,8 Hz), 8,90 (s, 1H, H_{C3}), 8,99 (d, 1H, H_{C13}, J=4,8 Hz), 9,11 (d, 1H, H_{C7}, J=4,8 Hz), 9,13 (d, 1H, H_{C17}, J=4,8 Hz), 9,61 (d, 1H, H_{C12}, J=4,8 Hz), 9,74 (d, 1H, H_{C8}, J=4,8 Hz), 9,77 (d, 1H, H_{C18}, J=4,8 Hz), 10,65 (s, 1H, H_{C10}), 11,17 (s, 1H, H_{C20}) ppm.

RMN-¹H (DMF-*d*₇, 600 MHz, δ): -3,11 y -3,00 (2s, 2H, H_N), 8,29 (m, sistema AA'BB', 8H, H_{arilo}, J=8,4 Hz), 9,06 (d, 1H, H_{C13}, J=4,2 Hz), 9,12 (s, 1H, H_{C3}), 9,13 (d, 1H, H_{C7}, J=4,2 Hz), 9,15 (d, 1H, H_{C17}, J=4,2 Hz), 9,60 (d, 1H, H_{C12}, J=4,2 Hz), 9,69 (d, 1H, H_{C8}, J=4,2 Hz), 9,72 (d, 1H, H_{C18}, J=4,8 Hz), 10,62 (s, 1H, H_{C10}), 11,42 (s, 1H, H_{C20}) ppm.

NOESY-¹H (CD₃OD, 300 MHz; DMSO-*d*₆ y DMF-*d*₇, 600 MHz): H-3 \leftrightarrow H-*orto*', H-10 \leftrightarrow H-8 \leftrightarrow H-7 \leftrightarrow H'-*orto*, H-20 \leftrightarrow H-18 \leftrightarrow H-17 \leftrightarrow H''-*orto*, H-10 \leftrightarrow H-12 \leftrightarrow H-13 \leftrightarrow H''-*orto*.

RMN-¹³C (CD₃OD, 75 MHz, δ): 106,5 (C₂₀), 106,8 (C₁₀), 119,3, 120,5, 125,9 (C_{ar}), 128,3, 129,7 (C₁₇), 129,8 (C₇), 130,9 (C₈), 131,9 (C₁₈), 134,1 (C₃, 13), 135,6 (C_{ar}), 135,9 (C₁₂), 144,2, 144,4, 146,2, 146,3, 149,8 ppm.

RMN-¹³C (DMSO-*d*₆, 100 MHz, δ): 106,2 (C₂₀), 106,7 (C₁₀), 118,9 (C_{1''}), 119,5 (C_{1'}), 125,1 y 125,2 (C_{ar}), 130,0 y 130,2 (C₇, C₁₇), 131,0 (C₃), 131,9 (C₈), 132,4 (C₁₈),

132,8 (C13), 134,6 y 134,8 (C_{ar}, C12), 141,2 (C4', C4''), 141,9 y 142,2 (C9, C19), 143,4 y 143,8 (C6, C16), 145,3 y 146,6 (C2, C4), 148,4 y 148,5 (C5, C15), 149,2 (C11), 150,8 (C-14), 152,5 (C1).

RMN-¹³C (DMF-*d*₇, 100 MHz, δ): 106,0 (C10), 106,3 (C20), 118,9 y 119,6 (C1', C1''), 125,0 y 125,1 (C_{ar}), 130,0 y 130,1 (C7, C17), 130,5 (C3), 131,4 (C8), 132,1 (C18), 132,3 (C13), 133,9 (C12), 134,3 y 134,5 (C_{ar}), 141,2 y 141,3 (C4', C4''), 142,6 y 142,8 (C9, C19), 144,2 y 144,6 (C6, C16), 145,3 y 146,5 (C2, C4), 148,7 (C11), 149,0 y 149,1 (C5, C15), 150,4 (C14), 152,9 (C1).

RMN-¹⁵N (DMSO-*d*₆, 60 MHz, δ): 165,1 (N24), 165,4 (N22), 212,2 (N23), 212,9 (N21).

RMN-¹⁵N (DMF-*d*₇, 60 MHz, δ): 167,9 (N24), 168,2 (N22), 203,4 (N23), 204,1 (N21).

COSY-¹H (DMSO-*d*₆ y DMF-*d*₇, 600 MHz).

HSQC-¹H-¹³C y **HMBC-¹H-¹³C** (DMSO-*d*₆, 600 MHz; DMF-*d*₇, 400 MHz; CD₃OD 500 MHz).

HSQC-¹H-¹⁵N y **HMBC-¹H-¹⁵N** (DMSO-*d*₆ y DMF-*d*₇, 600 MHz).

EM [(-), MeOH, m/z (%): 233 (100) [M-3Na]³⁻, 350 (30) [M-3Na+H]²⁻.

IR (KBr): (-SO₃⁻) 1196, 1124 1040, 1013, 634 cm⁻¹.

UV/Vis [MeOH, $\lambda_{\text{máx}}$ (ϵ): 407 (282000), 504 (11000), 538 (3100), 579 (3900), 634 (2200) nm.

UV/Vis [H₂O, $\lambda_{\text{máx}}$ (ϵ): 407 (218000), 509 (8600), 543 (2500), 573 (3400), 625 (1700) nm.

UV/Vis [DMSO, $\lambda_{\text{máx}}$ (ϵ): 412 (434000), 506 (24000), 540 (9100), 580 (9600), 634 (5200) nm.

UV/Vis [DMF, $\lambda_{\text{máx}}$ (ϵ): 410 (532000), 505 (26000), 540 (7400), 580 (7600), 634 (3500) nm.

4.3.1.2. Sal disódica de la 5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina (DPPS_{2A}).

Este compuesto se obtuvo en un 8% de rendimiento total de acuerdo al procedimiento general (100°C, 1 hr) en forma de cristales violetas.

P. f. >300°C.

RMN-¹H (CD₃OD, 300 MHz, δ): 8,43 (m, 8H, H_{arilo}), 9,20 (d, 4H, H_{C3,7,13,17}, J=4,5 Hz), 9,71 (d, 4H, H_{C2,8,12,18}, J=4,5 Hz), 10,68 (s, 2H, H_{C10,20}) ppm.

RMN-¹H (DMSO-*d*₆, 500 MHz, δ): -3,25 (s, 2H, H_N), 8,17 (dd, sistema AA'BB', 8H, H_{arilo}, J=8,1 Hz), 9,05 (d, 4H, H_{C3,7,13,17}, J=4,6 Hz), 9,67 (d, 4H, H_{C2,8,12,18}, J=4,6 Hz), 10,65 (s, 2H, H_{C10,20}) ppm.

NOESY-¹H (DMSO-*d*₆, 300 MHz): H-10,20↔H-2,8,12,18↔H-3,7,13,17↔H-orto.

RMN-¹³C (DMSO-*d*₆, 75 MHz, δ): 105,8 (C₁₀, C₂₀), 118,3, 124,5 (C_{ar-meta}), 130,6 (C₃, C₇, C₁₃, C₁₇), 132,6 (C₂, C₈, C₁₂, C₁₈), 134,0 (C_{ar-orto}), 140,4, 144,7, 146,3, 147,8 ppm.

HSQC-¹H-¹³C (DMSO-*d*₆, 500 MHz).

EM [(-), MeOH, m/z (%): 310 (100) [M-2Na]²⁻.

IR (KBr): (-SO₃⁻) 1200, 1128, 1047, 1016, 638, 735 cm⁻¹.

UV/Vis [MeOH, λ_{máx} (ε)]: 402 (179000), 500 (6400), 533 (2200), 573 (2100), 629 (700) nm.

UV/Vis [H₂O, λ_{máx} (ε)]: 401 (120000), 504 (5000), 539 (2300), 566 (2200), 621 (900) nm.

4.3.1.3. Sal disódica de la 5-fenil-2-sulfonato-15-(4-sulfonatofenil)porfirina (DPPS_{2B}).

Este compuesto se obtuvo en un 15% de rendimiento total de acuerdo al procedimiento general (100°C, 1 hr) en forma de cristales violetas.

P. f. >300°C.

RMN-¹H (CD₃OD, 300 MHz, δ): 7,91 (m, 3H, H_{C3',4',5'}), 8,30 (m, 2H, H_{C2',6'}), 8,39 (m, sistema AA'BB', 4H, H_{C2'',3'',5'',6''}, J=8,2 Hz), 8,97 (d, 1H, H_{C13}, J=4,5 Hz), 9,13 (d, 1H, H_{C7}, J= 5,1 Hz), 9,19 (d, 1H, H_{C17}, J=4,8 Hz), 9,30 (s, 1H, H_{C3}), 9,41 (d, 1H, H_{C12}, J=4,5 Hz), 9,58 (d, 1H, H_{C8}, J= 4,5 Hz), 9,72 (d, 1H, H_{C18}, J=5,1 Hz), 10,41 (s, 1H, H_{C10}), 11,25 (s, 1H, H_{C20}) ppm.

RMN-¹H (DMSO-*d*₆, 500 MHz, δ): -3,28 (sa, 2H, H_N), 7,89 (m, 3H, H_{C3',4',5'}, J=2,5 Hz), 8,09 (d, 2H, H_{C2',6'}, J=8,5 Hz), 8,24 (m, sistema AA'BB', 4H, H_{C2'',3'',5'',6''}, J=8,5 Hz), 8,85 (s, 1H, H_{C3}), 8,96 (d, 1H, H_{C13}, J=4,5 Hz), 9,04 (d, 1H, H_{C7}, J=4,5 Hz), 9,08 (d, 1H, H_{C17}, J=4,5 Hz), 9,58 (d, 1H, H_{C12}, J=4,5 Hz), 9,69 (d, 1H, H_{C8}, J=4,5 Hz), 9,71 (d, 1H, H_{C18}, J=4,5 Hz), 10,61 (s, 1H, H_{C10}), 11,13 (s, 1H, H_{C20}) ppm.

NOESY-¹H (CD₃OD y DMSO-*d*₆, 300 MHz): H-20 \leftrightarrow H-18 \leftrightarrow H-17 \leftrightarrow H''-orto, H-10 \leftrightarrow H-8 \leftrightarrow H-7 \leftrightarrow H'-orto \leftrightarrow H'-meta, H-10 \leftrightarrow H-12 \leftrightarrow H-13 \leftrightarrow H''-orto, H-3 \leftrightarrow H'-orto.

RMN-¹³C (DMSO-*d*₆, δ , 75 MHz): 105,9 (C₂₀), 106,3 (C₁₀), 118,6, 119,6, 124,9 y 127,6 (C_{fenilo}), 128,5 (C₇), 129,9 (C₁₇), 130,6 (C₃), 131,5 (C₈), 132,1 (C₁₈), 132,4 (C₁₃), 134,5 (C_{arilo}), 134,7 (C₁₂), 140,8, 141,8, 142,1, 143,3, 143,8, 144,9, 145,2, 146,2, 148,2, 148,7, 150,4, 152,2 ppm.

HSQC-¹H-¹³C (DMSO-*d*₆, 500 MHz).

EM [(-), MeOH, m/z (%]): 310 (100) [M-2Na]²⁻.

IR (KBr): (-SO₃⁻) 1196, 1124, 1040, 1014, 632 cm⁻¹.

UV/Vis [H₂O, $\lambda_{\text{máx}}$ (ϵ): 406 (175000), 508 (7700), 544 (2600), 570 (3200), 624 (1600) nm.

UV/Vis [MeOH, $\lambda_{\text{máx}}$ (ϵ): 406 (185000), 503 (7800), 536 (1800), 579 (2600), 632 (1200) nm.

4.3.1.4. Sal disódica de la 15-fenil-2-sulfonato-5-(4-sulfonatofenil)porfirina (DPPS_{2C}).

Este compuesto no se logró aislar, sólo se detectó por HPLC. En el apartado de resultados y discusión se discute la estructura asignada y su posible transformación en otras porfirinas.

4.3.1.5. Sal sódica de la 15-fenil-5-(4-sulfonatofenil)porfirina (DPPS_{1A}).

Este compuesto se obtuvo en un 8% de rendimiento total de acuerdo al

procedimiento general (100°C, 1 hr) como un sólido violeta y se aisló junto con la sal sódica de la 2-sulfonato-5,15-difenilporfirina (DPPS_{1B}) en relación 6:1.

P. f. >300°C.

RMN-¹H (DMSO-*d*₆, 500 MHz, δ): -3,26 (s, 2H, H_N), 7,88 (m, 3H, H_{C3",4",5"}), 8,10 (2d, 2H, H_{C3',5'}, J=8,0 Hz), 8,24 (d, 2H, H_{C2',6'}, J=8,0 Hz), 8,29 (m, 2H, H_{C2",6"}, J=8,0 Hz, J=1,5 Hz), 9,03 (d, 2H, H_{C13,17}, J=4,5 Hz), 9,06 (d, 2H, H_{C3,7}, J=4,5 Hz), 9,66 (d, 2H, H_{C12,18}, J=5,0 Hz), 9,67 (d, 2H, H_{C2,8}, J=5,0 Hz), 10,69 (s, 2H, H_{C10,20}) ppm.

EM [(-), MeOH, m/z (%): 541 (100) [M-Na]⁻.

IR (KBr): 2919, 2851, 1198, 1130, 1049 cm⁻¹.

UV/Vis [MeOH, $\lambda_{\text{máx}}$ (ϵ): 402 (70800), 500 (2600), 533 (800), 574 (900), 629 (300) nm.

4.3.1.6. Sal sódica de la 2-sulfonato-5,15-difenilporfirina (DPPS_{1B}).

Este compuesto fue identificado en mezclas con DPPS_{1A}. El tiempo de retención en HPLC y EM (ES negativo) de la mezcla concuerdan con el ion monosulfonato [M-Na]⁻.

RMN-¹H (DMSO-*d*₆, 500 MHz, δ): 7,71 (m, H_{m,p}), 7,84 (m, H_o), 7,86 (m, H_o), 8,95 (d, H_{C7}), 8,93 (d, H_{C13}), 9,50 (d, H_{C17}), 9,51 (d, H_{C12}), 9,57 (d, H_{C8}), 9,69 (H_{C3}), 9,71 (d, H_{C18}), 10,60 (s, H_{C10}), 11,14 (s, H_{C20}) ppm.

4.3.1.7. Sal tetrasódica de la 5,15-disulfonato-10,20-bis(4-sulfonatofenil)porfirina (DPPS₄).

Este compuesto se obtuvo de acuerdo al procedimiento general, pero a temperatura ambiente durante 20 min, usando una mezcla de sulfonación de H₂SO₄ (SO₃ 30%)/metanol (9:1). El análisis por HPLC mostró que el producto de reacción principal era DPPS₄ (\approx 70%). La posterior separación en una columna cromatográfica

de Polygoprep 100-50 C-18, eluyendo con H₂O:MeOH (9:1), permitió obtener DPPS₄ con un rendimiento del 30% en forma de cristales violetas.

P. f. >300°C.

RMN-¹H (CD₃OD, 500 MHz, δ): 8,36 (m, 8H, H_{arilo}), 8,78 (d, 4H, H_{C3,C7,C13,C17}, J=5,2 Hz), 10,52 (d, 4H, H_{C2,C8,C12,C18}, J=5,2 Hz) ppm.

NOESY-¹H (CD₃OD, 500 MHz): H-2,8,12,18↔H-3,7,13,17↔H-arilo.

EM [(-), MeOH, m/z (%): 260 (100) [M-4Na+H]³⁻, 195 (85) [M-4Na]⁴⁻.

IR (KBr): (-SO₃⁻) 1190, 1124, 1040, 1013 cm⁻¹.

UV/Vis [H₂O, λ_{máx} (ε)]: 413 (120000), 518 (5500), 559 (3300), 584 (2900), 640 (1500) nm.

UV/Vis [MeOH, λ_{máx} (ε)]: 414 (191000), 514 (11000), 551 (5600), 593 (4400), 648 (2500) nm.

4.4. Bromación de DPPS₃.

En un balón de fondo redondo equipado con agitador magnético, se adicionan 11,5 mg (0,015 mmol) de DPPS₃ y 5,4 mg (0,030 mmol) de N-bromosuccinimida (NBS) a 0,5 mL de DMF. La mezcla de reacción se dejó agitando, bajo atmósfera de N₂, durante 24 horas. Pasado este tiempo la mezcla se vertió en 50 mL de H₂O y se extrajo con CH₂Cl₂. La fase acuosa se evaporó y el residuo se extrajo con metanol. Ese extracto se pasó por una columna cromatográfica de Polygoprep 100-50, C-18, eluyendo con una mezcla de MeOH:H₂O (1:1). La BrDPPS₃ se obtuvo con un 40% de rendimiento en forma de cristales violetas.

4.4.1. Sal trisódica de la 10-bromo-2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina (BrDPPS₃).

P. f. >300°C.

RMN-¹H (CD₃OD, 200 MHz, δ): 8,38 (m, 8H, H_{arilo}), 8,88 (d, 1H, H_{C13}, J=5,0 Hz), 9,11 (d, 2H, H_{C7,C17}, J=5,0 Hz), 9,19 (s, 1H, H_{C3}), 9,67 (d, 1H, H_{C8}, J=5,0 Hz), 9,79 (d, 1H, H_{C12}, J=5,0 Hz), 9,92 (d, 1H, H_{C18}, J=5,0 Hz), 11,13 (s, 1H, H_{C20}) ppm.

RMN-¹H (DMSO-*d*₆, 600 MHz, δ): -3,13 (s, 2H, H_N), 8,10 (dd, 2H, H_{C3',5'}, J_{orto}=8,1 Hz, J_{meta}=2,1 Hz), 8,12 (dd, 2H, H_{C3'',5''}, J_{orto}=8,1 Hz, J_{meta}=2,1 Hz), 8,19 (dd, 2H, H_{C2',6'}, J_{orto}=8,1 Hz, J_{meta}=2,1 Hz), 8,22 (dd, 2H, H_{C2'',6''}, J_{orto}=8,1 Hz, J_{meta}=2,1 Hz), 8,74 (s, 1H, H_{C3}), 8,87 (d, 1H, H_{C13}, J=4,6 Hz), 9,00 (d, 1H, H_{C17}, J=4,6 Hz), 9,11 (d, 1H, H_{C7}, J=4,6 Hz), 9,69 (d, 1H, H_{C18}, J=4,6 Hz), 9,72 (d, 1H, H_{C12}, J=4,6 Hz), 9,81 (d, 1H, H_{C8}, J=4,6 Hz), 11,02 (s, 1H, H_{C20}) ppm.

RMN-¹H (DMF-*d*₇, 600 MHz, δ): -2,95 (s, 2H, H_N), 8,28 (m, sistema AA'BB', 8H, H_{arilo}, J=8,4 Hz), 8,98 (d, 1H, H_{C13}, J=4,8 Hz), 9,00 (s, 1H, H_{C3}), 9,06 (d, 1H, H_{C17}, J=4,8 Hz), 9,10 (d, 1H, H_{C7}, J=4,8 Hz), 9,68 (d, 1H, H_{C18}, J=4,8 Hz), 9,78 (d, 1H, H_{C12}, J=4,8 Hz), 9,85 (d, 1H, H_{C8}, J=4,8 Hz), 11,30 (s, 1H, H_{C20}) ppm.

NOESY-¹H (DMSO-*d*₆ y DMF-*d*₇, 600 MHz): H-20 \leftrightarrow H-18 \leftrightarrow H-17 \leftrightarrow H''-orto, H-8 \leftrightarrow H-7 \leftrightarrow H'-orto, H-12 \leftrightarrow H-13 \leftrightarrow H''-orto, H-3 \leftrightarrow H'-orto.

RMN-¹³C (DMSO-*d*₆, 100 MHz, δ): 103,4 (C₁₀), 106,9 (C₂₀), 120,4 (C_{1''}), 121,0 (C_{1'}), 124,9 y 125,1 (C_{ar}), 131,1 (C₇, C₁₇), 131,5 (C₃), 132,0 (C₈), 132,6 (C₁₈), 134,4 y 134,7 (C₁₂, C₁₃, C_{ar}), 141,1 (C_{4'}, C_{4''}), 148,6 y 148,7 (C₅, C₁₅), 152,7 (C₁) [a 323 K se detectaron las siguientes señales, además de las antes mencionadas: 141,4 (C₉ o C₁₉), 143,4 (C₆ o C₁₆), 146,0 (C₂ o C₄), 149,8 (C₁₄)].

RMN-¹³C (DMF-*d*₇, 100 MHz, δ): 102,7 (C₁₀), 106,7 (C₂₀), 120,1 y 120,8 (C_{1'}, C_{1''}), 124,6 y 124,7 (C_{ar}), 130,9 (C₇, C₁₇), 131,5 (C₈), 131,9 (C₁₈), 133,6 (C₁₂, C₁₃), 133,9 y 134,1 (C_{ar}), 141,0 (C_{4'}, C_{4''}), 148,8 (C₅, C₁₅), 152,9 (C₁).

COSY-¹H, HSQC-¹H-¹³C, HMBC-¹H-¹³C (DMSO-*d*₆ y DMF-*d*₇, 400 MHz y 600 MHz).

EM [(-), MeOH, m/z, (%): 260 (100) [M-3Na]³⁻, 390 (18) [M-3Na+H]²⁻.

IR (KBr): (-SO₃⁻) 1194, 1124, 1040, 1013 cm⁻¹.

UV/Vis [H₂O, $\lambda_{\text{máx}}$ (ϵ): 415 (253000), 518 (11200), 552 (2900), 586 (3800), 642 (3000) nm.

4.5. Preparación de las metaloporfirinas de zinc (II).

4.5.1. Procedimiento general.

Estos compuestos se obtuvieron siguiendo básicamente el procedimiento descrito en la literatura⁴². En un balón de fondo redondo equipado con agitador magnético y refrigerante, se colocan 50 mg de la porfirina sulfonada disueltos en 100 mL de H₂O desionizada y se agrega 1 g de ZnO. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante una hora. Pasado este tiempo se deja enfriar y se pasa por un filtro Millipore de 0,22 μ de diámetro de poro para separar el ZnO.

4.5.1.1. Sal trisódica de la 2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina de zinc (II) (ZnDPPS₃).

Este compuesto se obtuvo en forma de cristales violetas con un 95% de rendimiento total de acuerdo al procedimiento general a partir de la DPPS₃.

P. f. >300°C.

RMN-¹H (CD₃OD, 300 MHz, δ): 8,37 (m, 8H, H_{arilo}), 9,05 (da, 3H, H_{C7,13,17}, J=4,5 Hz), 9,36 (s, 1H, H_{C3}), 9,48 (d, 1H, H_{C12}, J=4,5 Hz), 9,49 (d, 1H, H_{C8}), 9,53 (d, 1H, H_{C18}, J=4,5 Hz), 10,34 (s, 1H, H_{C10}), 11,08 (s, 1H, H_{C20}) ppm.

NOESY-¹H (CD₃OD, 300 MHz): H-10 \leftrightarrow H-8 \leftrightarrow H-7 \leftrightarrow H'-orto, H-3 \leftrightarrow H'-orto, H-20 \leftrightarrow H-18 \leftrightarrow H-17 \leftrightarrow H''-orto, H-10 \leftrightarrow H-12 \leftrightarrow H-13 \leftrightarrow H''-orto.

EM-MALDI-TOF [(-), Matriz DHB, m/z]: 807 [M-Na]⁻, 254 [M-3Na]³⁻.

IR (KBr): (-SO₃⁻) 1185, 1125, 1040, 998 cm⁻¹.

UV/Vis [H₂O, $\lambda_{\text{máx}}$ (ϵ): 415 (208000), 548 (8700), 587 (3200) nm.

4.5.1.2. Sal trisódica de la 10-bromo-2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil) porfirina de zinc (II) (ZnBrDPPS₃).

Este compuesto se obtuvo en forma de cristales violetas con un 50% de rendimiento total de acuerdo al procedimiento general a partir de la BrDPPS₃.

Este compuesto también se obtuvo metalando previamente la DPPS₃ (95% de rendimiento) y llevando a cabo la reacción de bromación sobre la metaloporfirina (65% de rendimiento).

P. f. >300°C.

RMN-¹H (CD₃OD, 200 MHz, δ): 8,31 (m, 8H, H_{arilo}), 8,92 (2d, 3H, H_{C7,13,17}, J=4,8 Hz), 9,22 (s, 1H, H_{C3}), 9,43 (d, 1H, H_{C12}, J=4,8 Hz), 9,77 (d, 2H, H_{C8,18}, J=4,8 Hz), 10,98 (s, 1H, H_{C20}) ppm.

EM-MALDI-TOF [(-), Matriz SA, m/z]: 887 [M-Na]⁻, 807 [M-Na-Br]⁻, 865 [M-2Na+H]⁻.

IR (KBr): (-SO₃⁻) 1182, 1125, 1040, 997 cm⁻¹.

UV/Vis [H₂O, $\lambda_{\text{máx}}$ (ϵ): 424 (180000), 559 (8800), 600 (4800) nm.

4.6. Fotólisis de destello láser.

Los experimentos de fotólisis de destello láser se realizaron usando como fuente de excitación un pulso de 355 nm directamente del láser (para las ftalocianinas) y un pulso de 420 nm (para las porfirinas) generado por un OPO-S-355 (GWU Instruments) el cual es externamente alimentado por el armónico a 355 nm procedente de un láser de Nd:YAG (Spectron Laser Systems SL404G, potencia máxima 155 mJ a 532 nm con una duración del pulso de 9 ns). Los transitorios fueron monitoreados en ángulo recto al pulso del láser con una luz analizadora procedente de una lámpara de xenón que era encendida con un controlador de arco de xenón 04-122 de 150 W, comprimida por un pulsador de arco 03-102 (ambos de Applied Photophysics) y dirigida a un monocromador 05-109 (también Applied Photophysics). Los espectros de absorción de

las especies transitorias de las muestras fueron registrados utilizando cubetas de cuarzo de base cuadrada de 1 cm y disoluciones preparadas con D₂O en un rango de concentraciones de $1,0 \cdot 10^{-7}$ M a $1,0 \cdot 10^{-3}$ M, saturadas de N₂, O₂ y aire. En todos los casos se promediaron una serie de disparos del láser para obtener el espectro final.

Los rendimientos y constantes de desactivación de oxígeno singlete fueron determinados por detección de su luminiscencia característica a 1270 nm utilizando un fotodiodo de germanio EI-P Edinburgh enfriado con N₂ líquido y que tenía acoplados dos filtros Spectrogon (LP-1000 y BP-1275-080-B). Las muestras se excitaron con el pulso del láser a 420 nm (porfirinas) o a 355 nm (ftalocianinas) y la luminiscencia se detectó a un ángulo de 90°. Las curvas de desactivación de la emisión del oxígeno singlete para cada una de las muestras se registraron en función de la intensidad del láser atenuada mediante filtros. La determinación de los rendimientos de producción de oxígeno singlete se calcularon por medio de un método comparativo usando perinaftenona como referencia.

Todos los datos fueron recogidos con un osciloscopio Agilent Infiniium 500 MHz, transferidos a una estación Accorn PcRisk y analizados con los programas LASER, GLint de Applied Photophysics¹¹⁴ y Origin.

Citas.

Citas.

1. P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2010.
2. P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 625.
3. P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 2912.
4. a) S. Aronoff, M. Calvin, *J. Org. Chem.* **1943**, 8, 205. b) M. Calvin, R. H. Ball, S. Aronoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 2259.
5. R. H. Ball, G. D. Dorough, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2278.
6. a) A. Petit, A. Loupy, Ph. Maillard, M. Momenteau, *Syn. Commun.* **1992**, 22, 1137. b) C. M. Drain, X. Gong, *Chem. Commun.* **1997**, 2117.
7. A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3145.
8. A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476.
9. a) G. H. Barnett, M. F. Hudson, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2887. b) K. Rousseau, D. Dolphin, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4251.
10. A. D. Adler, L. Sklar, F. R. Longo, J. D. Finarelli, M. G. Finarelli, *J. Heterocyclic Chem.* **1968**, 5, 669.
11. D. Dolphin, *J. Heterocyclic Chem.* **1970**, 7, 275.
12. B. Evans, K. M. Smith, J. H. Fuhrhop, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 443.
13. a) R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach, J. A. Ibers, *J. Heterocyclic Chem.* **1975**, 12, 343. b) J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1427. c) J. Almog, J. E. Baldwin, R. L. Dyer, M. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 226.
14. J. L. Kong, P. A. Loach, *J. Heterocyclic Chem.* **1980**, 17, 737.
15. a) J. S. Manka, D. S. Lawrence, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6989. b) R. W. Boyle, O. J. Clarke, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7167. c) R. W. Boyle, C. Brückner, J. Posakony, B. R. James, D. Dolphin, *Org. Synth.* **1999**, 76, 287. d) B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2864. e) G. R. Geier III, J. S. Lindsey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **2001**, 677. f) C. Brückner, R. P. Briñas, *Tetrahedron* **2002**, 58, 4375.
16. D. M. Wallace, S. H. Leung, M. O. Senge, K. M. Smith, *J. Org. Chem.*

- 1993**, 58, 7245.
17. G. R. Geier III, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 701.
 18. H. Kamogawa, T. Nakata, S. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2300.
 19. a) J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4969.
b) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827.
 20. a) J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 828. b) J. S. Lindsey, K. A. MacCrum, J. S. Tyhonas, Y.-Y. Chuang, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 579.
c) C. Bruckner, V. Karunaratne, S. J. Rettig, D. Dolphin, *D. Can. J. Chem.* **1996**, 74, 2182. d) F. Li, K. Yang, J. S. Tyhonas, K. A. MacCrum, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1997**, 53, 12339.
 21. P. J. Chmielewski, L. Latos-Grazynski, K. Rachlewicz, T. Glowiac, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 779.
 22. H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 767.
 23. a) G. R. Geier III; D. M. Haynes, J. S. Lindsey, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1455.
b) G. R. Geier III; Y. Ciringh, F. Li, D. M. Haynes, J. S. Lindsey, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1745.
 24. A. Treibs, N. Haberle, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 718, 183.
 25. a) H. Falk, *The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments*. Springer-Verlag, Austria **1989**, p. 369. b) C.-H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, 50, 11427 y referencias citadas aquí. c) D. Hammel, P. Erk, B. Schuler, J. Heinze, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 737. d) Q. M. Wang, D. W. Bruce, *Synlett* **1995**, 1267.
 26. a) J. B. Kim, F. R. Longo, *Porphyrin Chemistry Advances*. F. R. Longo Ed., Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan **1979**, p. 305. b) J. H. Fuhrhop, *Porphyrins and Metalloporphyrins*. K. W. Smith Ed., Elsevier Scientific Publishing Co., North Holland Biomedical Press, N. Y. **1976**, p. 667. c) J. H. Fuhrhop, *The Porphyrins*, Vol. 2. D. Dolphin Ed., Academic Press, N. Y. **1978**, p. 131.
 27. X. Jiang, D. J. Nurco, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1996**, 1759.
 28. a) L. R. Nudy, H. G. Hutchinson, C. Schieber, F. Longo, *Tetrahedron* **1984**, 40, 2359.
b) A. Wickramasinghe, L. Jaquinod, D. J. Nurco, K. M. Smith, *Tetrahedron* **2001**, 57,

4261. c) I. Saltsman, A. Mahammed, I. Goldberg, E. Tkachenko, M. Botoshansky, Z. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7411. d) T. Srivastava, M. Tsutsui, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2103.
29. E. Samuels, R. Shuttleworth, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc. C*, **1968**, 145.
30. R. Schlözer, J.-H. Fuhrhop, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 388.
31. Treibs, A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1933**, 506, 196.
32. H. Fischer, A. Treibs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1927**, 457, 209.
33. P. K. Warme, L. P. Hager, *Biochemistry* **1970**, 9, 1599, 1606 y 4244.
34. R. Bonnett, *Chemical Aspects of Photodynamic Therapy*. Gordon and Breach Science Publishers, The Netherlands **2000**, p. 149.
35. a) D. Kessel, P. Thomson, K. Saatio, K. D. Nantwi, *Photochem. Photobiol.* **1987**, 45, 787. b) G. Labat, J. L. Séris, B. Meunier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 1471.
36. R. Rubires, J. Crusats, Z. El-Hachemi, T. Jaramillo, M. López, E. Valls, J. A. Farrera, J. M. Ribó, *New J. Chem.* **1999**, 189.
37. D. Dolphin, T. Nakano, T. Kirk, T. Maione, R. Farrel, T. Wijesekera, *Int. Patent* 88/07988, **1988**.
38. a) R. Rubires, "Tesi Doctoral". Dept. Química Orgànica, Facultat de Química, UB, Barcelona **2000**. b) Z. El-Hachemi, "Tesis Doctoral". Dept. Química Orgànica, Facultat de Química, UB, Barcelona **2002**.
39. T. Jaramillo, "Tesis de Licenciatura". Dept. Química Orgànica, Facultat de Química, UB, Barcelona **1997**.
40. D. Stuerga, K. Gonon, M. Lallemand, *Tetrahedron* **1993**, 49, 6229.
41. S. G. DiMagno, V. S.-Y. Lin, M. J. Therien, *M. Org. Chem.* **1993**, 58, 5983.
42. O. Herrmann, S. H. Mehdi, A. Corsini, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 1084.
43. a) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 1350.
b) J. M. Tour, *Chem Rev.* **1996**, 96, 537.
44. A. Aviram, P. E. Seiden, M. A. Ratner, *Molecular Electronic Devices*. F. L. Carter Ed., Marcel Dekker, New York **1982**.
45. a) S. Voelker, R. M. MacFarlane, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1979**, 50, 213.
b) S. Voelker, R. M. MacFarlane, *IBM J. Res. Devel.* **1979**, 23, 547. c) S. Voelker, R. M. MacFarlane, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 4476.

46. a) M. Drobizhev, C. Sigel, A. Rebane, *J. Lumin.* **2000**, 86, 391. b) A. Starukhin, A. Shulga, U. P. Wild, *J. Lumin.* **2001**, 93, 81.
47. E. D. Sternberg, D. Dolphin, C. Brückner, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4151.
48. a) A. Ghosh, *Porphyrin Handbook*, Vol. 7. K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard Eds., Academic Press, San Diego **2000**, p. 16. b) C. J. Medforth, *Porphyrin Handbook*, Vol. 5. K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard Eds., Academic Press; San Diego **2000**, p. 3. c) A. Ghosh, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 189. d) R. M. Claramunt, J. Elguero, A. R. Katritzky, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2000**, 77, 1.
49. J. Heldt, D. Gormin, M. Kasha, *Chem. Phys.* **1989**, 136, 321.
50. a) J. M. Ribó, R. Rubires, Z. El Hachemi, J. A. Farrera, L. Campos, G. L. Pakhomov, M. Vendrell, *Mater. Sci. Eng. C* **2000**, 11, 107. b) J. Simon, P. Bassoul, *Design of Molecular Materials, Supramolecular Engineering*. John Wiley and Sons, England **2000**.
51. a) J. Braun, M. Schlabach, B. Wehrle, M. Köcher, E. Vogel, H. H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6593 y referencias citadas. b) A. Ghosh, J. Almlöf, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1073.
52. a) J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*. Academic Press, London **1982**, p. 79 y 86. b) H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*. VCH, Weinheim **1993**, p. 287.
53. C. B. Storm, Y. Teklu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1745.
54. C. B. Storm, Y. Teklu, E. A. Sokoloski, *Annals. New York Acad. Sci.* **1973**, 206, 631.
55. a) R. J. Abraham, G. E. Hawkes, M. F. Hudson, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 204. b) R. J. Abraham, G. E. Hawkes, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 1483.
56. S. S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1601.
57. H. Fufurata, T. Ishizuka, A. Osuka, H. Dejima, H. Nakagawa, Y. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6207.
58. a) M. J. Crossley, M. M. Harding, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3608. b) M. J. Crossley, L. D. Field, M. M. Harding, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2335. c) M. J. Crossley, M. M. Harding, S. Sternhell, *J. Org. Chem.* **1988**, 53,

113. d) M. J. Crossley, M. M. Harding, S. Sternhell, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1833.
59. a) R. A. Goldbeck, T. Bo-Ragner, A. G. H. Wee, A. Y. L. Shu, R. Records, E. Bunnenberg, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6449. b) C. S. Irving, A. Lapidot, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 184.
60. a) J. Braun, R. Schwesinger, P. G. Williams, H. Morimoto, D. E. Wemmer, H. H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11101. b) J. Braun, C. Hasenfratz, R. Schwesinger, H. H. Limbach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2215.
61. a) J. L. Sessler, M. R. Johnson, S. E. Creager, J. C. Fettingner, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9310. b) M. Asakawa, H. Toi, Y. Aoyama, H. Ogoshi, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5796.
62. a) J. Helaja, F. P. Montforts, I. Kilpelainen, P. H. Hynninen, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 432. b) J. Helaja, M. Stapelbroek-Mollmann, I. Kilpelainen, P. H. Hynninen, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3700.
63. a) R. J. Abraham, G. E. Hawkes, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1975**, 627. b) R. J. Abraham, G. H. Barnett, G. E. Hawkes, K. M. Smith, *Tetrahedron* **1976**, 32, 2949.
64. S. J. Shaw, S. Shanmugathan, O. J. Clarke, R. W. Boyle, A. G. Osborne, C. Edwards, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, 5, 575.
65. a) D. K. Maity, R. L. Bell, T. N. Truong, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 897. b) J. R. Reimers, T. X. Lü, M. J. Crossley, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2855. c) J. Braun, H. H. Limbach, P. G. Williams, H. Marimoto, D. E. Wemmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7231.
66. S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8897.
67. R. E. Blankenship, D. C. Brune, B. P. Wittmerhaus, *Light-Energy Transduction in Photosynthesis: Higher Plant and Bacterial Models*. S. E. Stevens Jr. and D. A. Bryant Eds., American Society of Plant Physiologists, Rockville **1998**, p. 32.
68. T. J. Dougherty, *Advances in Photochemistry*. D. H. Volmar, G. S. Hammond and D. C. Neckers Eds., Wiley, New York **1992**, p. 275.
69. F. Ricchelli, S. Gobbo, G. Moreno, C. Salet, L. Brancaleon, A. Mazzini, *Eur. J. Biochem.* **1998**, 253, 760.
70. a) C. A. Hunter, *Chem. Soc. Reviews* **1994**, 101. b) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders,

- J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525.
71. W. I. White, *The Porphyrins*, Vol. 5. D. Dolphin Ed., Academic Press, New York **1978**, p. 303.
72. A. E. Alexander, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1813.
73. J. A. Bergeron, G. L. Gaines Jr., W. D. Bellamy, *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, 25, 97.
74. A. Huges, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1936**, 155, 710.
75. A. Salehi, A. Shirazi, T. C. Bruice, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 194, 119.
76. R. F. Pasternack, P. R. Huber, P. Boyd, G. Engasser, L. Francesconi, E. Gibbs, P. Fasella, G. Cerio-Venturo, L. de C. Hinds, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4551.
77. A. D. Bond, N. Feeder, J. E. Redman, S. J. Teat, J. K. M. Sanders, *Cryst. Growth Des.* **2002**, 2, 27.
78. M. P. Byrns, J. Curtis, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, A. Tendick, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9480.
79. I. Goldberg, H. Krupitshy, Z. Stein, Y. Hsiou, C. E. Strouse, *Supramol. Chem.* **1995**, 4, 203.
80. a) A. Stone, E. B. Fleisher, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2735. b) F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 146.
81. a) H. Möltgen, K. Kleinermanns, A. Jesorka, K. Schaffner, A. R. Holzwarth, *Photochem. Photobiol.* **2002**, 75, 619. b) R. J. Abraham, A. E. Rowan, K. E. Mansfield, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 515.
82. a) K. M. Kadish, G. B. Maiya, C. Arullo, R. Guillard, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2725. b) M. O. Senge, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 923. c) X. Chi., J. Guerin, R. Guerin, R. A. Haycock, A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2563. d) C. Endnisch, J.-H. Fuhrhop, J. Buschmann, P. Luger, U. Siggel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6671. e) R. J. Abraham, F. Eivazi, H. K. M. Pearson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 699.
83. a) H. Fidler, J. Terpstra, D. A. Wierma, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6895. b) P. W. Bohn, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1993**, 44, 37.
84. a) D. C. Barber, R. A. Freitag-Beeston, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95,

4074. b) J. M. Kroon, R. B. M. Koehorst, M. van Dijk, G. M. Sanders, E. J. R. Sudhölter, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 615. c) E. Eichhorn, D. Wörhrlé, D. Pressner, *Liq. Cryst.* **1997**, 22, 643.
85. a) M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371. b) D. A. Lightner, J. K. Gawronski, W. M. D. Wijekoon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6354.
86. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, A. Stone, *Chem. Phys.* **1989**, 133, 395.
87. a) M. Gouterman, *J. Mol. Spectroscopy* **1961**, 6, 138. b) M. Gouterman, G. H. Wagnière, L. C. Snyder, *J. Mol. Spectroscopy* **1963**, 11, 108. c) A. Rest, *Light, Chemical Change and Life: A Source Book in Photochemistry*. J. D. Coyle, R. R. Hill and D. R. Roberts Eds., The Open University Press, Great Britain **1982**, p. 43.
88. J. M. Ribó, J. M. Bofill, J. Crusats, R. Rubires, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2733.
89. J. M. Ribó, J. Crusats, J. A. Farrera, M. L. Valero, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 681.
90. R. Rubires, J. A. Farrea, J. M. Ribó, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 436.
91. N. E. Kagan, R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5484.
92. A. Corsini, O. Herrmann, *Talanta* **1996**, 33, 335.
93. S. Bagdonas, R. Rotomskis, *Lithuanian J. Phys.* **1998**, 38, 75.
94. a) R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature* **1949**, 164, 658. b) G. Porter, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1950**, 200, 284.
95. G. Porter, M. W. Windsor, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 2088.
96. R. M. Danziger, K. H. Bar-Eli, K. Weiss, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 2633.
97. R. McNeil, J. T. Richards, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 2290.
98. a) F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, 22, 113. b) R. W. Redmond, J. N. Gamlin, *Photochem. Photobiol.* **1999**, 70, 391.
99. a) D. C. Barber, R. A. Freitag-Beston, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4074. b) R. F. Pasternack, C. Bustamante, P. J. Collings, A. Giannetto, E. J. Gibbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5393.
100. a) A. A. Krasnovsky Jr., K. V. Neverov, S. Y. Egorov, B. Roeder, T. Levald, *J. Photochem. Photobiol.* **1990**, 5, 245. b) C. Tanielian, G. Heinrich, *Photochem. Photobiol.* **1995**, 61, 131. c) R. F. Khairutdinov, N. Serpone, *J. Phys. Chem.* **1995**,

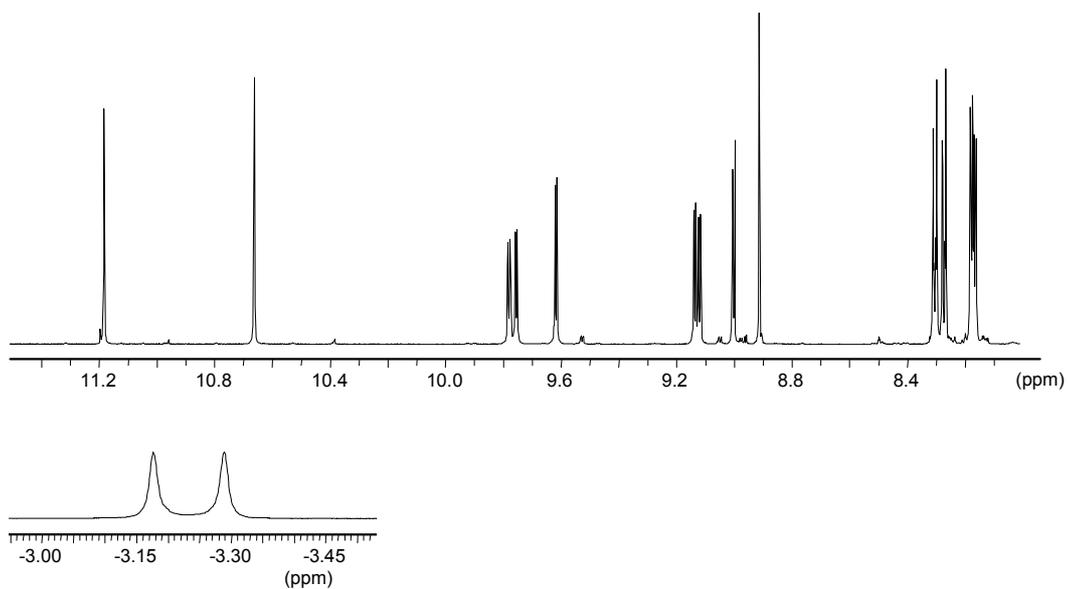
- 99, 11952.
101. A. P. Schaap, *Singlet Molecular Oxygen*. Downed, Hutchinson and Ross, Inc., Stroudsburg, PA, **1976**.
102. R. Schmidt, E. Afshari, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, 96, 788.
103. K. O. Zahir, A. Haim, *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, 63, 167.
104. M. Okamoto, F. Tanaka, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 177.
105. P. R. Ogilby, J. Sanetra, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4689.
106. D. R. Adams, F. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1972**, 68, 586.
107. a) I. M. Byteva, G. P. Gurinovitch, *J. Lumin.* **1979**, 21, 17. b) J. R. Hurst, J. D. McDonald, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2065.
108. a) D. J. Carlsson, T. Suprunchuck, D. M. Wiles, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 3728. b) C. S. Foote, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 104. c) A. A. Gorman, G. Lovering, M. A. J. Rodges, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4527. d) D. F. Evans, J. N. Tucker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, 72, 1661.
109. a) F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, 24, 663. b) R. D. Scurlock, S. Nonell, S. E. Braslavsky, P. R. Ogilby, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3521. c) C. Martí, O. Jürgens, O. Cuenca, M. Casals, S. Nonell, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, 97, 11.
110. a) R. Schmidt, C. Tanielian, R. Dunsbach, C. Wolff, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, 79, 11. b) E. Oliveros, P. Saurdi-Murasecco, T. Aminian-Saghafi, A. M. Braun, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 79.
111. a) J. Davila, A. Harriman, *Photochem. Photobiol.* **1990**, 51, 9. b) A. A. Krasnovsky Jr., S. Y. Egorov, O. V. Nasarova, E. I. Yartsev, G. V. Ponomarev, *Stud. Biophys.* **1988**, 124, 123. c) B. M. Dzhagarov, K. I. Salokhiddinov, G. D. Egorova, G. P. Gurinovich, *Russ. J. Phys. Chem.* **1987**, 61, 1281. d) M. Rougee, R. V. C. R. Bensasson, *Seances Acad. Sci., Ser. II* **1986**, 302, 1223. e) S. Y. Egorov, A. A. Krasnovsky Jr., O. V. Nazarova, E. I. Yartsev, *Biophysics (Engl. Transl.)* **1986**, 31, 376. f) M. A. J. Rodges, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6201. g) K. I. Salokhiddinov, B. M. Dzhagarov, G. D. Egorova, *Opt. Spectrosc. (USSR)* **1983**, 55, 40.
112. I. Carmichael, G. L. Hug, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, 15, 1.

113. a) J. Andréasson, H. Zetterqvist, J. Kajanus, J. Mårtensson, B. Albinsson, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 9307. b) A. Kyrychenko, J. Andréasson, J. Mårtensson, B. Albinsson, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12613. c) V. Knyukshto, E. Zenkevich, E. Sagun, A. Shulga, S. Bachilo, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 297, 97.
114. M. Carey, *EPA Newslett.* 1994, 52, 21.
115. a) G. S. Nahor, J. Rabani, F. Grieser, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 697. b) W. A. Lee, M. Graetzel, K. Kalyanasundaram, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 107, 308.
116. K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 478.
117. a) J. D. Spikes, *Photochem. Photobiol.* **1992**, 55, 797. b) V. Nardello, D. Brault, P. Chavalle, J.-M. Aubry, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **1997**, 146. c) J. Mosinger, Z. Mička, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, 1076, 77. d) I. Rosenthal, C. M. Krishna, P. Riesz, E. Ben-Hur, *Radiat. Res.* **1986**, 107, 136.
118. C. Tanielian, C. Wolff, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9825.
119. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, V. Rogers, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman, 5^o Ed. **1989**.
120. a) R. E. Hurd, *J. Magn. Reson.* **1990**, 87, 422. b) M. V. Kienlin, C. T. W. Moonen, A. V. D. Toorm, P. C. M. V. Zijl, *J. Magn. Reson.* **1991**, 93, 423.
121. a) A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 2093. b) W. Willrer, D. Leibfritz, R. Kerssebaum, W. Bermel, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31, 287. c) J. Ruiz-Cabello, G. W. Vuister, C. T. W. Moonen, P. V. Geldeven, J. C. Cohen, P. C. M. V. Zijl, *J. Magn. Reson.* **1992**, 100, 282.
122. a) L. E. Kay, P. Keifer, T. Saarinen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10663. b) G. Kontaxis, J. Slhomehouse, I. D. Lame, J. Keeler, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1994**, 111, 70.

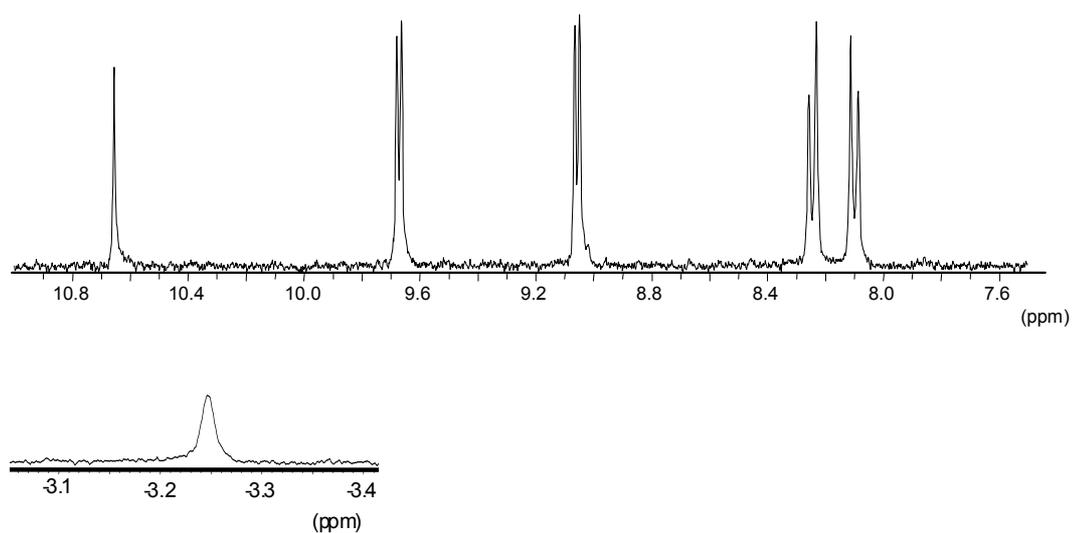
Anexo.

Anexo.

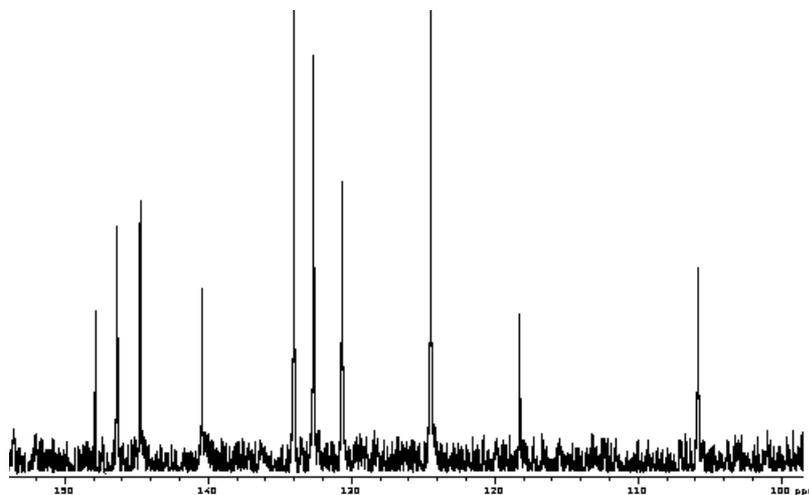
Espectros de RMN de las porfirinas sulfonadas 5,15-difenilsustituidas:



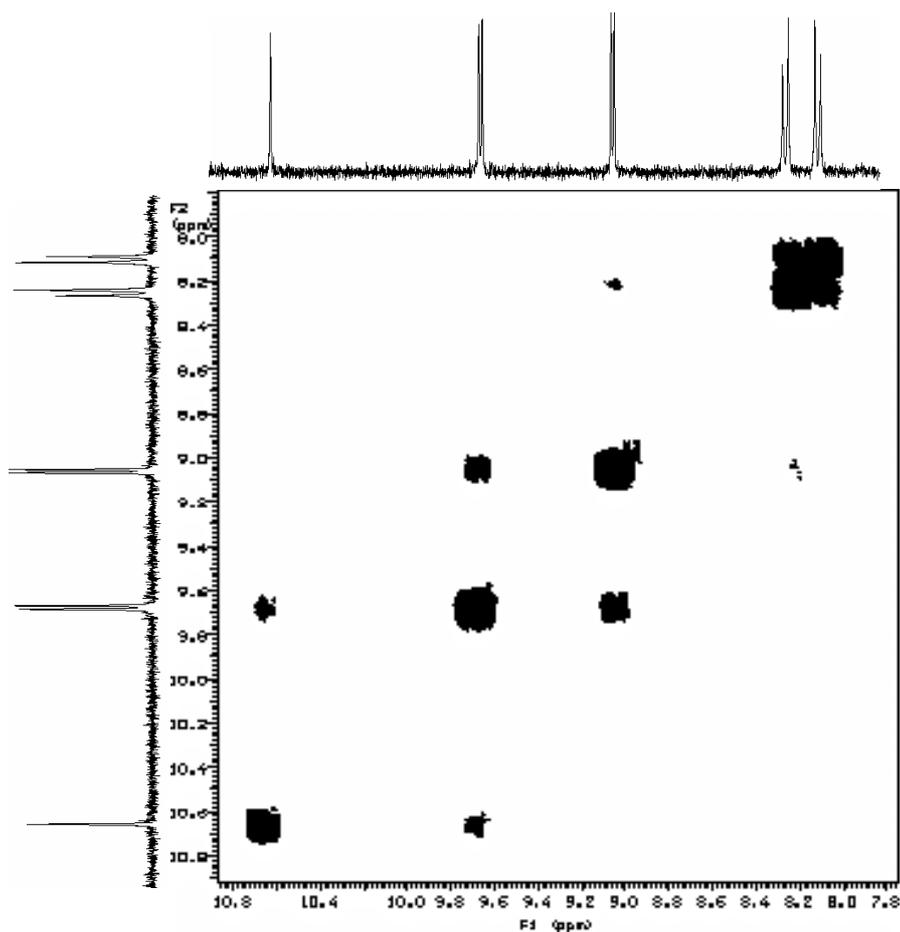
RMN- ^1H de DPPS_3 en $\text{DMSO-}d_6$ a 298 K (600MHz).



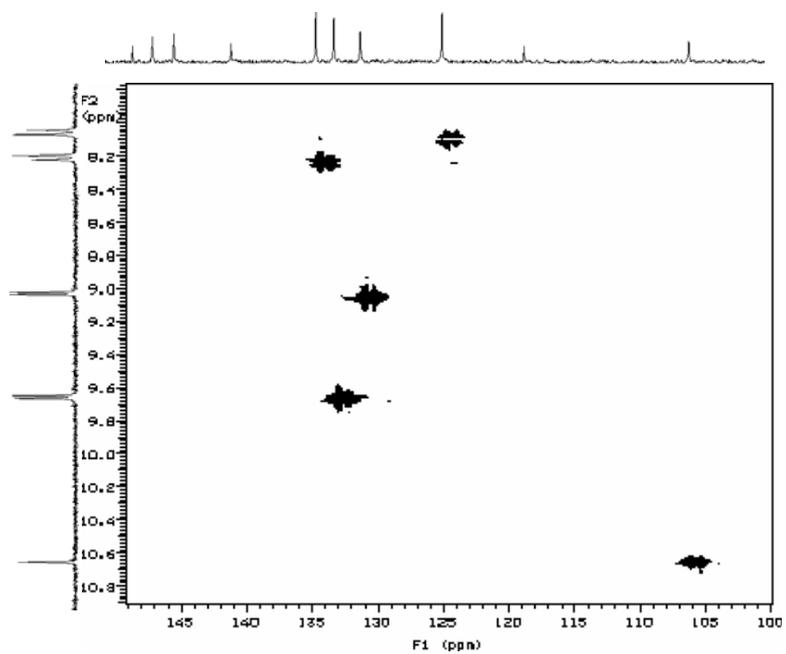
RMN- ^1H de DPPS_{2A} en $\text{DMSO-}d_6$ a 298 K (300 MHz).



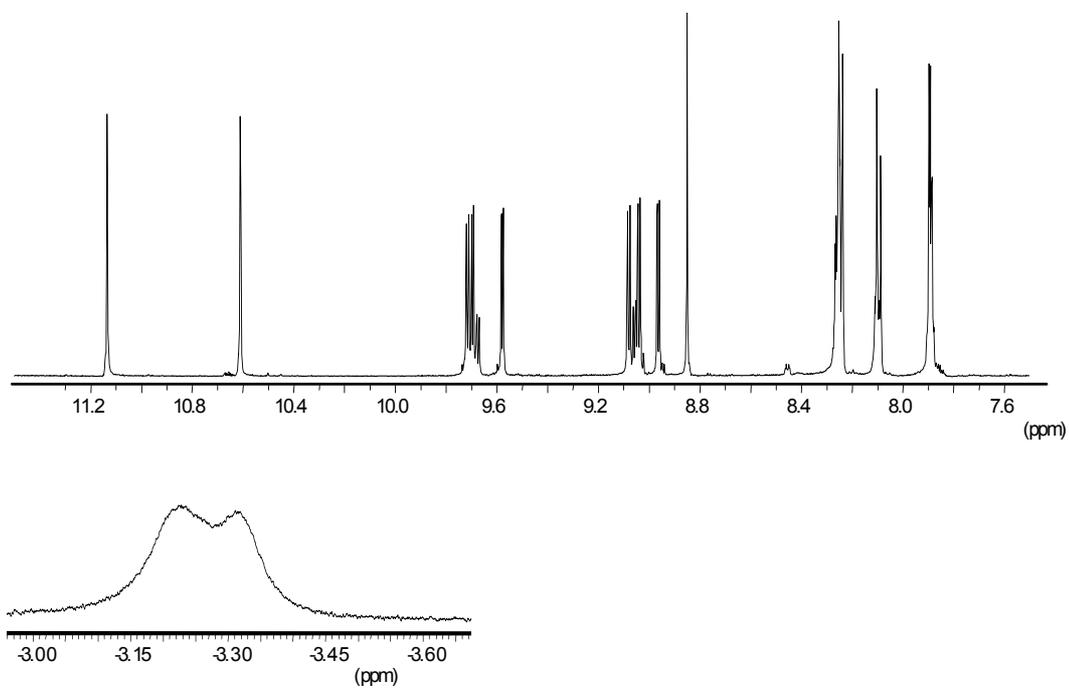
RMN-¹³C de DPPS_{2A} en DMSO-*d*₆ a 298 K (75 MHz).



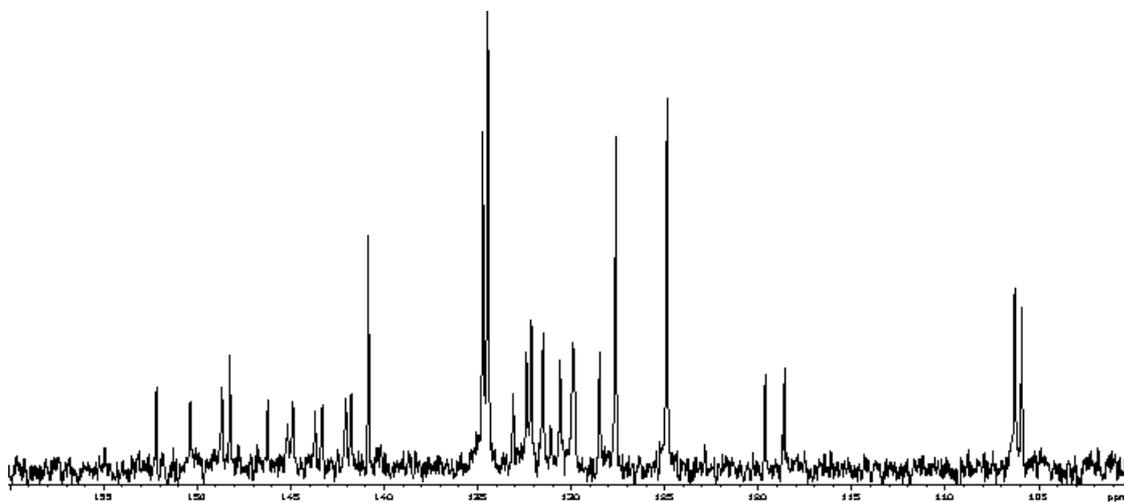
NOESY de DPPS_{2A} en DMSO-*d*₆ a 298 K (300 MHz).



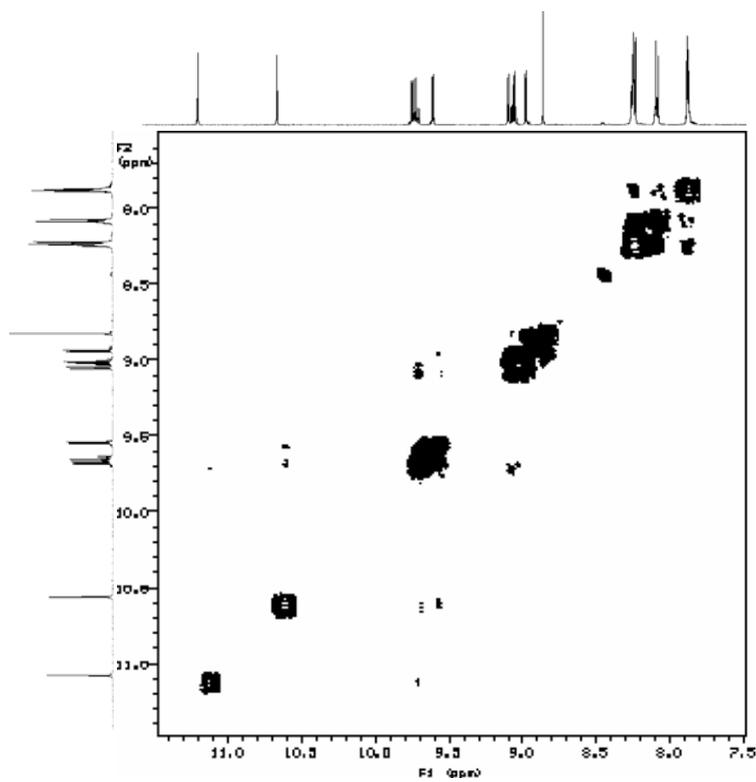
HSQC- ^1H - ^{13}C de DPPS_{2A} en DMSO- d_6 a 298 K (500 MHz).



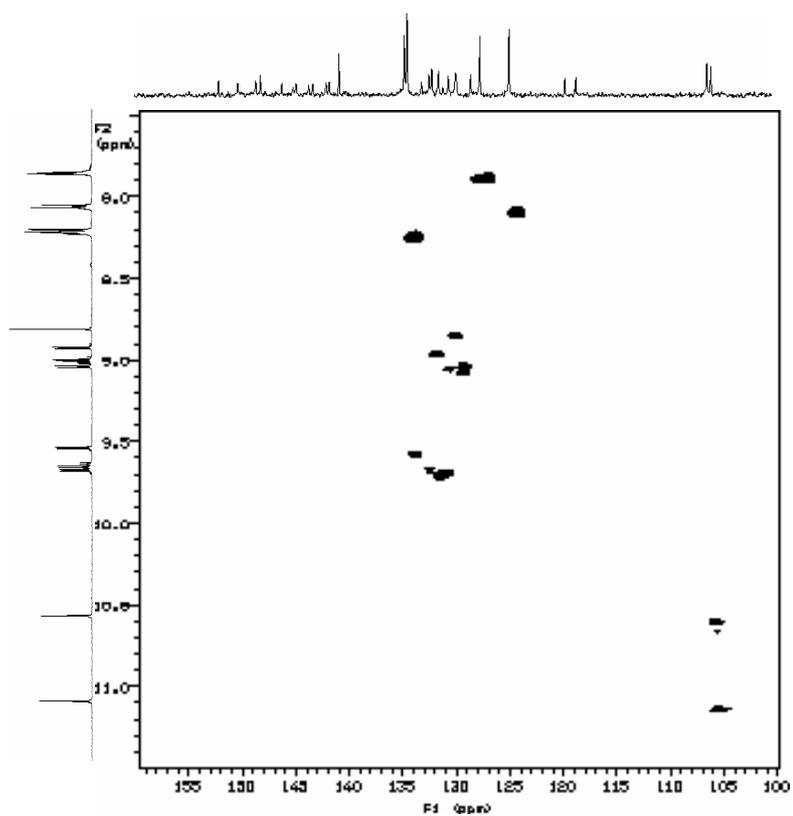
RMN- ^1H de DPPS_{2B} en DMSO- d_6 a 298 K (500 MHz).



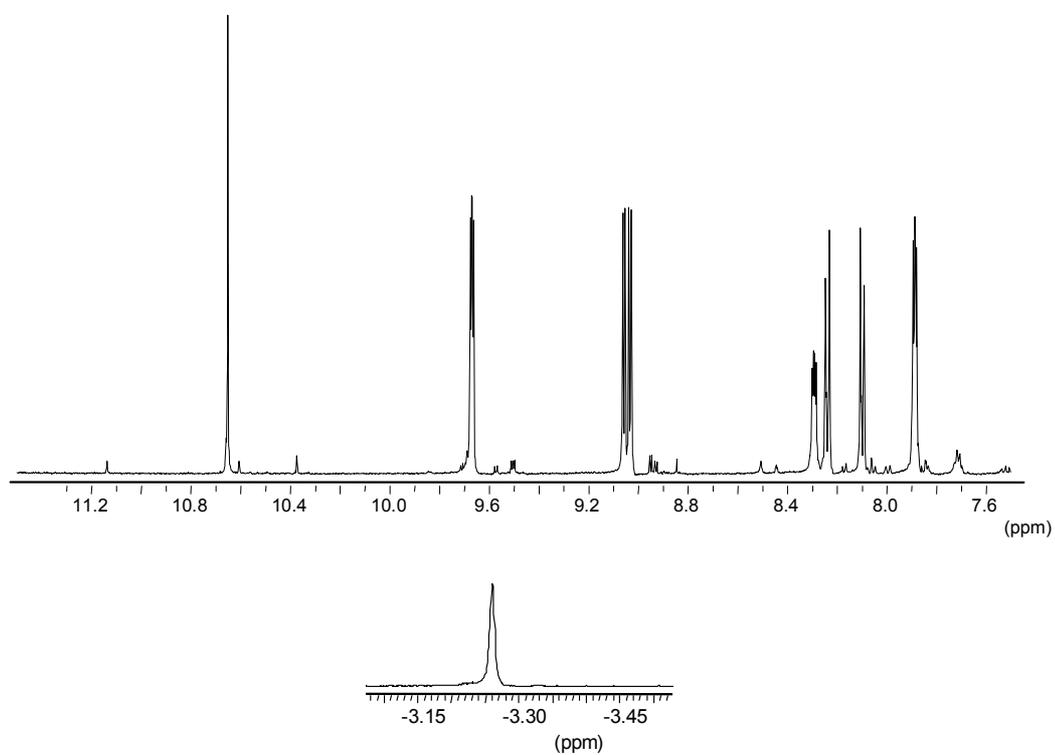
RMN-¹³C de DPPS_{2B} en DMSO-*d*₆ a 298 K (75 MHz).



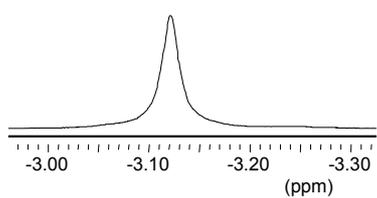
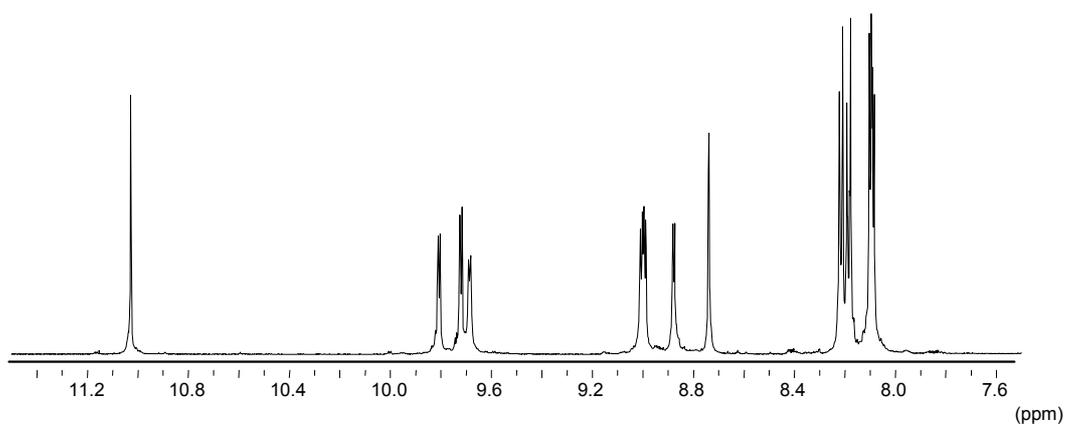
NOESY de DPPS_{2B} en DMSO-*d*₆ a 298 K (300 MHz).



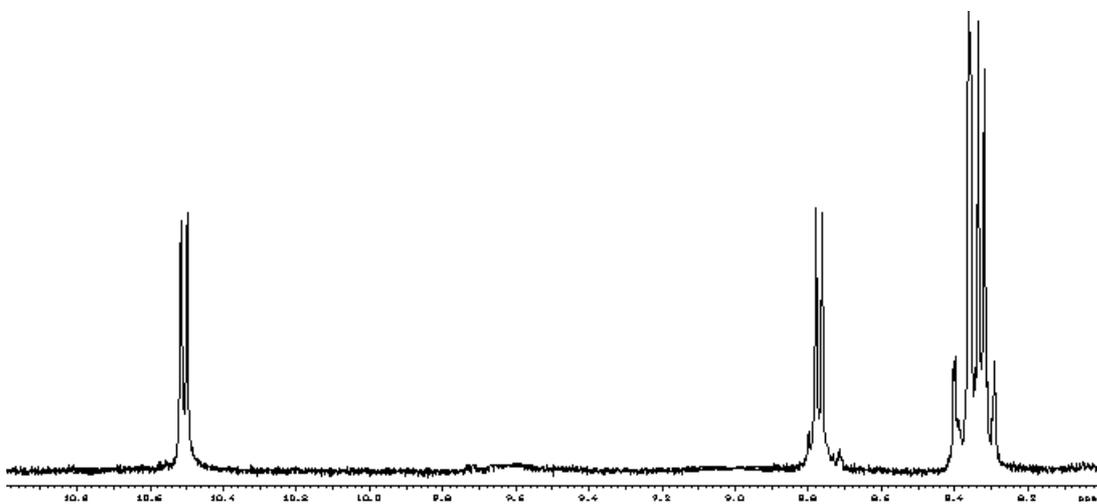
HSQC- ^1H - ^{13}C de DPPS_{2B} en DMSO- d_6 a 298 K (500 MHz).



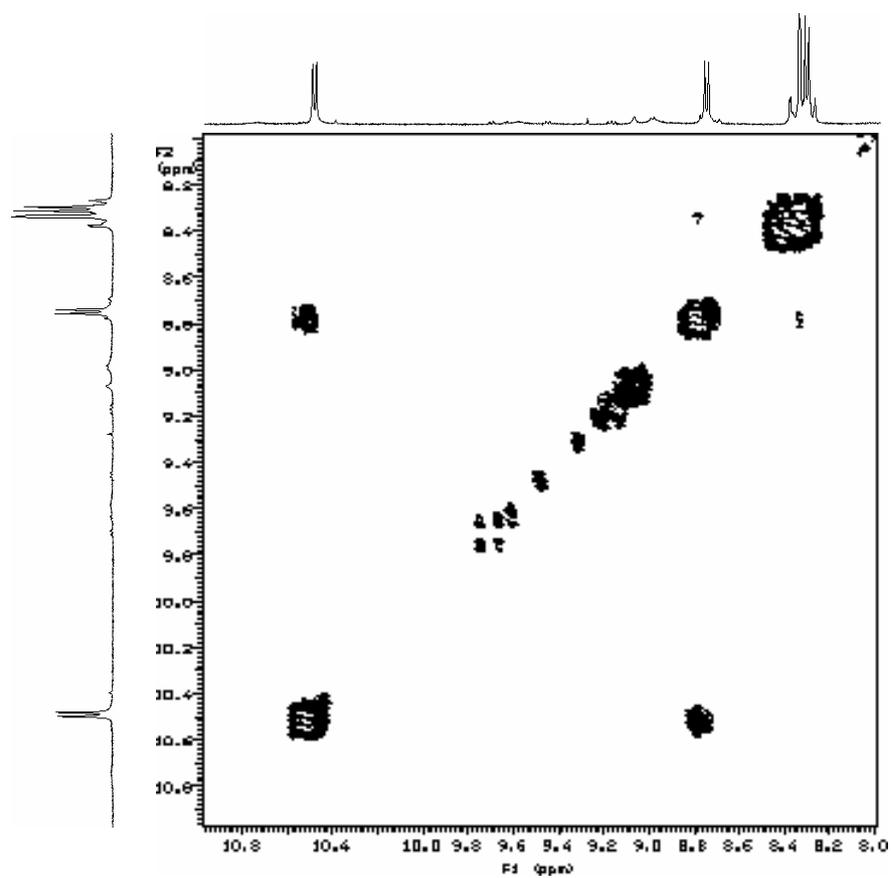
RMN- ^1H de DPPS_{1A} (con DPPS_{1B}) en DMSO- d_6 a 298 K (500 MHz).



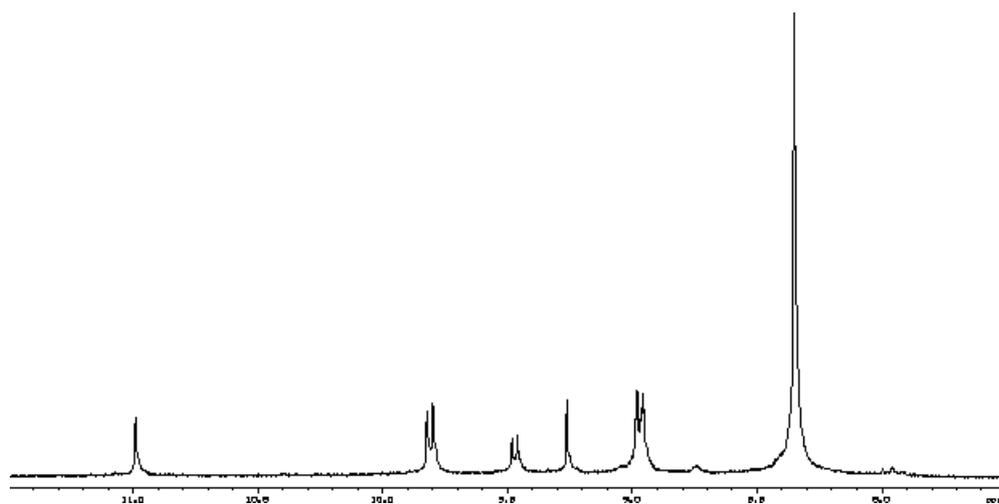
RMN-¹H de BrDPPS₃ en DMSO-*d*₆ a 298 K (600 MHz).



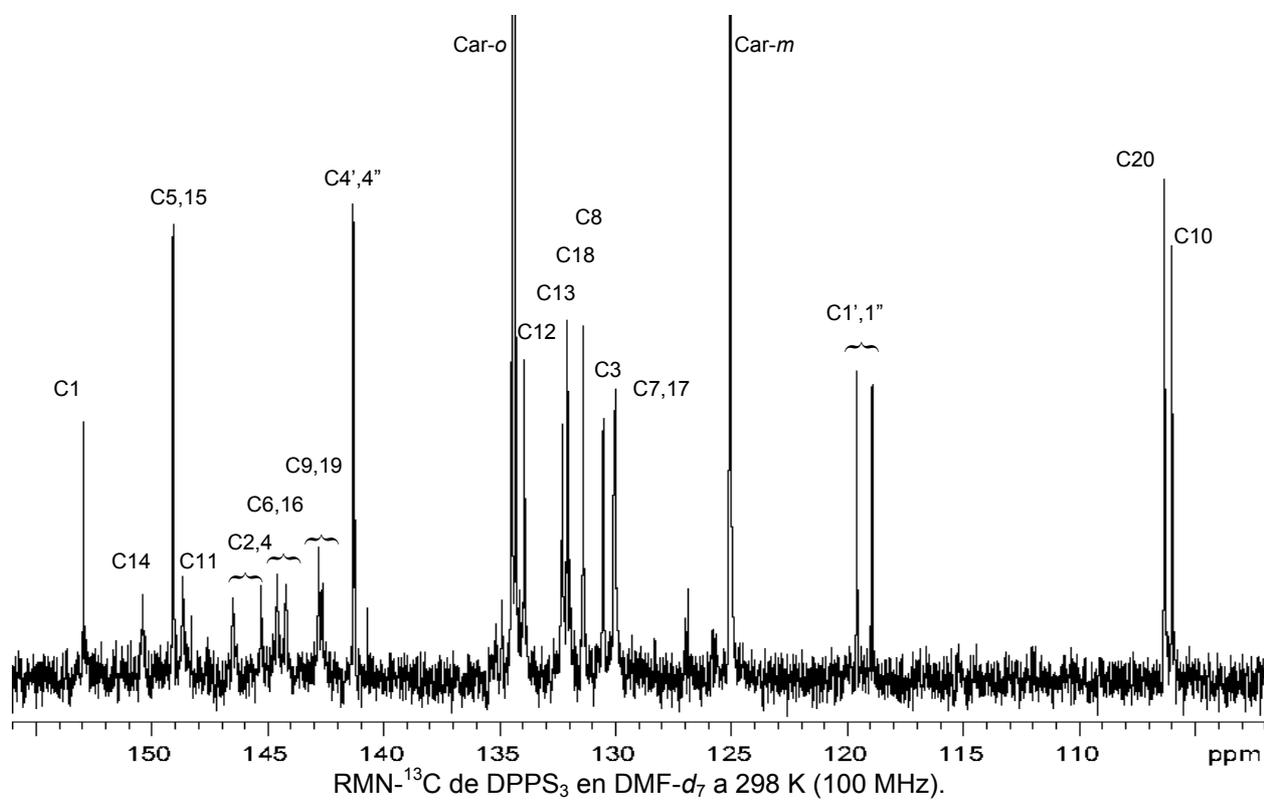
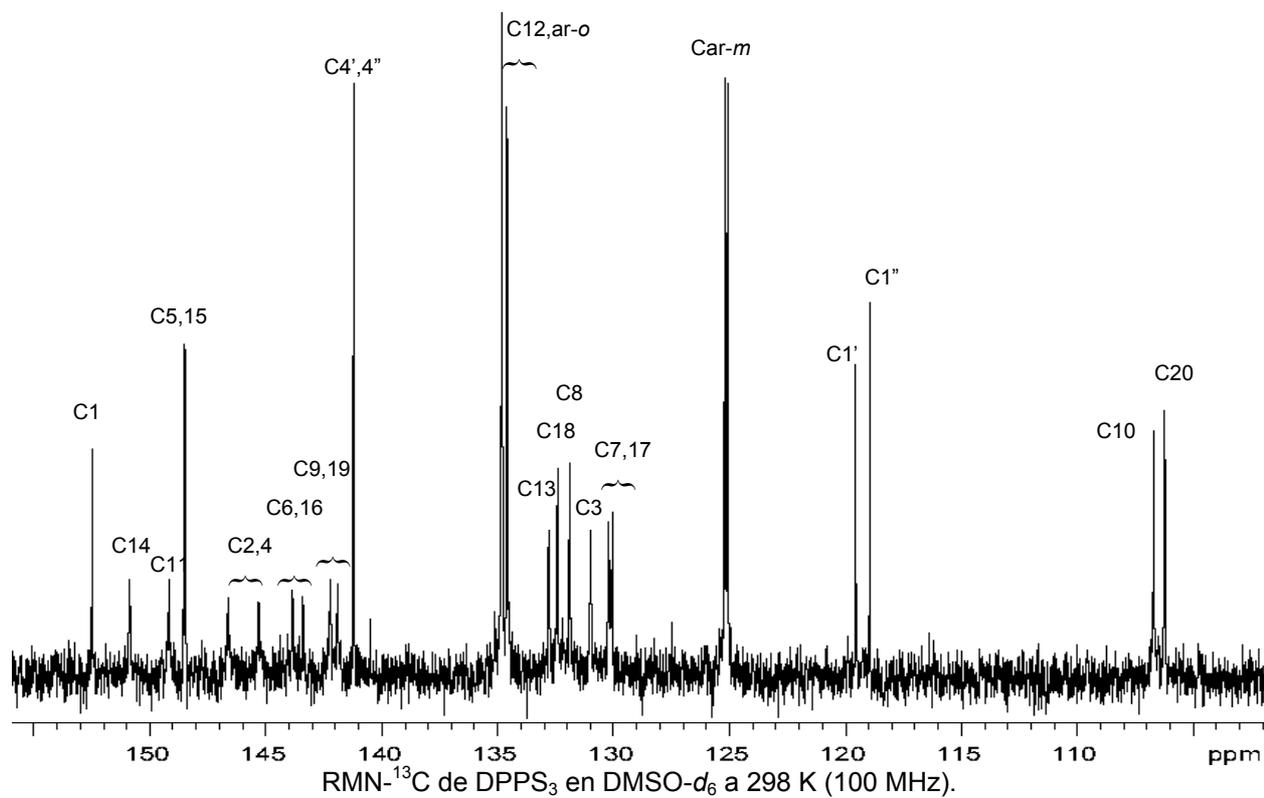
RMN-¹H de DPPS₄ en CD₃OD a 298 K (300 MHz).

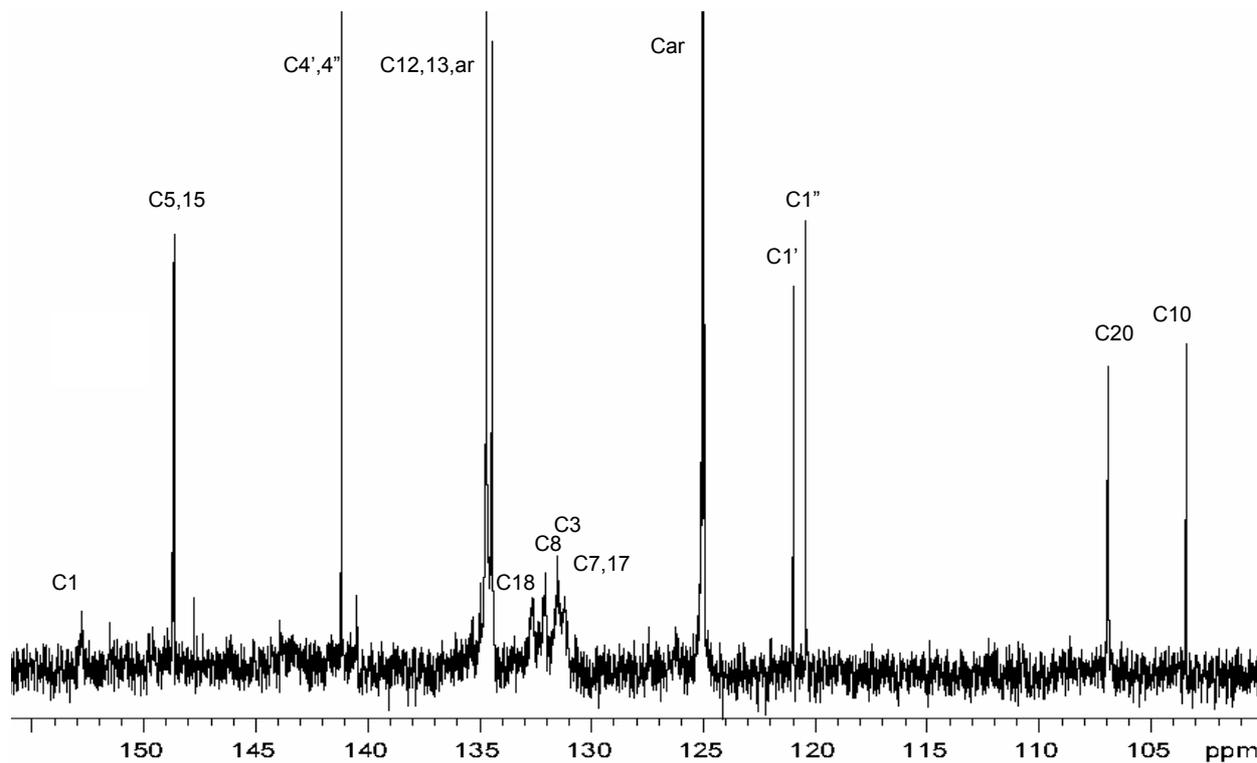


NOESY de DPPS_4 en CD_3OD a 298 K (500 MHz).

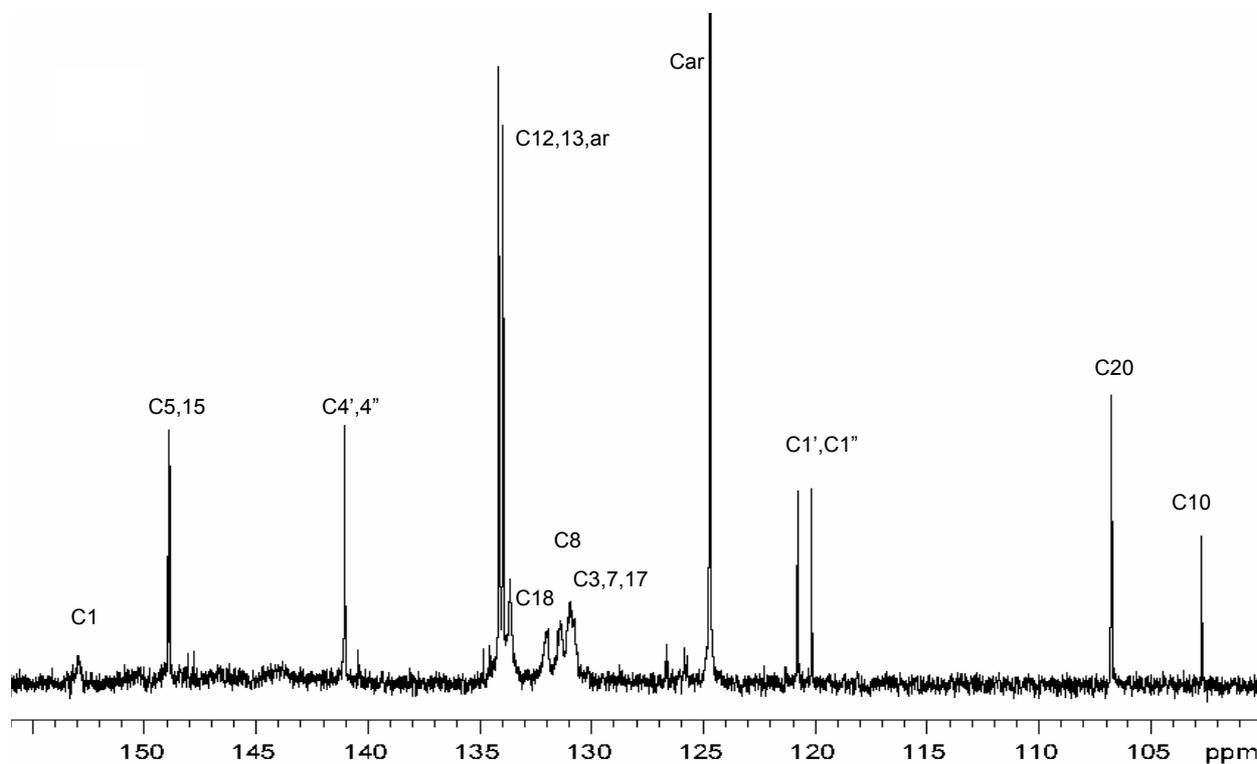


RMN^{-1}H de ZnBrDPPS_3 en CD_3OD a 298 K (200 MHz).

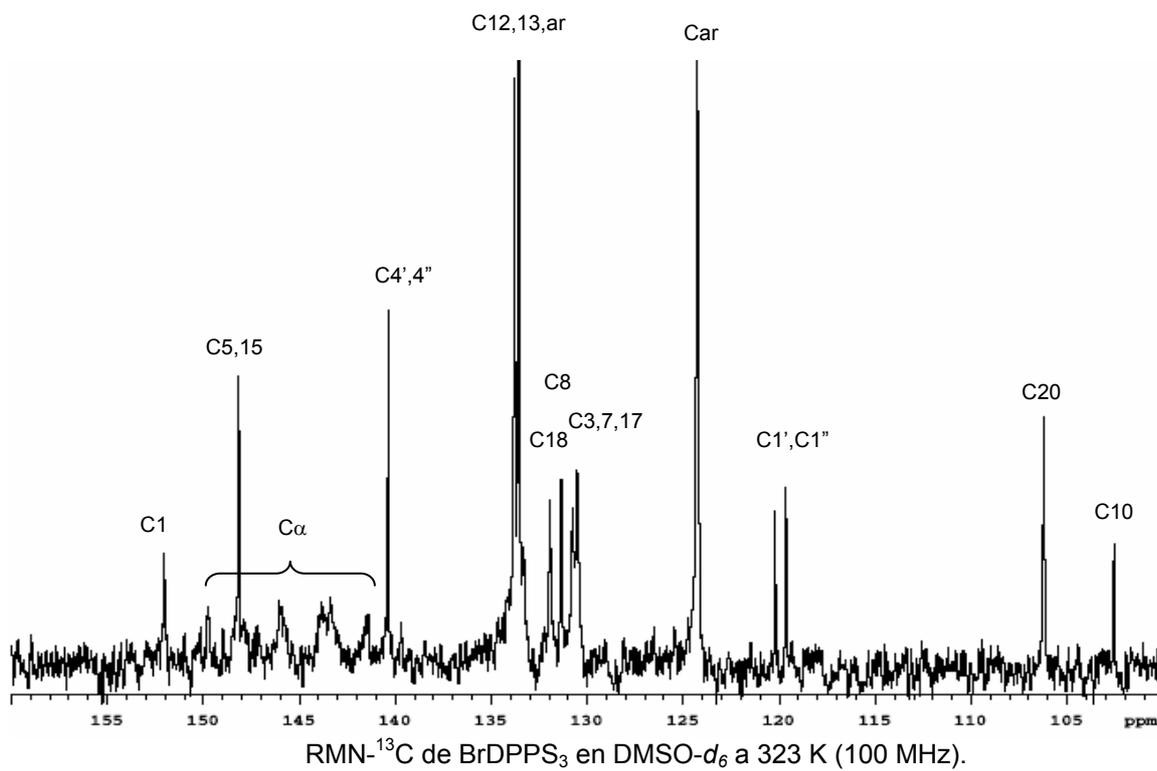


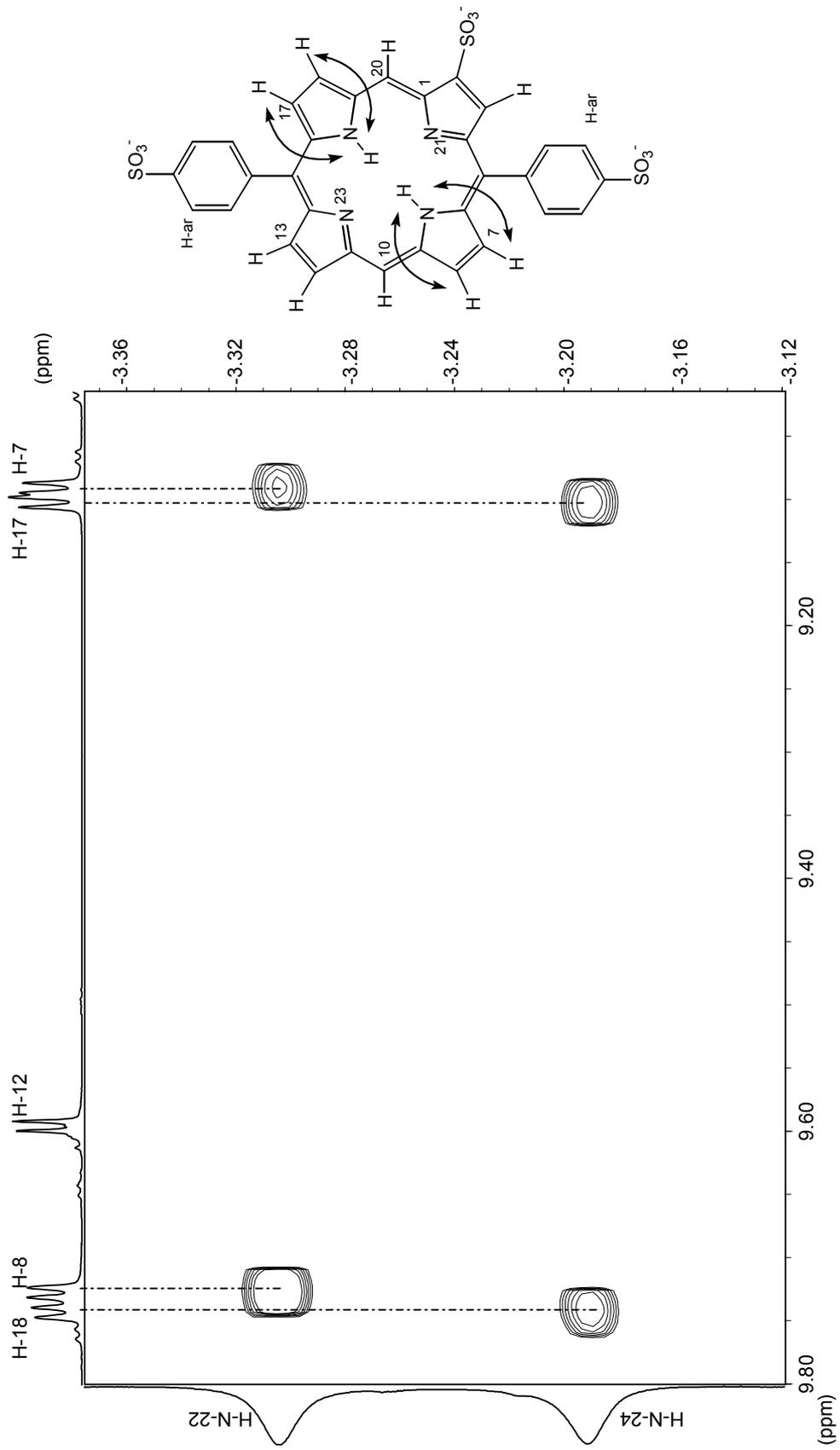


RMN-¹³C de BrDPPS₃ en DMSO-*d*₆ a 298 K (100 MHz).



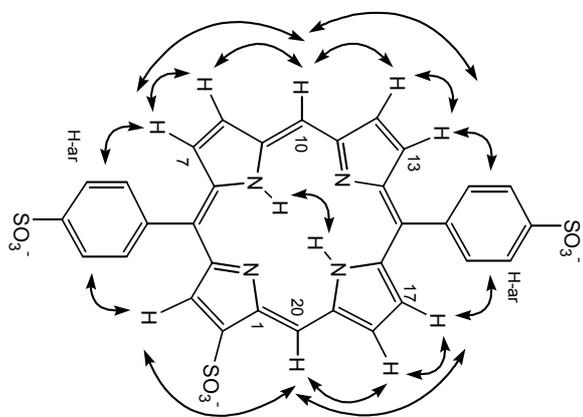
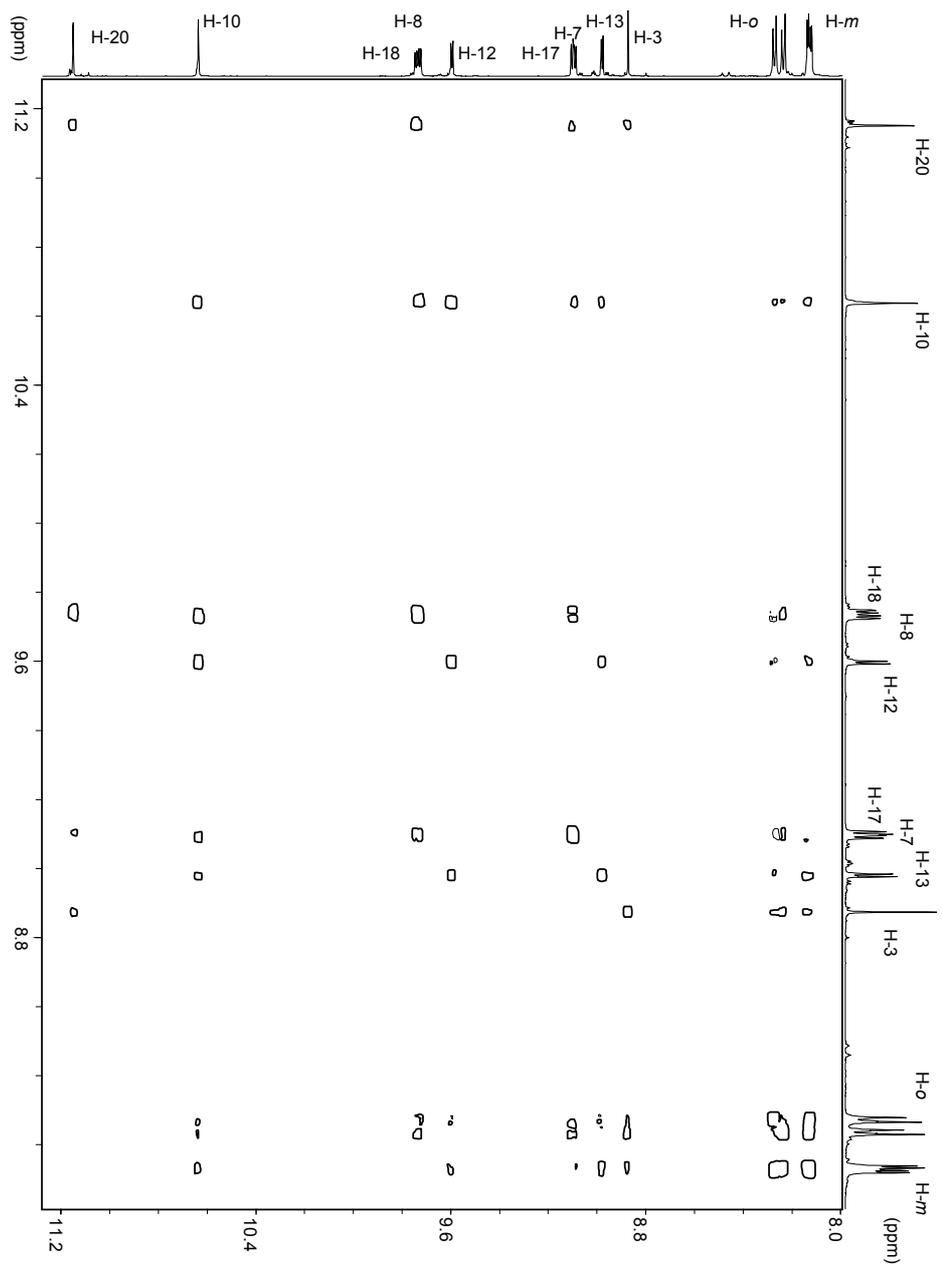
RMN-¹³C de BrDPPS₃ en DMF-*d*₇ a 298 K (100 MHz).

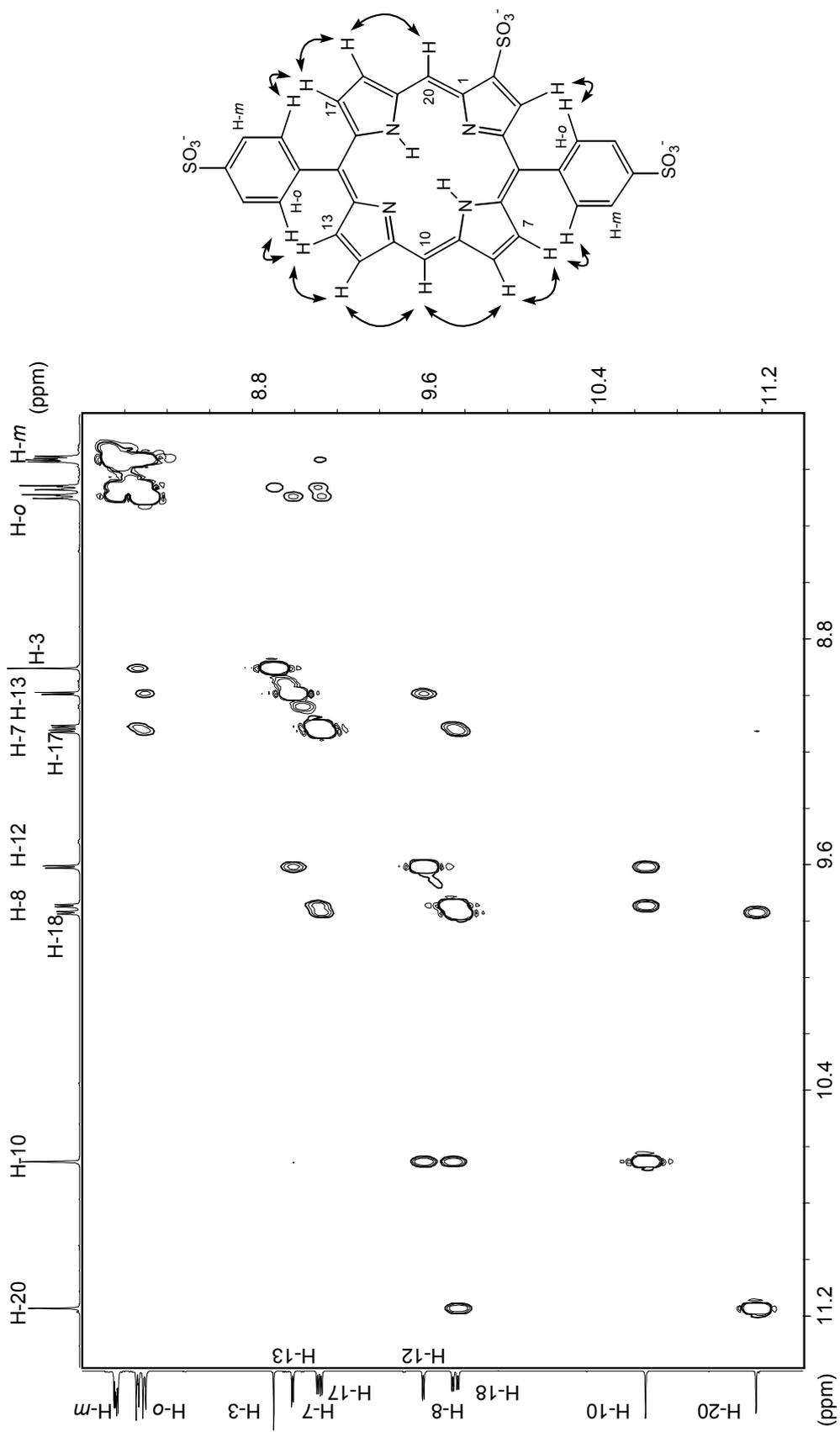




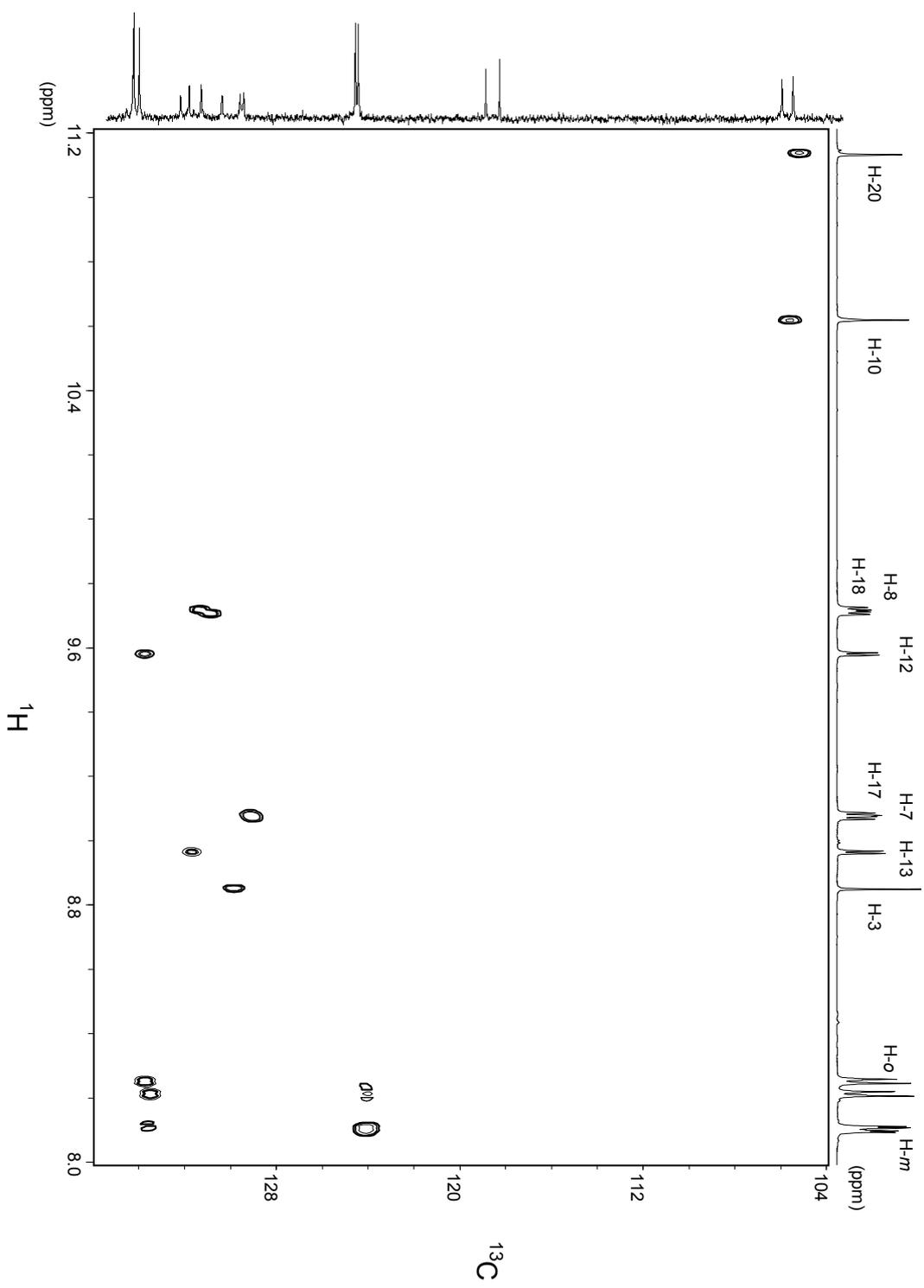
COSY de DPPS₃ en DMSO-d₆ a 298 K (600 MHz) (Zona N-H).

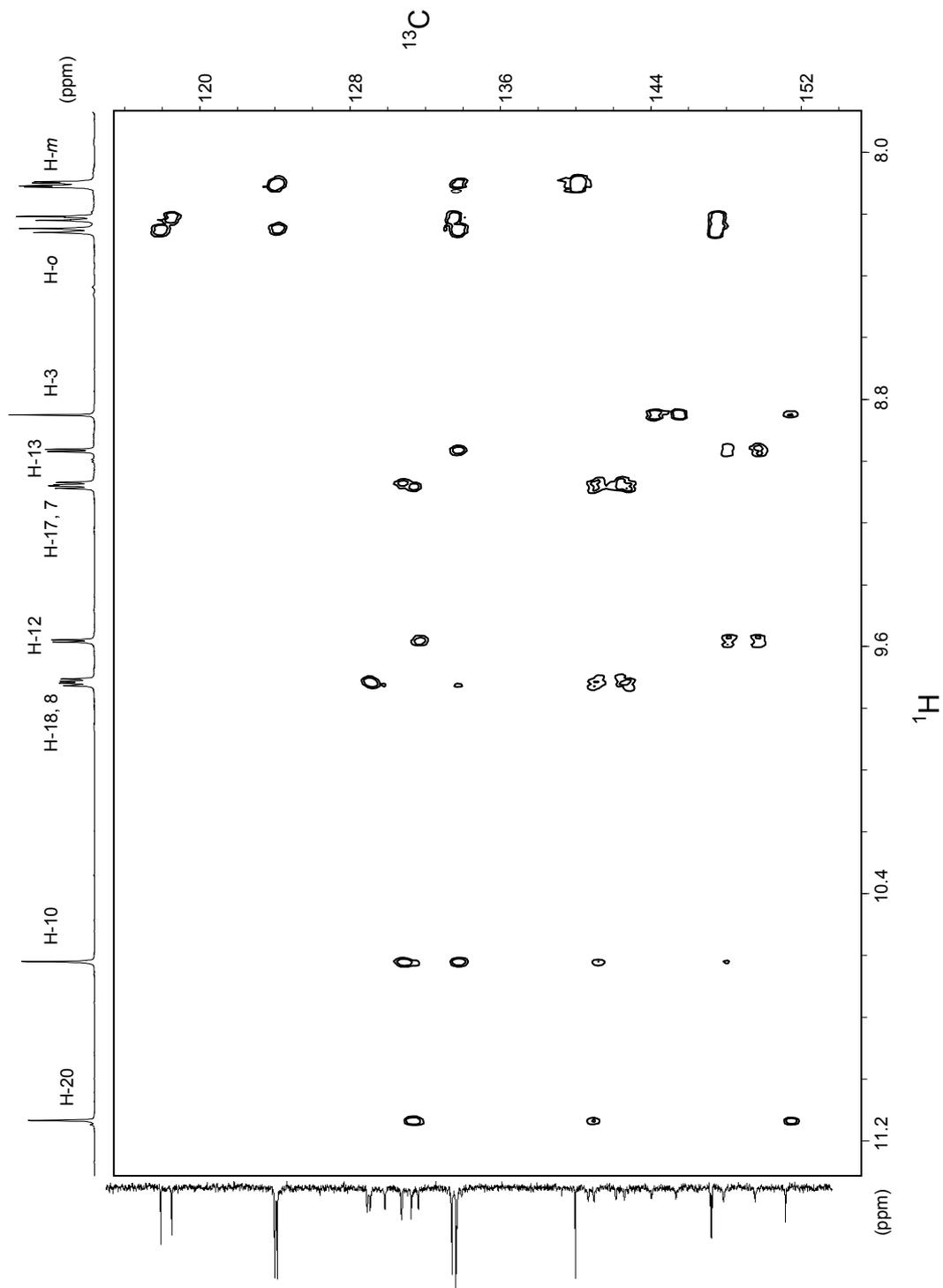
COSY de DPPS₃ en DMSO-d₆ a 298 K (600 MHz).



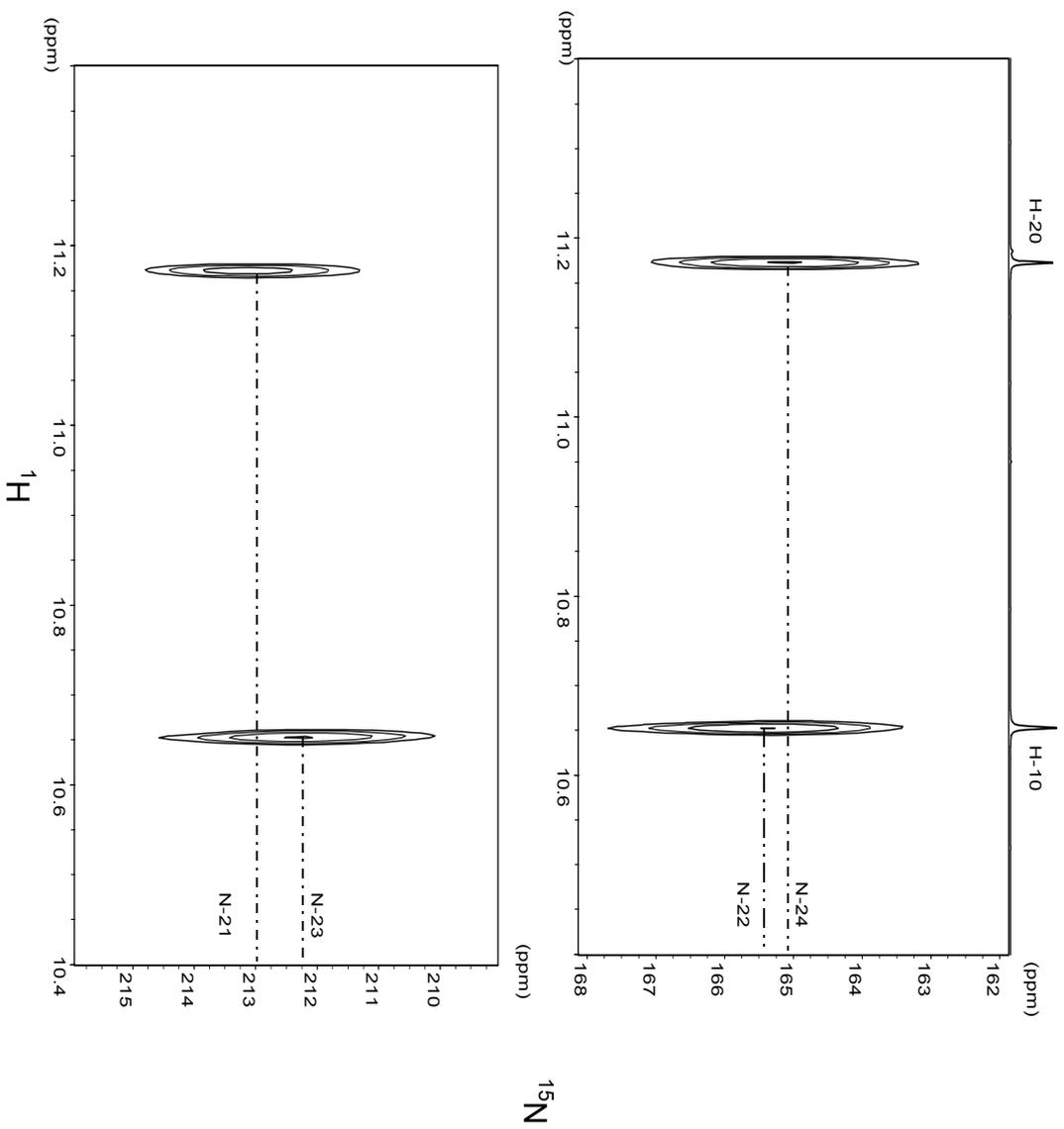


NOESY de DPPS₃ en DMSO-d₆ a 298 K (600 MHz).

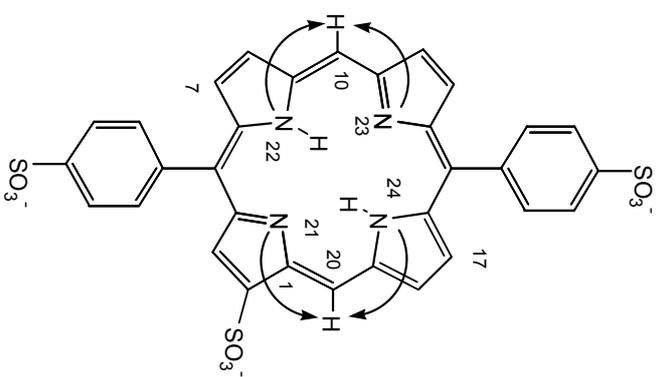


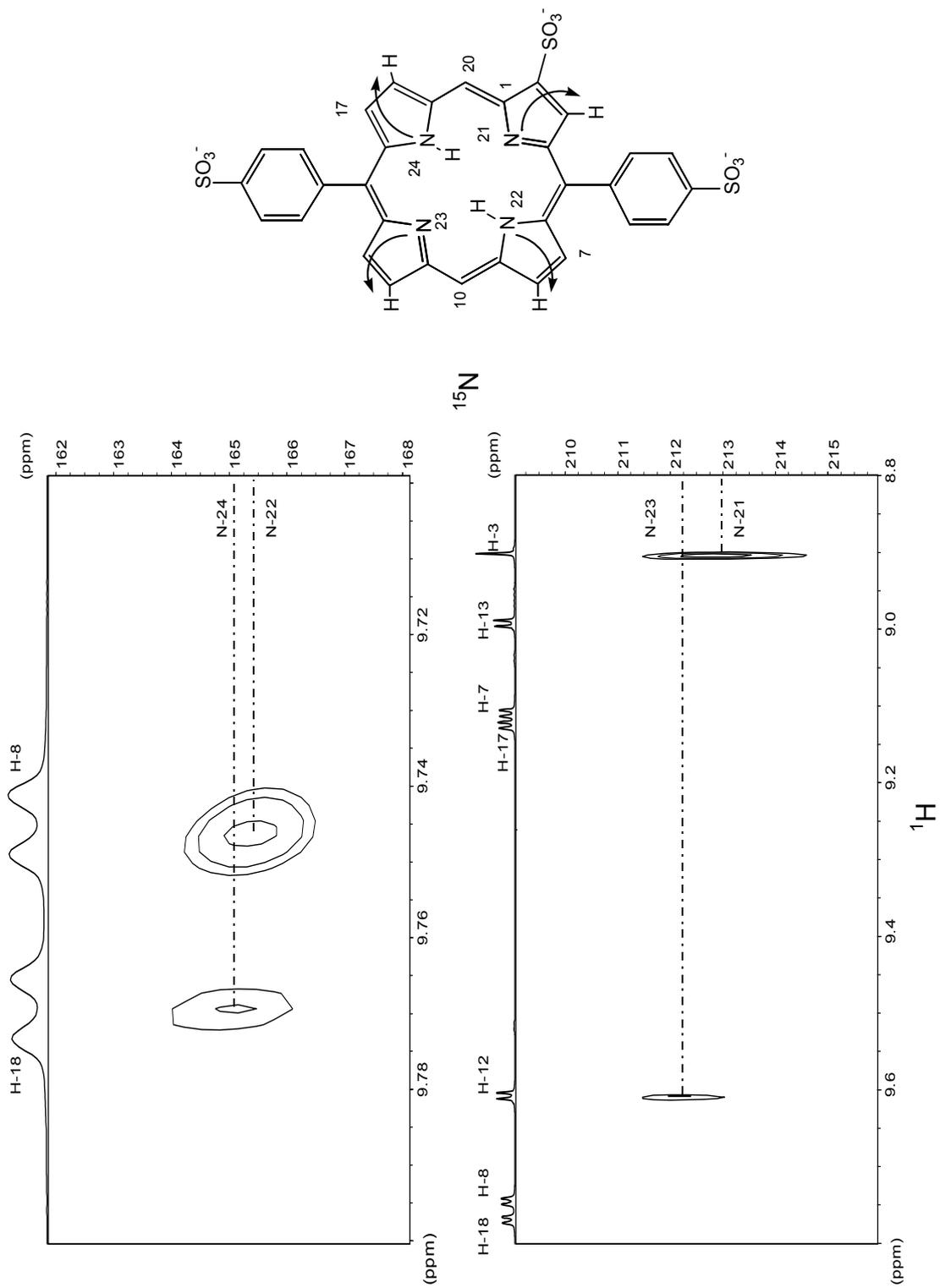


HMBC-¹H-¹³C de DPPS₃ en DMSO-*d*₆ a 298 K (600 MHz).

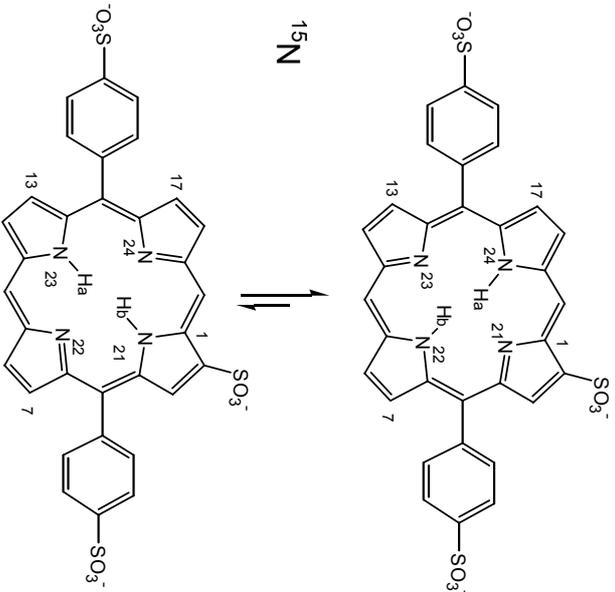
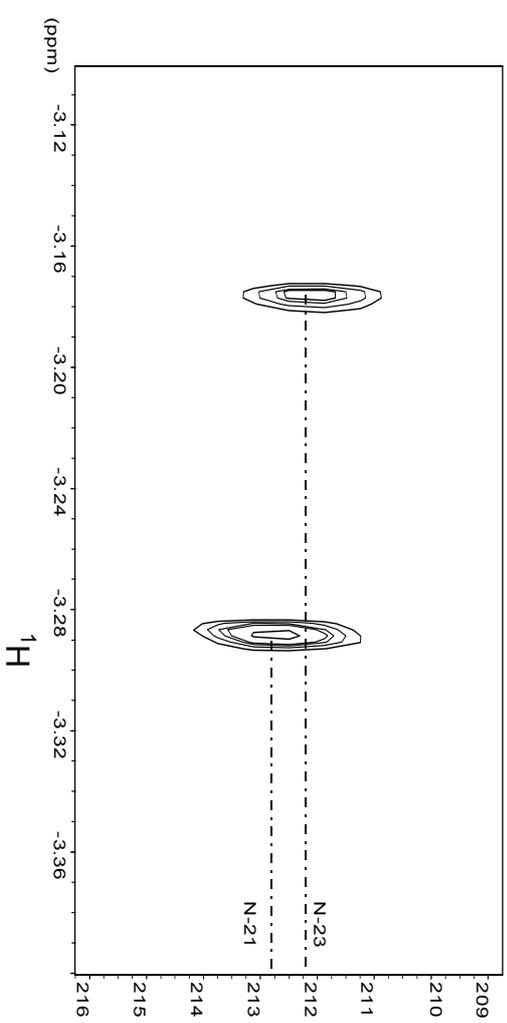
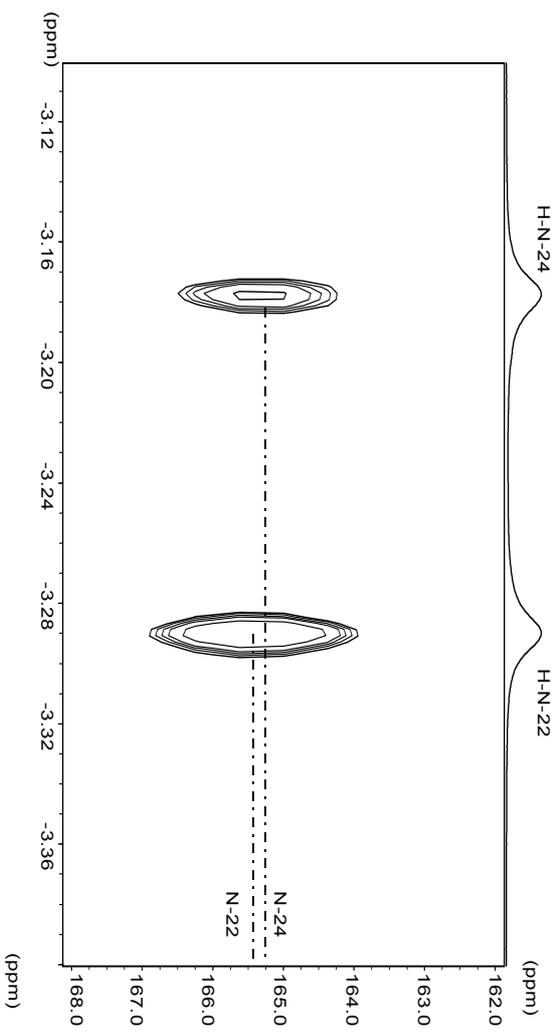


HMBC- ^1H - ^{15}N de DPPS₃ en DMSO- d_6 a 298 K (600 MHz) (Sección parcial H-C).

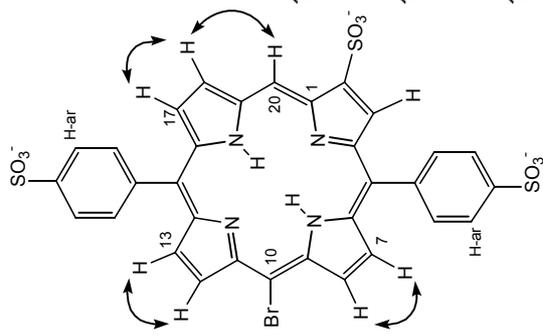
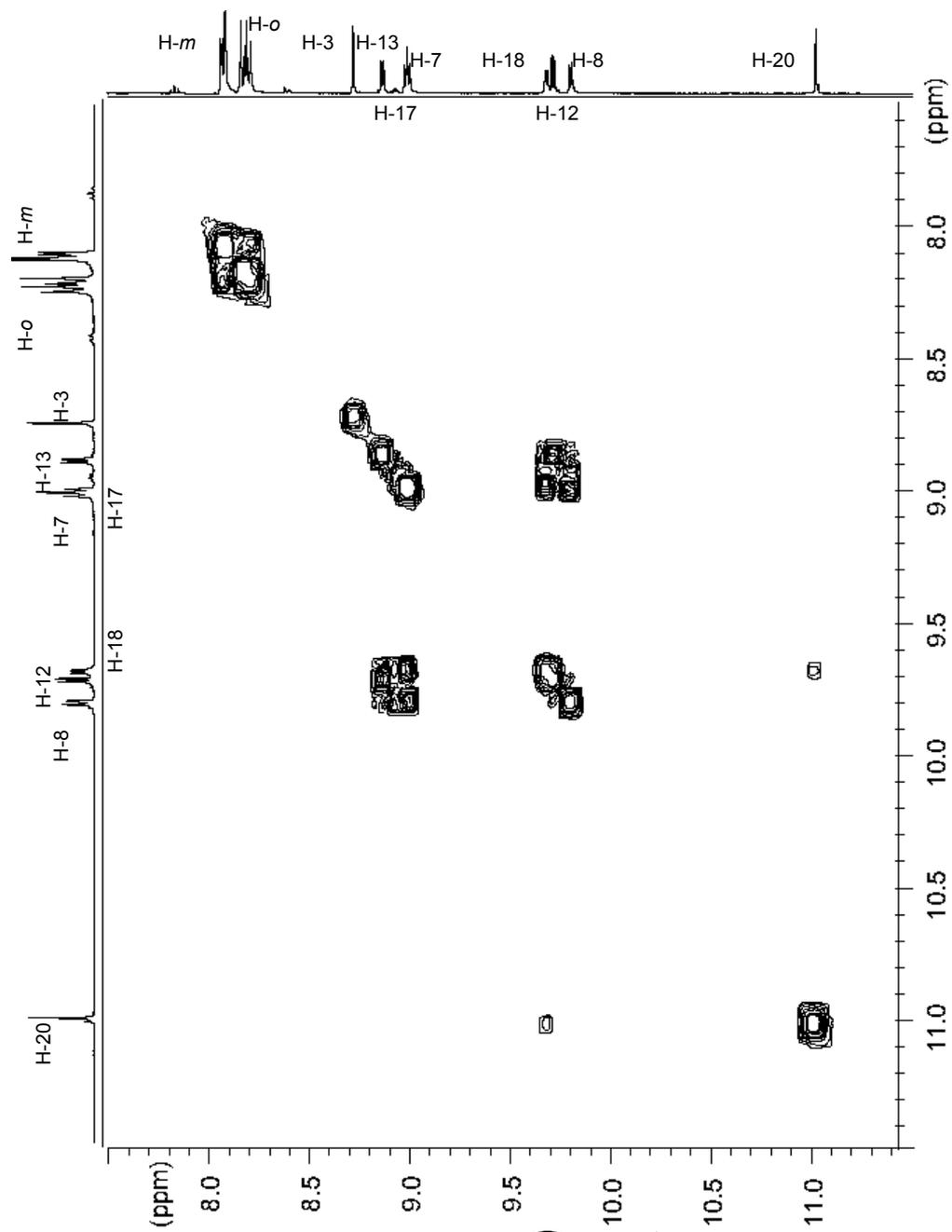




HMBC-¹H-¹⁵N de DPPS₃ en DMSO-*d*₆ a 298 K (600 MHz) (Secciones parciales H-C).

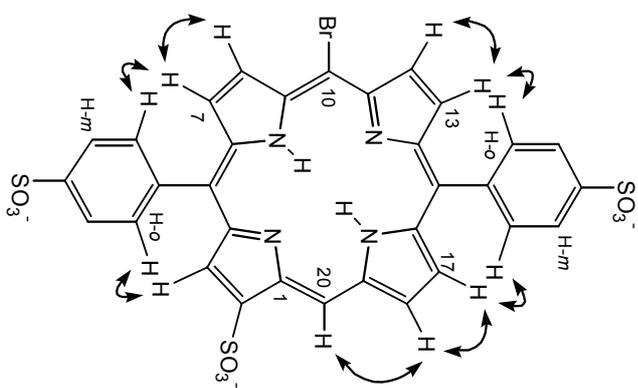
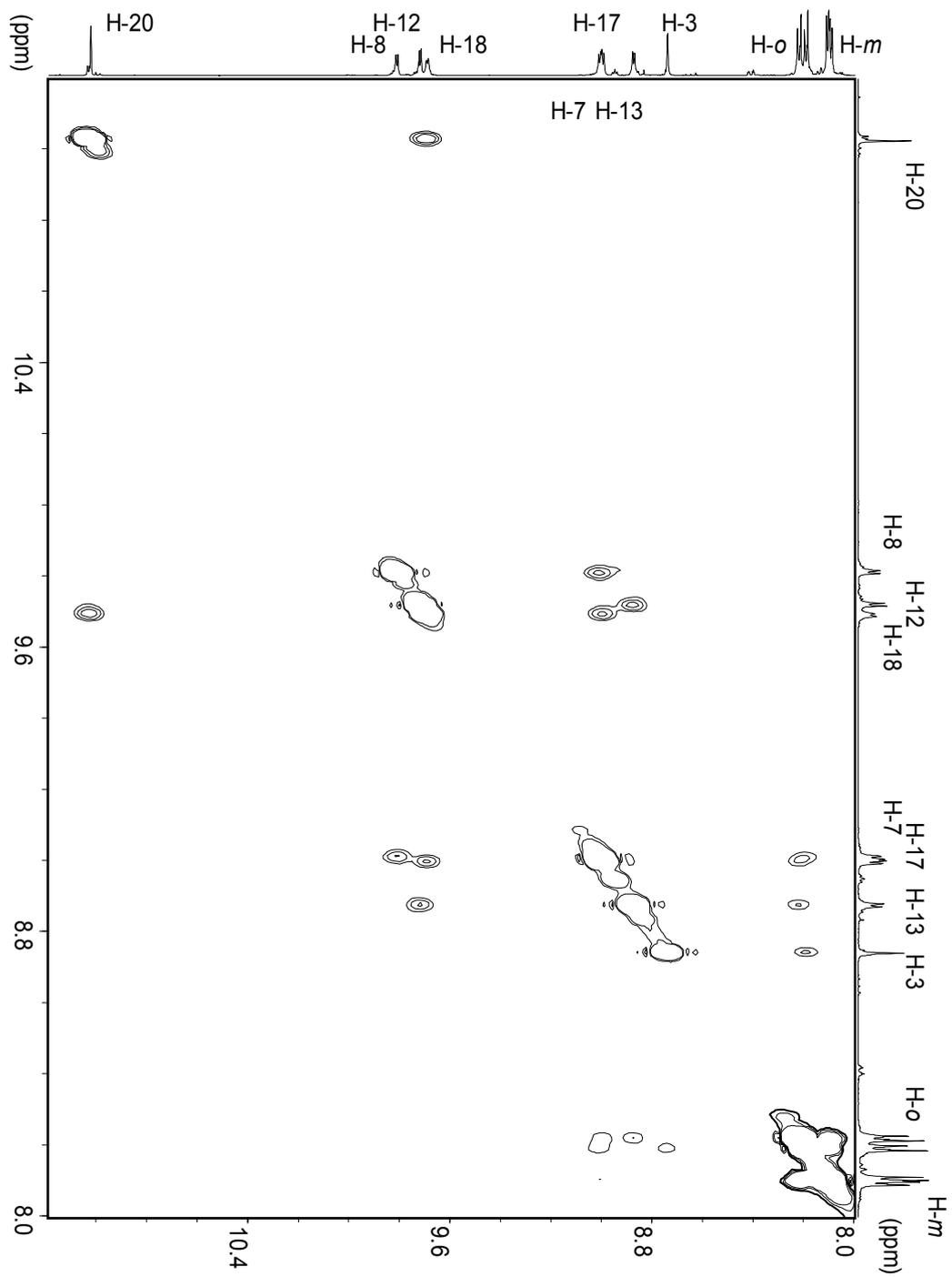


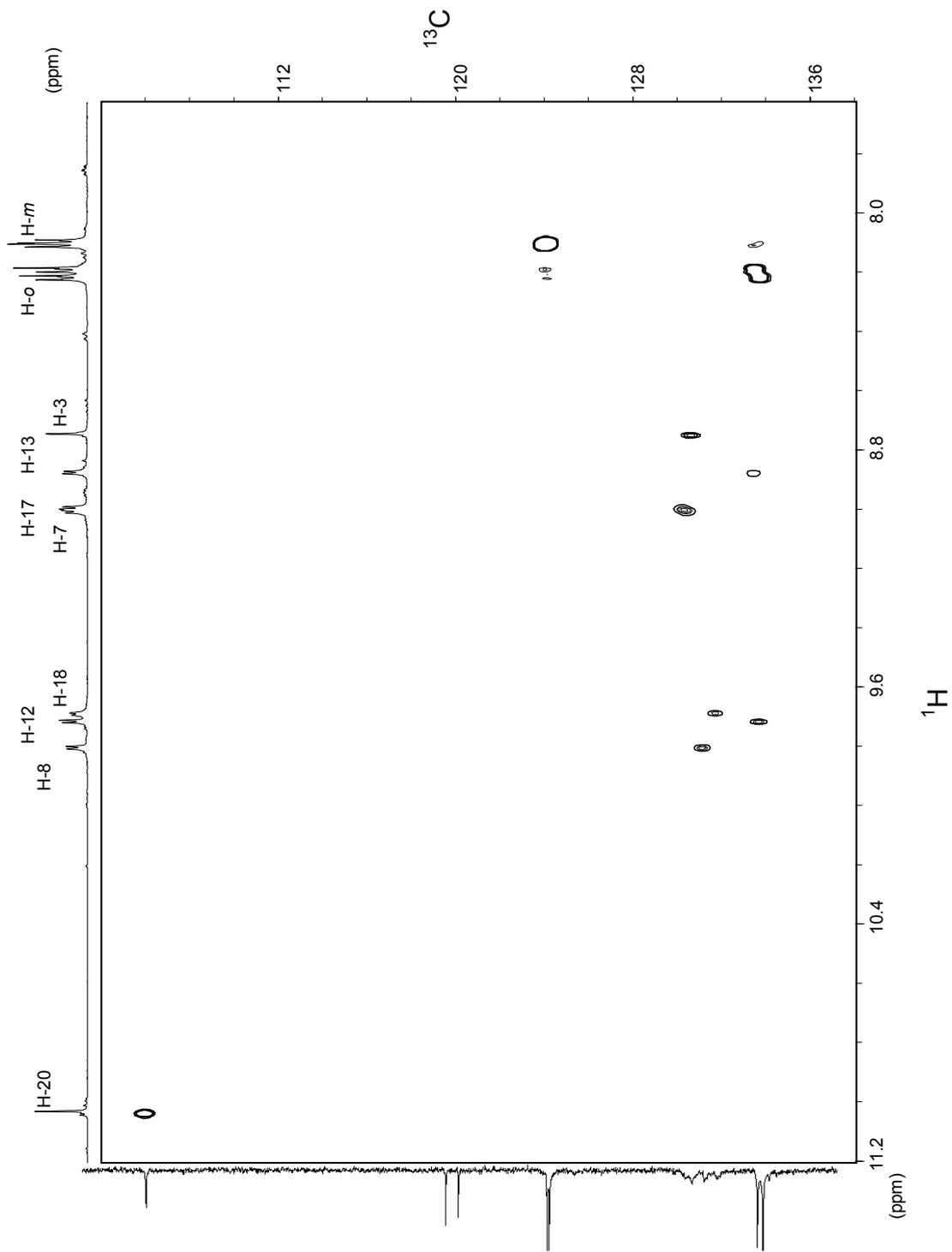
HSQC- ^1H - ^{15}N de DPPS₃ en DMSO-*d*₆ a 298 K (600 MHz) (Sección parcial H-N).



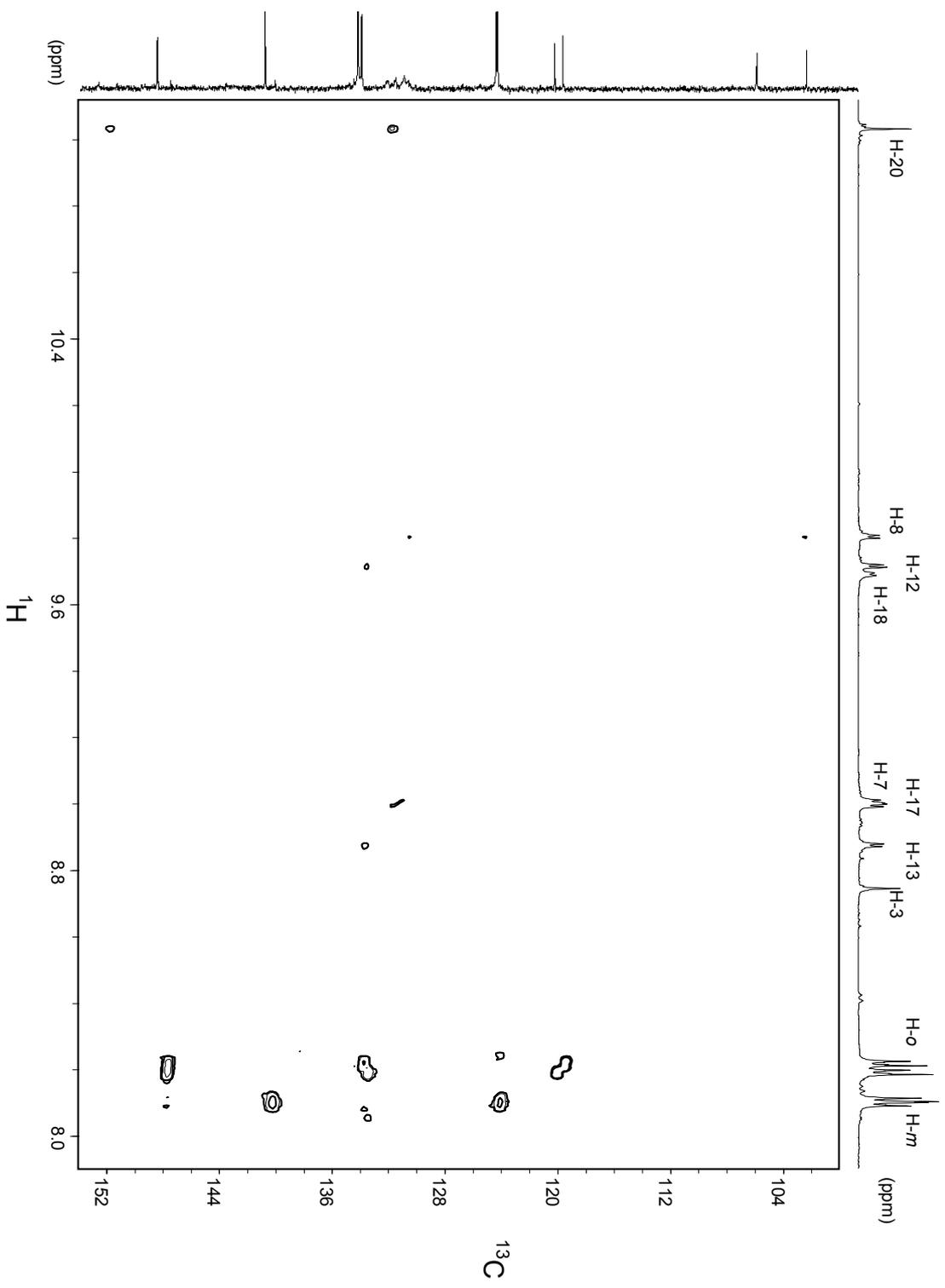
COSY de BrDPPS₃ en DMSO-*d*₆ a 298 K (400 MHz).

NOESY de BrDPPS₃ en DMSO-d₆ a 298 K (600 MHz).

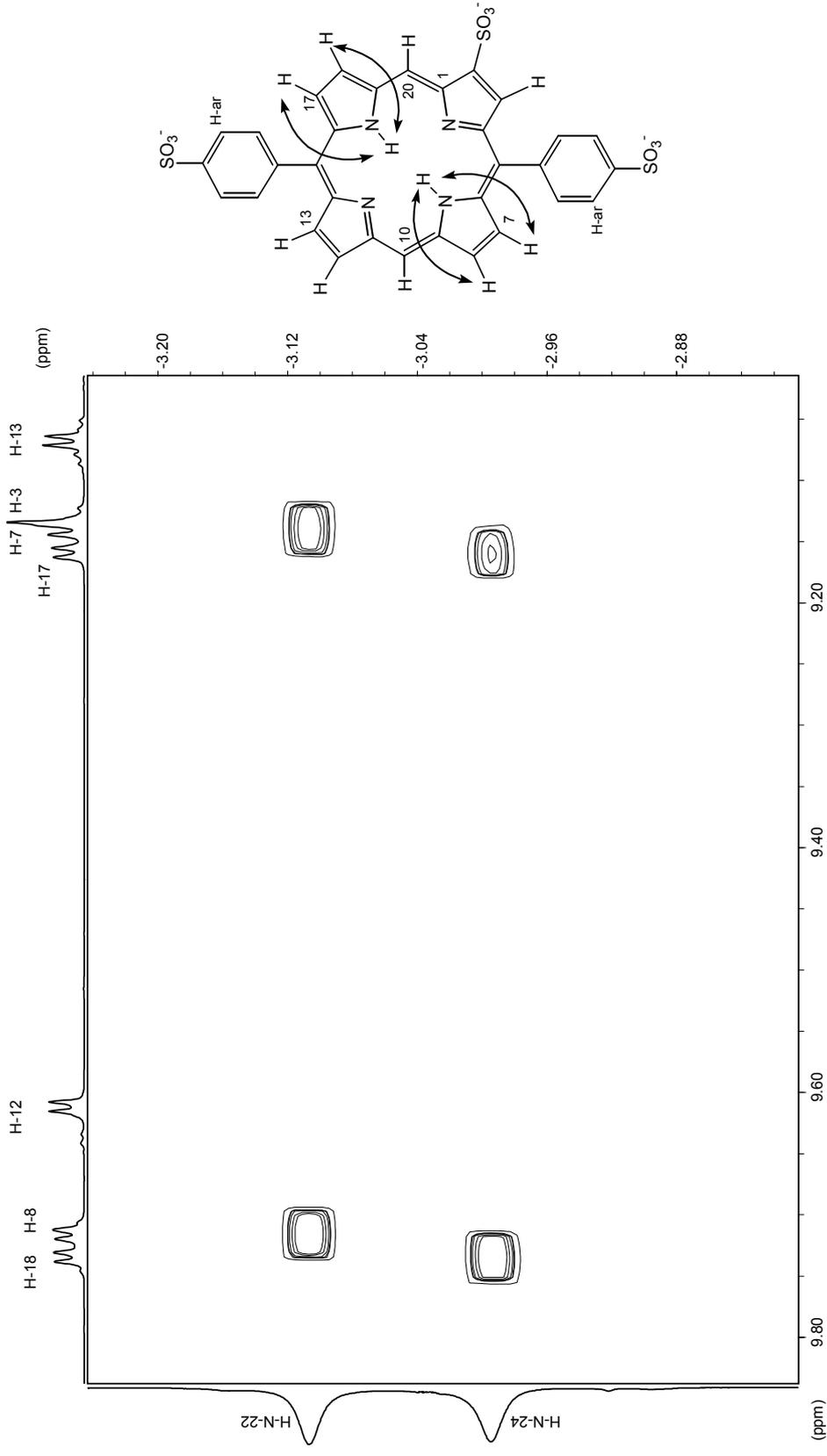




HSQC- ^1H - ^{13}C de BrDPPS₃ en DMSO-*d*₆ a 298 K (600 MHz).

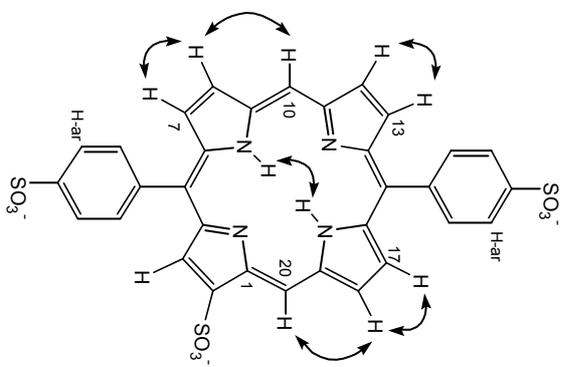
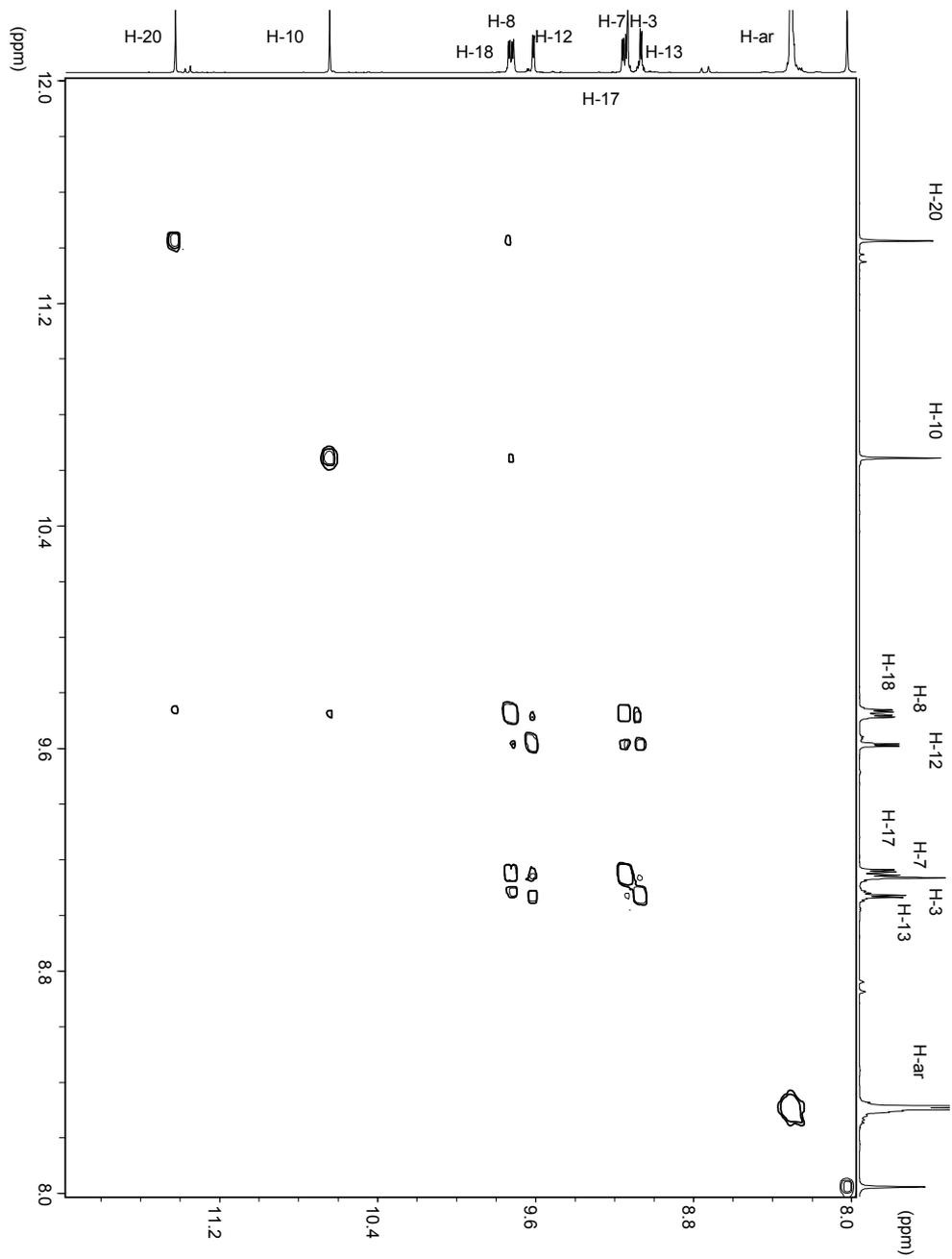


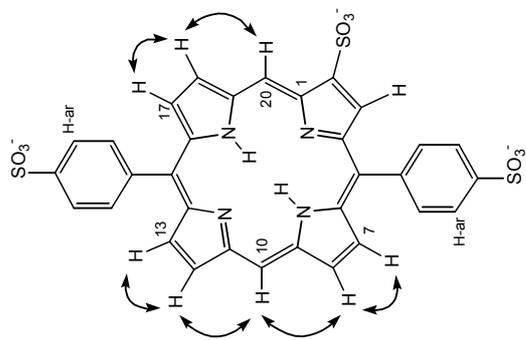
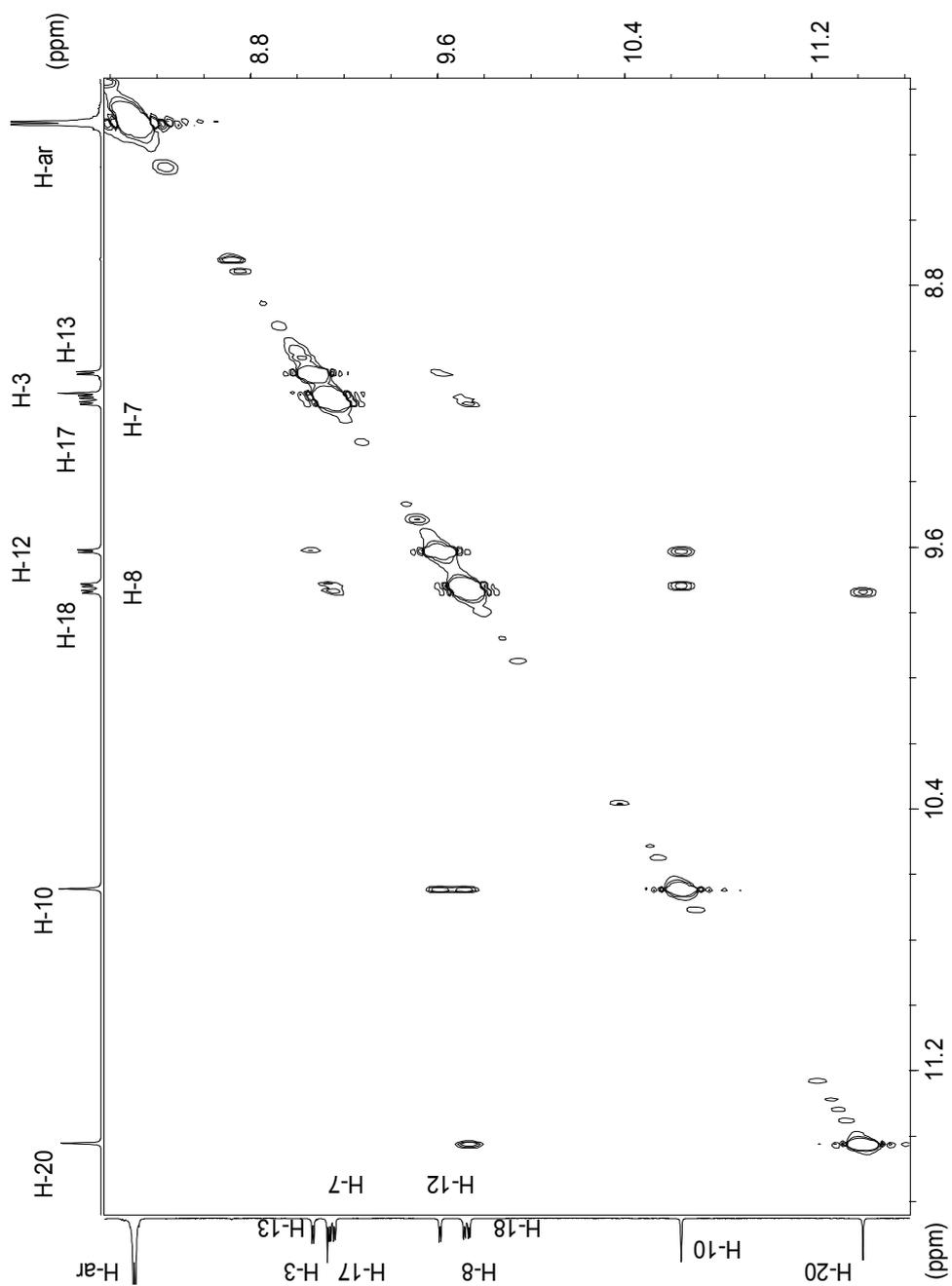
HMBC- ^1H - ^{13}C de BRDPPS₃ en DMSO-*d*₆ a 296 K (600 MHz).



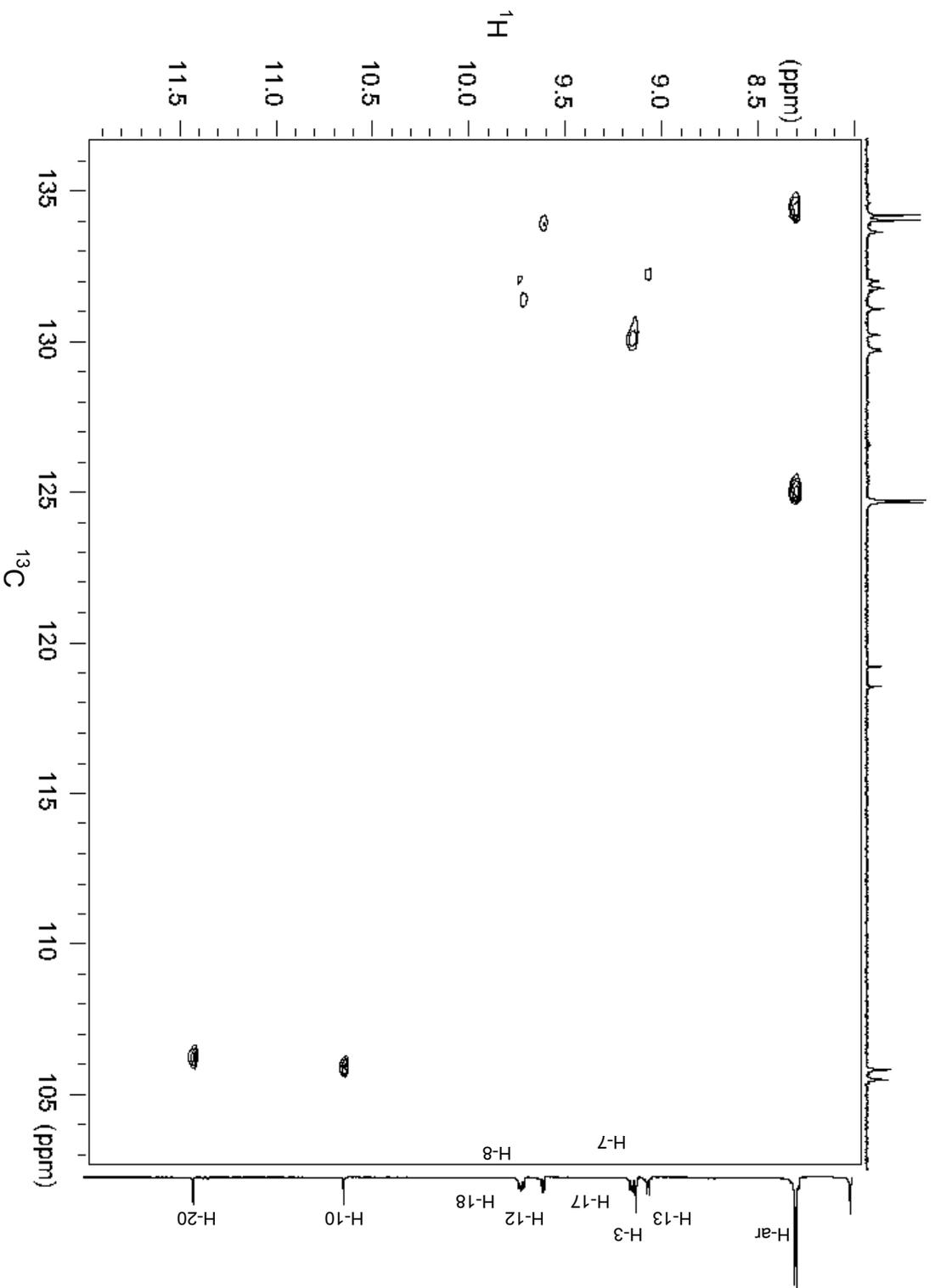
COSY de DPPS₃ en DMF-d₇ a 298 K (600 MHz) (Zona N-H).

COSY de DPPS₃ en DMF-d₇ a 298 K (600 MHz).

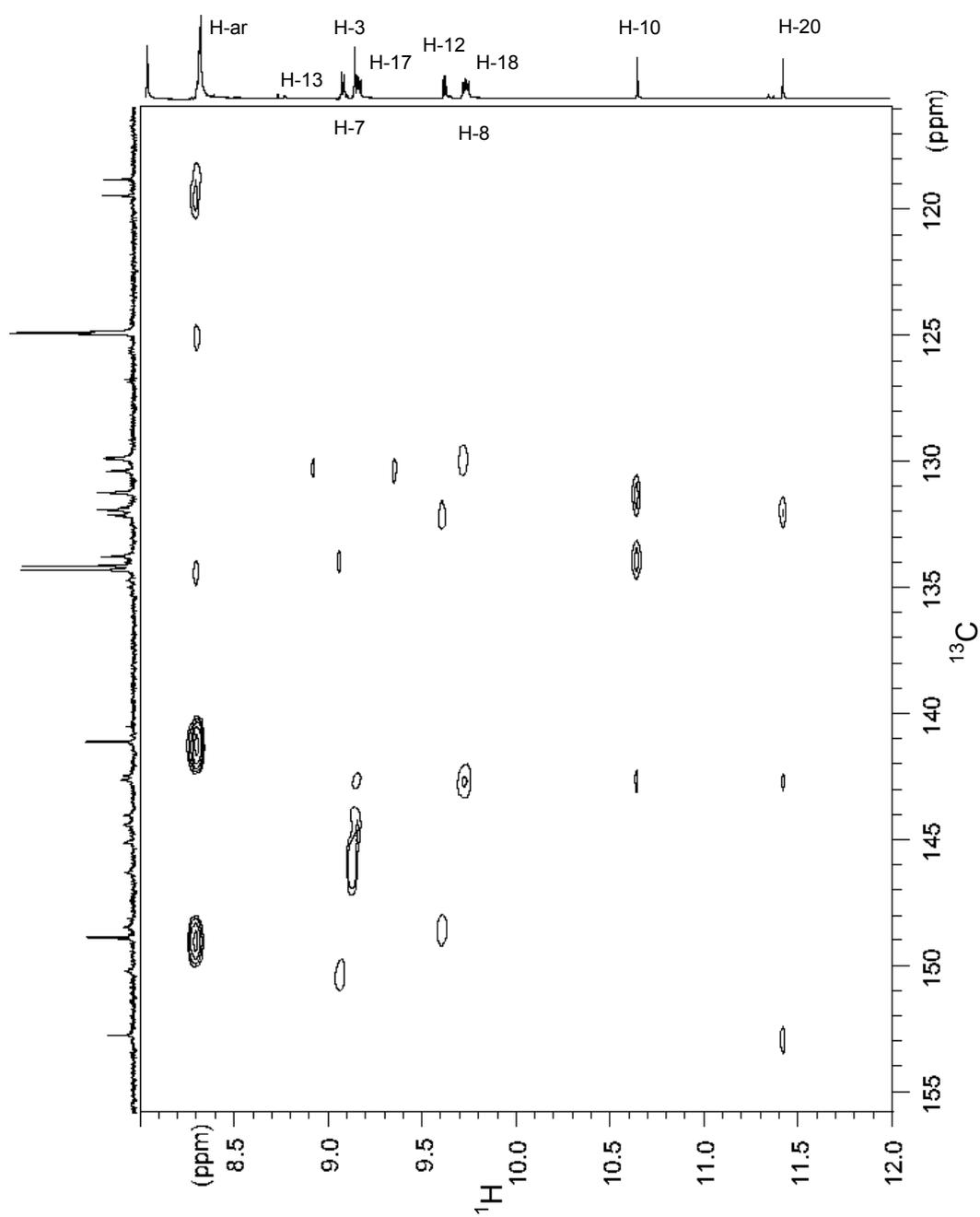




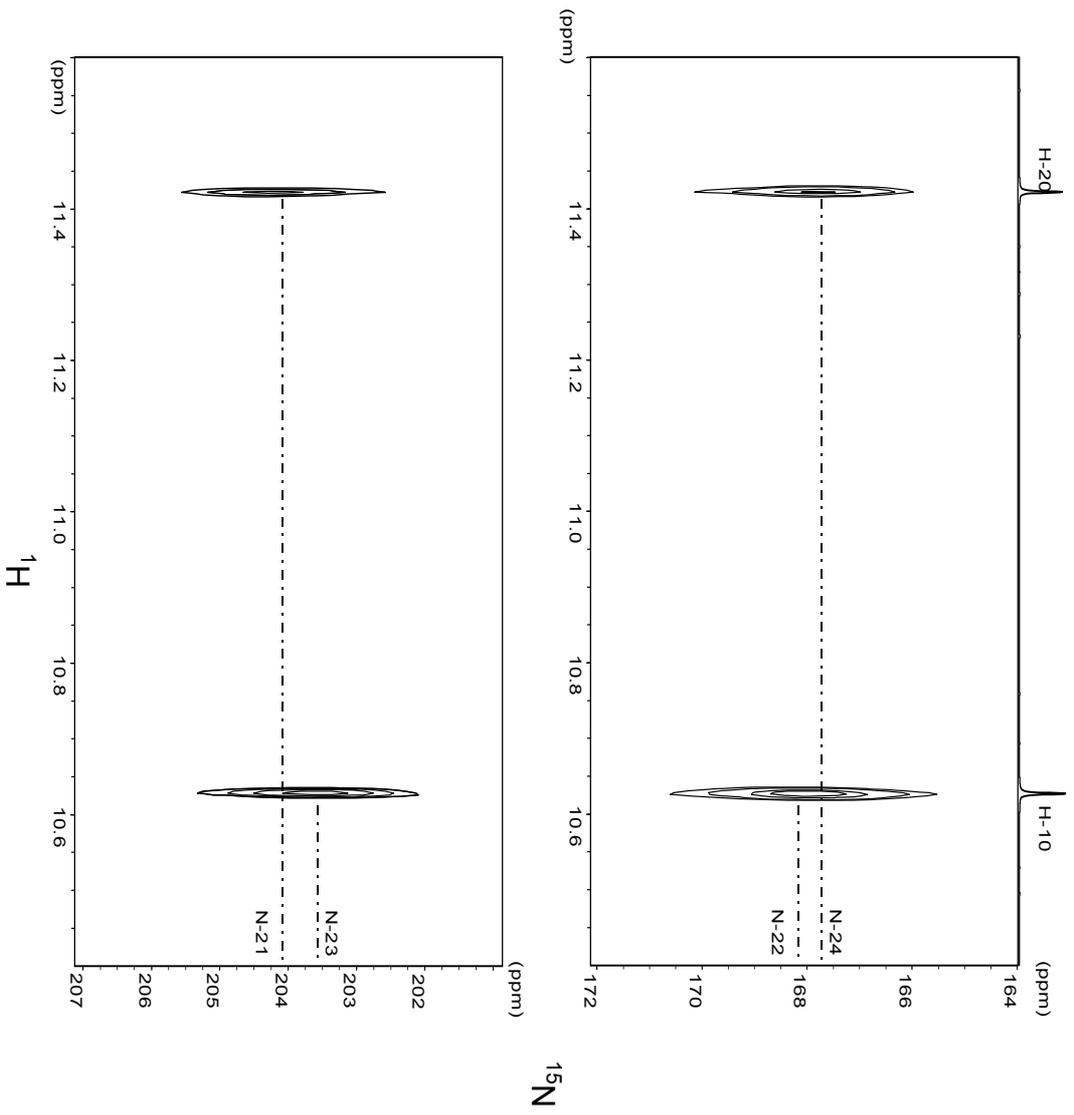
NOESY de DPPS₃ en DMF-d₇ a 298 K (600 MHz).



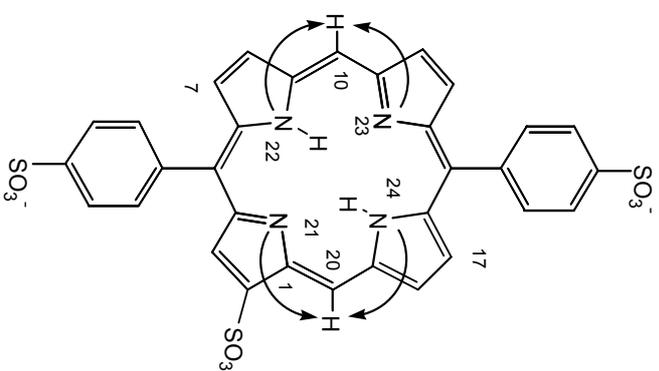
HSQC- ^1H - ^{13}C de DPPS₃ en DMF-*d*₇ a 298 K (400 MHz).

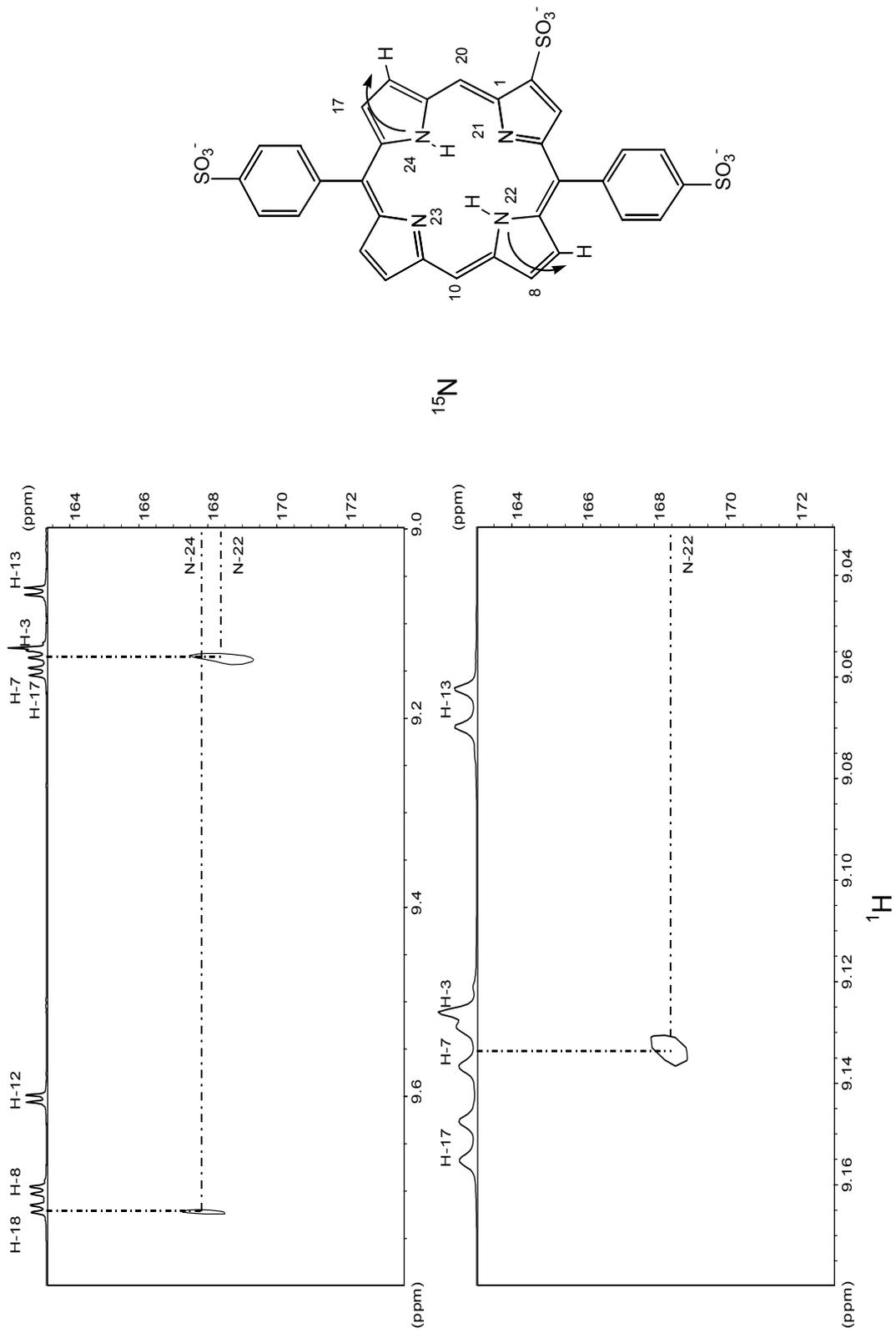


HMBC- ^1H - ^{13}C de DPPS₃ en DMF-*d*₇ a 298 K (400 MHz).

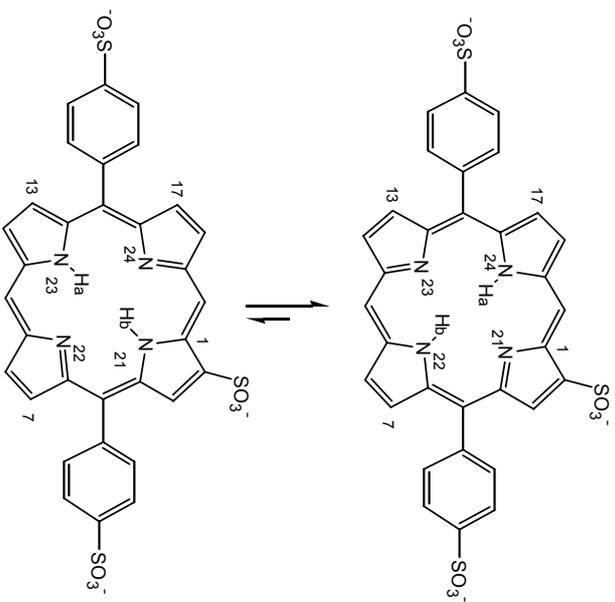
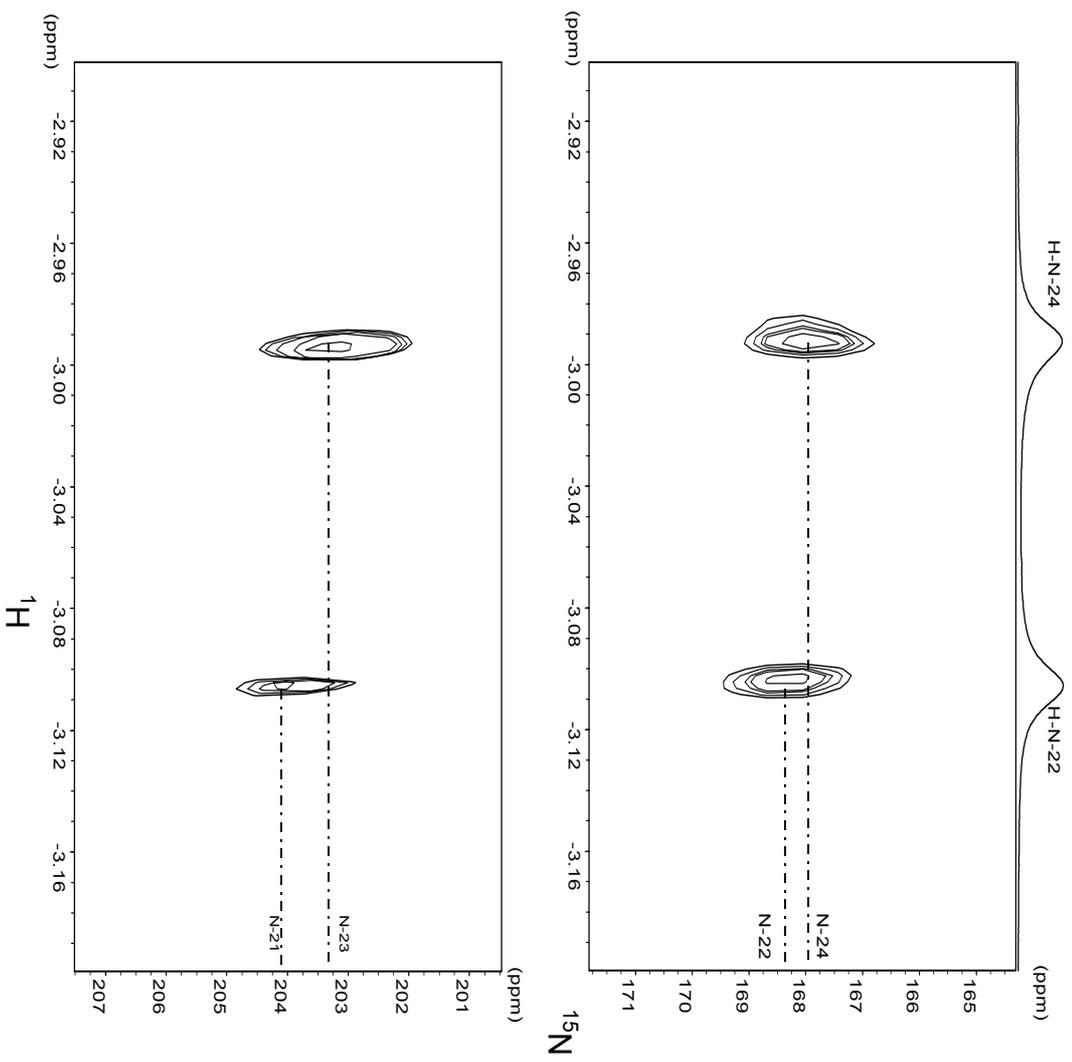


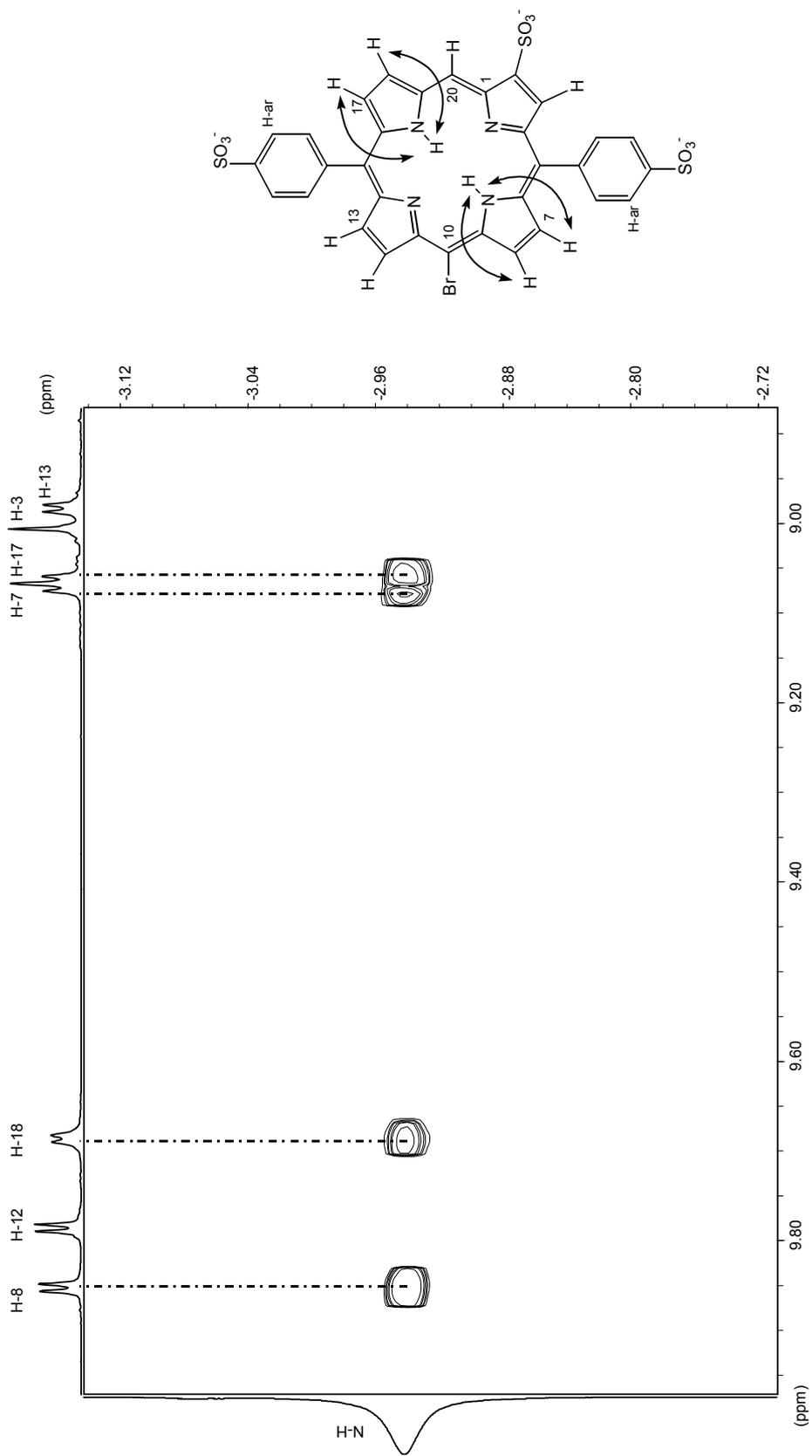
HMBC- ^1H - ^{15}N de DPPS₃ en DMF-*d*₇ a 298 K (600 MHz) (Sección parcial H-C).





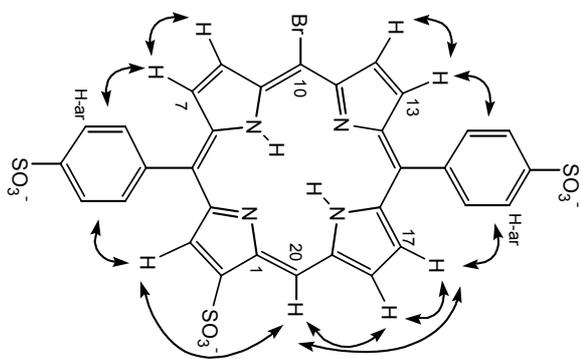
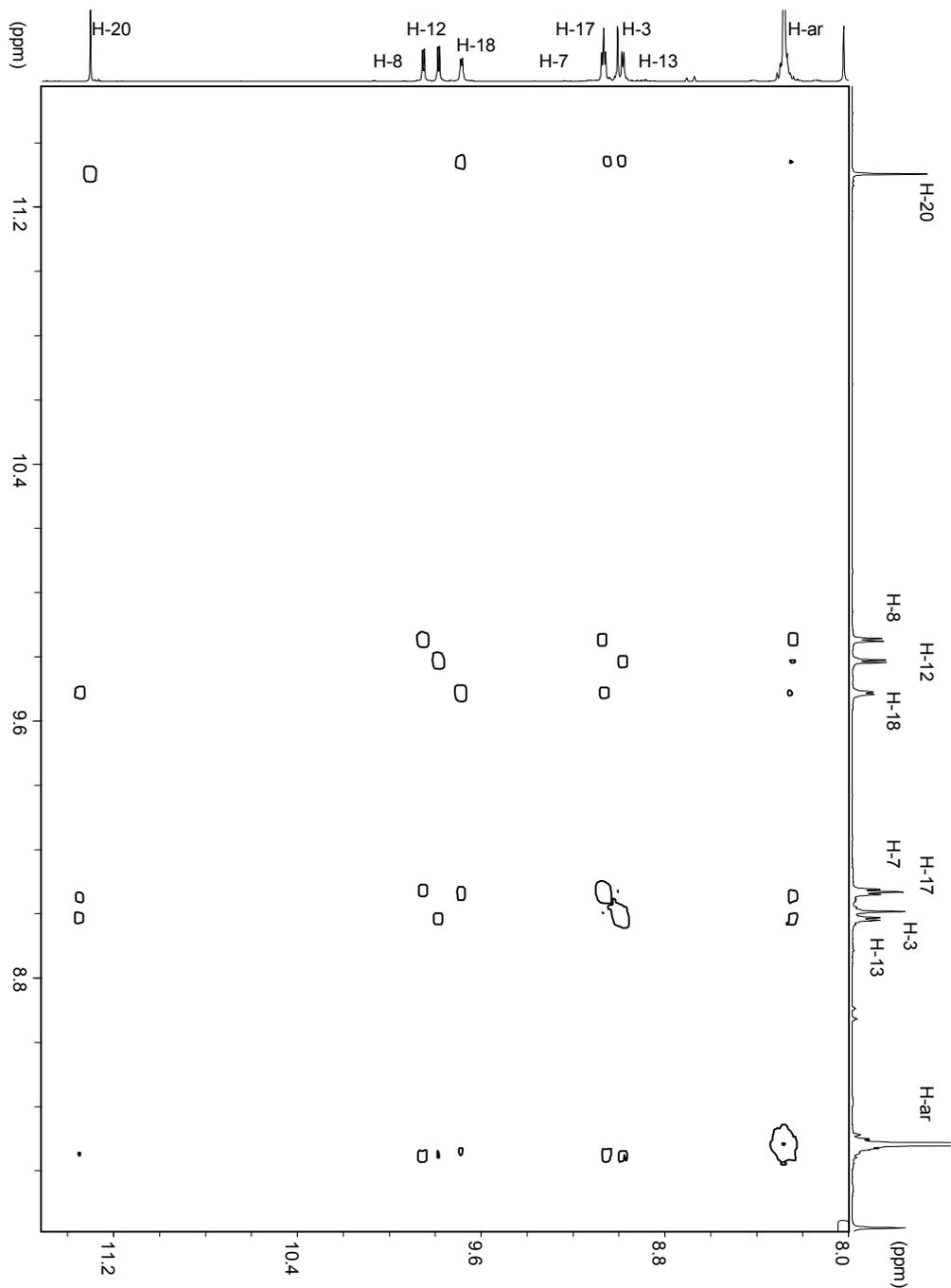
HMBC-¹H-¹⁵N de DPPS₃ en DMF-*d*₇ a 298 K (600 MHz) (Sección parcial H-C).

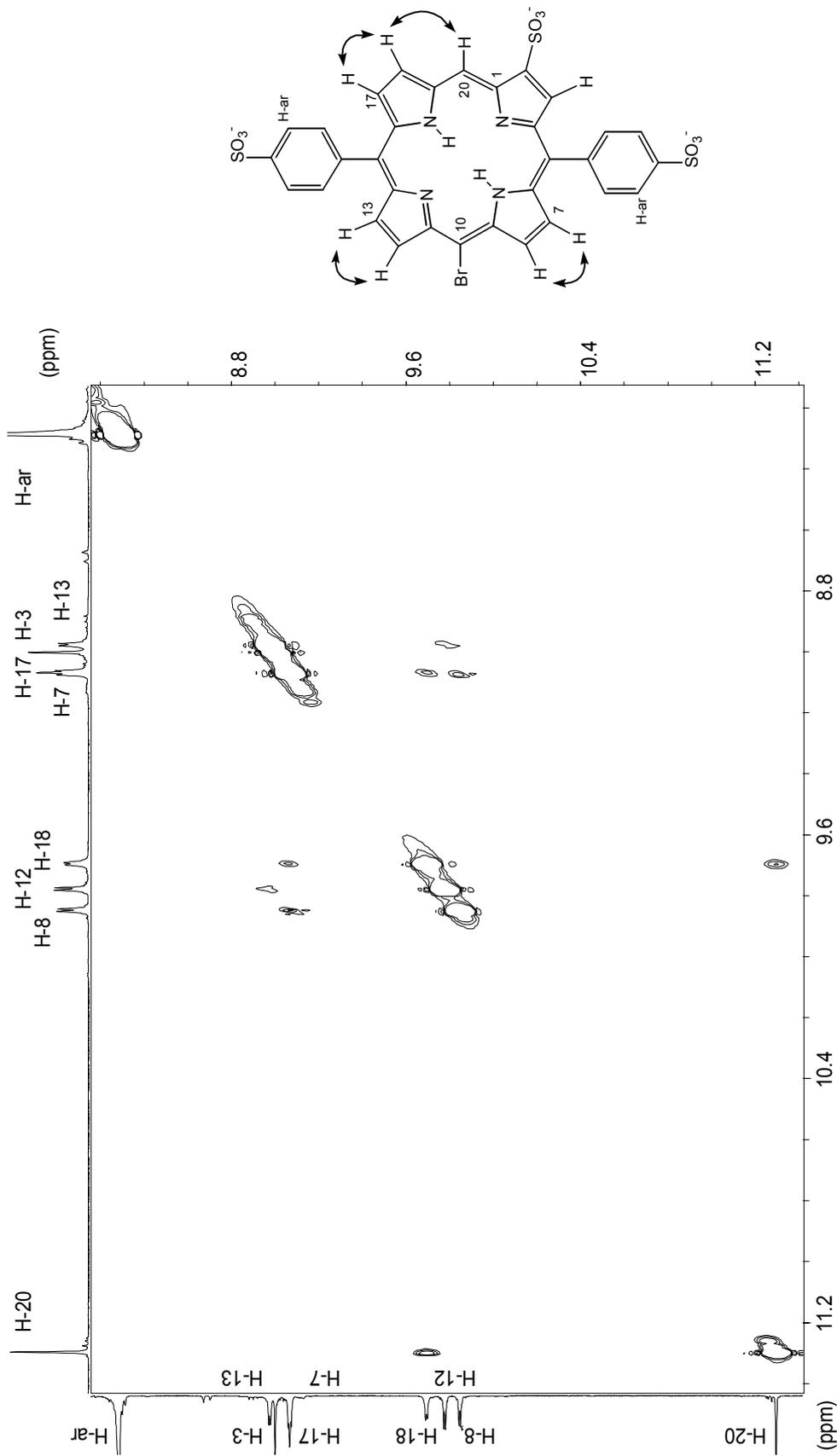




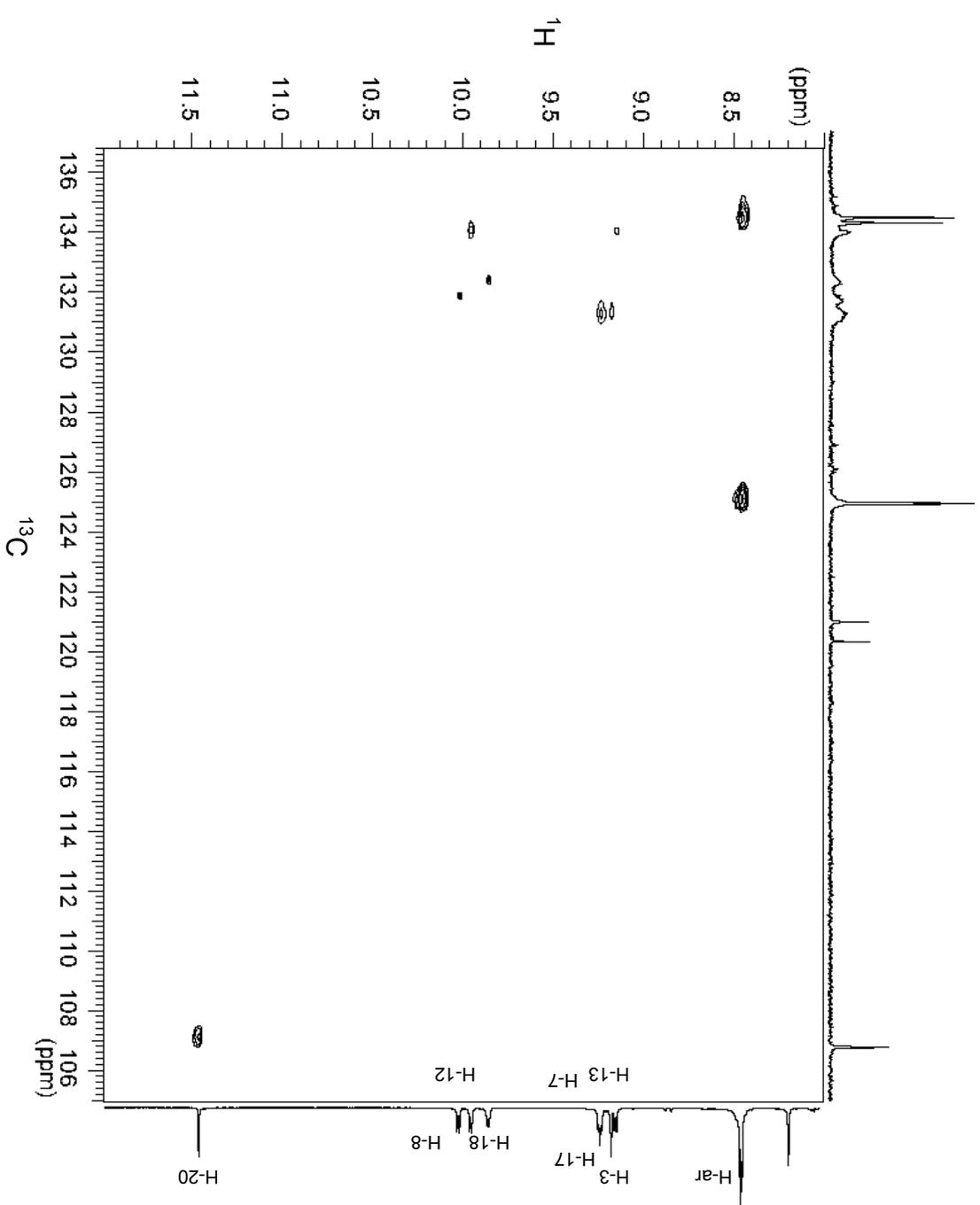
COSY de BrDPPS₃ en DMF-d₇ a 298 K (600 MHz) (Zona N-H).

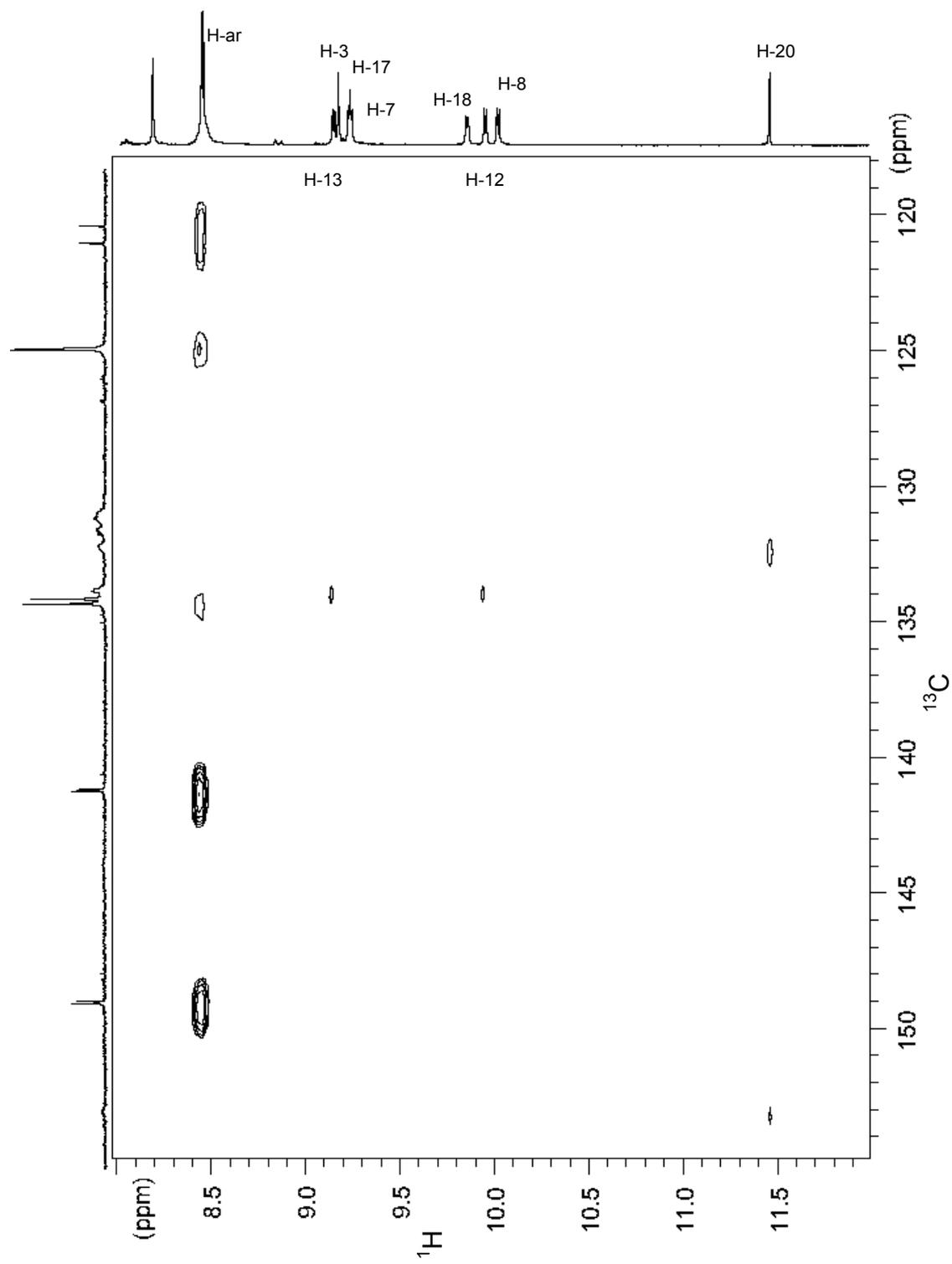
COSY de BrDPPS₃ en DMF-d₇ a 298 K (600 MHz).





NOESY de BrDPPS₃ en DMF-*d*₇ a 298 K (600 MHz).





HMBC-¹H-¹³C de BrDPPS₃ en DMF-*d*₇ a 298 K (400 MHz).

Tomorrow Never Knows.

Turn off your mind, relax and float down stream,
It is not dying, it is not dying

Lay down all thoughts, surrender to the void,
It is shining, it is shining.

Yet you may see the meaning of within
It is being, it is being

Love is all and love is everyone
It is knowing, it is knowing

And ignorance and hate mourn the dead
It is believing, it is believing

But listen to the colour of your dreams
It is not leaving, it is not leaving

So play the game "Existence" to the end
Of the beginning, of the beginning

(Lennon/McCartney)

Hola a todos y todas, éste es otro de los muchos momentos en los cuales quiero dar las gracias a mi gente, porque sin ustedes este andar por la vida no sería tan fácil.

A mi papá Armando, Martha, Leonardo, Armando, Chantal, Gabriel, Rebecca, Gabriela, Danielle, Karina y sobre todo a mi mamá Angelina, una de las personas que más admiro en este mundo. A mis abuelitas Tomasa y Angélica gracias por estar siempre conmigo. A mis familias García y mis familias Ortega. Tíos, tías primos, primas, sobrinos, sobrinas, ... Gracias a todos.

Al Dr. Josep M^a. Ribó. Dr., le agradezco toda su paciencia, sus enseñanzas, sus charlas y su grata compañía. Moltes gràcies.

A José Luis Bourdelande, Joan Antón Farrera, Joaquim Crusats. A la gente del Departament de Química Orgànica de la Universitat de Barcelona y del Parc Científic de Barcelona. Gracias por la gran ayuda y los magníficos detalles que me brindaron.

A los chicos y chicas del departamento de orgánica. Javi, Cristina, Toni, Joan, Montse, Lorena, Rubén, Miriam, Gloria, Tatiana, Anna, Virginia, Marina, Pedro, Sonia, Pau, Berta, ... A las chicas y chicos del departamento de química inorgánica. Txell, Nuria, Gema, Javi, Magali, Jordi, Olga, Albert, Laura, Mounia, Eli, Mónica, ... A los chicos y chicas de orgánica de la UAB. Gracias por los buenos momentos que me hicieron pasar.

A l'auberge espagnole. Nelly, Arelis, Karyn, Sarah, Héctor, Juanita, Ignacio, Maribel, Ashraf, Gloria, Adriana, Richiiiiie, Christina, Katharina, Tim, Andreas, Lydia, Catherine, Catherine, Antoine, Andreea, Claudia, Daniele, Laure, Diana, Josep, Adolfo, José Luis, José, Luca, Alessandro, Lotta, David, Andrei, Matias, Paco, ... Gràcies, merci, thanks, grazie, dankeschön, hvala, شُكْرًا , ..., gracias por su amistad.

A Norma, Pilar, Aída, Sisa, Andrea, Luis Manuel, Margarita, Martha, Ivette, Leticia, Nidia, Juan Manuel, Vanesaa, Blas, Mago, José Manuel, Carlos, Marco Antonio, Ángeles, Tlalla, Patricia, Marcos, Francisco, Berenice, Enrique, Rodolfo, Gabriela, Jordi, Zaira, ... Gracias por su amistad.

A Semblanza Mexicana. Gracias.

A la UNAM, a la UB y a la AECl. Gracias por la ayuda recibida.

Y por supuesto a los que más me han soportado. Zoubir, Óscar, Raimon, Miriam, Achraf y Carlos. Muchas gracias.

A la gente que en Catalunya, en México y en el resto del mundo me brindaron y me siguen brindando su compañía. Gracias.

Sólo espero que algún día disfrutemos con el Rock Lobster.

Rock Lobster

We were at a party
His ear lobe fell in the deep
Someone reached in and grabbed it
It was a rock lobster

Rock Lobster
Rock Lobster

We were at the beach
Everybody had matching towels
Somebody went under a dock
And there they saw a rock
It wasn't a rock
It was a rock lobster

Rock Lobster
Rock Lobster

Rock Lobster
Rock Lobster

Motion in the ocean
His air hose broke
Lots of trouble
Lots of bubble
He was in a jam
S'in a giant clam

Rock, Rock, Rock Lobster
Down, down

Underneath the waves
Mermaids wavin'
Wavin' to mermen
Wavin' sea fans
Sea horses sailin'
Dolphins wailin'

Rock Lobster
Rock Lobster

Rock Lobster
Rock Lobster

Red snappers snappin'
Clam shells clappin'
Muscles flexin'
Flippers flippin'

Rock, Rock, Rock Lobster
Down, down

Lobster
Rock
Lobster
Rock
Let's rock!

Boy's in bikinis
Girls in surfboards
Everybody's rockin'
Everybody's fruggin'
Twistin' 'round the fire
Havin' fun
Bakin' potatoes
Bakin' in the sun

Put out your noseguard
Put on the Lifeguard
pass the tanning butter

Here comes a stingray
There goes a manta-ray
In walked a jelly fish
There goes a dog-fish
Chased by a cat-fish
In flew a sea robin
Watch out for that piranha
There goes a narwhale
Here Comes a Bikini Whale!

Rock Lobster
Lobster Rock Lobster
Rock Lobster
Lobster Rock Lobster
Rock Lobster
Lobster Rock Lobster

The B-52's