



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y CENTRO DE QUÍMICA–INSTITUTO DE
CIENCIAS**

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE NÍQUEL USANDO
DIPYRROMETANOS CON SUSTITUYENTES AROMÁTICOS EN POSICIÓN 5”**

**TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS EN EL ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA.**

PRESENTA

Q. CARMEN MARÍA ATZIN MACEDO

DIRECTOR DE TESIS

DR. JOSÉ LUIS GARATE MORALES

Junio, 2017.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia
y Tecnología (CONACYT) por la
beca con número 328770
otorgada para la realización de
esta tesis.



RESUMEN

Los dipirrometanos son bloques de construcción importantes para muchas estructuras de interés en áreas como ciencia de los materiales, óptica y medicina. En éste trabajo se describe la síntesis de tres dipirrometanos sustituidos en las posiciones meso (5) por diferentes anillos aromáticos como fluoreno, antraceno y tolueno, dichos compuestos fueron oxidados con 2,3-dicloro-5,6,1,4-benzoquinona (DDQ) para generar sus correspondientes dipirrometanos los cuales se emplearon como ligantes en reacciones de coordinación para obtener los respectivos complejos de Níquel (II). En el presente trabajo se pretende analizar si la variación de los sustituyentes en la periferia de los complejos modifica su geometría y aumenta sus propiedades fluorescentes mediante el uso de diferentes técnicas espectroscópicas. Los compuestos sintetizados son los siguientes:

- **5-(2- Fluoren) dipirrometano (150142)***
- **5-(9- Antracen) dipirrometano (10603)***
- **5-(p- Toluen) dipirrometano (T35602)***
- **5-(2- Fluoren) dipirrometeno (150142-dipirrin)***
- **5-(9- Antracen) dipirrometeno (10603-dipirrin)***
- **5-(p- Toluen) dipirrometeno (T35602-dipirrin)***
- **Bis [5-(2- Fluoren) dipirrinato] de níquel II (150142-Ni)***

Cada uno de los compuestos se caracterizaron por Espectroscopia de infrarrojo (IR), Ultravioleta–visible (UV-Vis), Fluorescencia, Espectrometría de masas de impacto electrónico (EI), Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ¹H) y Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (RMN ¹³C).

SUMMARY

Dipyrromethanes are important building blocks for many structures of interest in areas such as materials science, optics and medicine. In this work the synthesis of three dipyrromethanes substituted in the meso (5) positions by different aromatic rings fluorene, anthracene and toluene are described. These compounds were oxidized with 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) to generate their corresponding dipyrromethenes which were used as ligands in coordination reactions to obtain the respective Nickel (II) complexes. In the present work we intend to analyze if the variation in the substituents of the periphery of the complexes modify its geometry and increase its fluorescent properties through the use of different spectroscopic techniques. The synthesized compounds are as follows:

- **5-(2- Fluoren) dipyrromethane (150142)***
- **5-(9- Anthracen) dipyrromethane (10603)***
- **5-(p- Toluen) dipyrromethane (T35602)***
- **5-(2- Fluoren) dipirromethene (150142-dipirrin)***
- **5-(9- Anthracen) dipirromethene (10603-dipirrin)***
- **5-(p- Toluen) dipirromethene (T35602-dipirrin)***
- **Bis [5-(2- Fluoren) dipyrinate] Ni II (150142-Ni)***

Each of the compounds were characterized by Infrared Spectroscopy (IR), Ultraviolet – Visible (UV-Vis), Fluorescence, Electronic Impact Mass Spectrometry (EI), Proton Nuclear Magnetic Resonance (NMR ¹H) and Nuclear Magnetic Resonance Carbon (NMR ¹³C).

ÍNDICE

RESUMEN	3
SUMMARY	4
LISTA DE ABREVIATURAS	7
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABLAS	11
CAPÍTULO I	12
1.1 INTRODUCCIÓN	13
1.2 HIPÓTESIS	14
1.3 OBJETIVOS	14
1.4 ANTECEDENTES	15
1.4.1 HETEROCICLOS AROMÁTICOS	15
1.4.2 DIPIRROMETANOS	18
1.4.3 SINTESIS DE DIPIRROMETENOS	21
1.4.4 COMPLEJOS DIPIRRINATO	23
1.4.5 GEOMETRIAS DE COMPLEJACIÓN.....	27
1.4.6 FLUORESCENCIA.....	28
1.4.7 TEORÍA DE LA FLUORESCENCIA	28
1.4.8 VARIABLES QUE AFECTAN LA FLUORESCENCIA	31
1.4.9 COMPUESTOS DE CORDINACIÓN FLUORESCENTES.....	32
CAPÍTULO II.....	34
2.1 PARTE EXPERIMENTAL	34
2.2 DISOLVENTES Y REACTIVOS	34
2.3 EQUIPOS.....	35
2.4 METODOLOGÍA.....	36
2.4.1 SÍNTESIS DE DIPIRROMETANOS.....	36
5-(2- Fluoren) dipirrometano (150142)*	36
5-(9- Antracen) dipirrometano (10603)*	37
5-(p- Toluen) dipirrometano (T35602)*	38
2.4.2 SINTESIS DE DIPIRROMETENOS	38

5-(2- Fluoren) dipirrometeno (150142-dipirrin)*	39
5-(9- Antracen) dipirrometeno (10603-dipirrin)*	39
5-(p- Toluen) dipirrometeno (T35602-dipirrin)*	40
2.4.4 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE NÍQUEL	41
Bis [5-(2- Fluoren) dipirrinato] de níquel II (150142-Ni)*	41
Bis [5-(9- Antracen) dipirrinato] de níquel II (10603-Ni)*	42
Bis [5-(p- Toluen) dipirrinato] de níquel II (T35602-Ni)*	42
CAPÍTULO III.....	43
3.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	44
3.1.1 DIPIRROMETANOS	44
3.1.2 DIPIRROMETENOS.....	49
3.1.3 COMPLEJO DE NÍQUEL (II)	55
CAPÍTULO IV	63
4.1 CONCLUSIONES	64
BIBLIOGRAFÍA	66
APENDICES	69

LISTA DE ABREVIATURAS

- **Zr (OtBu)₄**: t- Butóxido de circonio (IV)
- **SO₃**: Óxido de azufre (VI)
- **TiCl₄**: Cloruro de titanio (IV)
- **EtMgBr**: Bromuro de etilmagnesio
- **SO₂Cl₂**: Cloruro de sulfurilo
- **POCl₃**: Cloruro de fosforilo
- **DDQ**: 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
- **p-TsOH**: Ácido 4 - metilbencensulfónico
- **NaOH**: Hidróxido de sodio
- **NiSO₄ · 6H₂O**: Sulfato de Níquel (II) Hexahidratado
- **NaHCO₃**: Bicarbonato de sodio
- **Et₃N**: Trietilamina
- **SiO₂**: Óxido de silicio
- **C₆H₆**: Benceno
- **HCl**: Ácido clorhídrico
- **HNO₃**: Ácido nítrico
- **(CH₃CO)₂O**: Anhídrido acético
- **TFA**: Ácido trifluoroacético
- **Et₂O**: Éter etílico
- **MeOH**: Metanol
- **CH₂Cl₂**: Diclorometano
- **CHCl₃**: Cloroformo
- **CDCl₃**: Cloroformo Deuterado
- **KBr**: Bromuro de Potasio
- **UV-Vis**: Ultravioleta visible
- **MS**: Espectrometría de masas
- **IR**: Infrarrojo
- **¹H NMR**: Resonancia Magnética Nuclear de Protón
- **¹³C NMR**: Resonancia Magnética Nuclear de Carbono

- **s:** segundo
- **mmol:** milimol
- **mL:** mililitro
- **nm:** nanómetros
- **cm:** centímetros
- **m/z:** masa carga
- **g:** gramos
- **h:** hora
- **MHz:** Mega Hertz
- **ppm:** partes por millón
- **150142:** 5-(2- Fluoren) dipirrometano
- **10603:** 5-(9- Antracen) dipirrometano
- **T35602:** 5-(p- Toluen) dipirrometano
- **150142-dipirrin:** 5-(2- Fluoren) dipirrometeno
- **10603-dipirrin:** 5-(9- Antracen) dipirrometeno
- **T35602-dipirrin:** 5-(p- Toluen) dipirrometeno
- **150142-Ni:** Bis [5-(2- Fluoren) dipirrinato] de níquel II
- **10603-Ni:** Bis [5-(9- Antracen) dipirrinato] de níquel II
- **T35602-Ni:** Bis [5-(p- Toluen) dipirrinato] de níquel II

*Las etiquetas utilizadas en éste trabajo para nombrar a los compuestos de forma resumida provienen del numero CAS de los sustituyentes que ocupan la posición meso de cada molécula.

LISTA DE FIGURAS

1.1 Estructura y numeración de dipirrometano y dipirrometeno.....	13
1.2 Heterociclos aromáticos de cinco y seis miembros.....	15
1.3 Estructuras de resonancia del pirrol.....	16
1.4 Síntesis de 5- (pirid-4-il) – dipirrometano.....	18
1.5 Síntesis de dipirrometanos a través de reactivos de Grignard.....	19
1.6 Síntesis de dipirrometanos a partir de aldehídos desarrollados por Lee y Lindsey.....	20
1.7 Esquema de síntesis para el acoplamiento Mac Donald.....	21
1.8 Esquema de síntesis de la ruta alternativa para la formación de dipirrometenos asimétricos.....	22
1.9 Dipirrometenos meso – sustituidos.....	22
1.10 Ruta de síntesis de dipirrometenos por la oxidación de dipirrometanos.....	23
1.11 Red metal orgánica que comprende el complejo tris (dipirrinato) de hierro (III) con grupos 4 – quinolilo en la posición meso.....	24
1.12 Estructura molecular de uno de los complejos heterolépticos obtenidos en estado sólido.....	24
1.13 Supramolécula híbrida que contiene unidades complejas de fullereno y bis dipirrinato de cinc (II).....	25
1.14 Estructura de Rayos X del mono cristal con hélices dobles covalentemente unidas de los complejos bisdipirryn – Zn (II).....	25
1.15 Estructura 3D del fotocatalizador CCG – BODIPY.....	26

1.16 Geometría tetraédrica en el complejo bis (5 – fenildipirrinato) Ni (II).....	27	2.7 Síntesis de Bis [5-(2- Fluoren) dipirrinato] de níquel II (150142-Ni).....	41
1.17 Geometría octaédrica en el complejo tris (5-fenildipirrinato) Fe (III).....	27	3.1 Espectro UV- Vis de los compuestos 150142, 10603 y T35602 en CHCl ₃	43
1.18 Diagrama de energía parcial para un sistema fotoluminiscente.....	30	3.2 Espectro de infrarrojo del compuesto 150142 en KBr.....	44
1.19 Complejos luminiscentes bis (dipirrinato) zinc (II).....	32	3.3 Espectro de RMN de ¹ H del compuesto 150142 en CDCl ₃	45
2.1 Síntesis de 5-(2- Fluoren) dipirrometano (150142).....	36	3.4 Espectro de RMN ¹³ C del compuesto 150142 en CDCl ₃	46
2.2 Síntesis de 5-(9- Antracen) dipirrometano (10603).....	37	3.5 Espectro de masas del compuesto 150142.....	47
2.3 Síntesis de 5-(p- Toluen) dipirrometano (T35602).....	38	3.6 Patrón de fragmentación propuesto para el compuesto 150142.....	47
2.4 Síntesis de 5-(2- Fluoren) dipirrometano (150142-dipirrin).....	38	3.7 Espectro UV- Vis de los compuestos 150142-dipirrin, 10603-dipirrin y T35602-dipirrin vs los compuestos 150142, 10603, T35602 en CHCl ₃	49
2.5 Síntesis de 5-(9- Antracen) dipirrometano (10603-dipirrin).....	39	3.8 Espectro infrarrojo del compuesto 150142-dipirrin en KBr. b) Espectro infrarrojo del compuesto 150142 en KBr.....	50
2.6 Síntesis de 5-(p- Toluen) dipirrometano (T35602-dipirrin).....	40		

3.9 Espectro de RMN de ^1H del compuesto 150142-dipirrin en CDCl_3	51	3.16 Espectro de RMN de ^1H de los compuestos A y B.....	57
3.10 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 150142 – dipirrin en CDCl_3	52	3.17 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 150142-Ni en CDCl_3	58
3.11 Espectro de masas del compuesto 150142.....	53	3.18 Espectro de masas del compuesto 150142-Ni.....	58
3.12 Patrón de fragmentación propuesto para el compuesto 150142 – dipirrin.....	53	3.19 Patrón de fragmentación propuesto para el compuesto 150142-Ni.....	59
3.13 Espectro UV- Vis del complejo 150142-Ni vs 150142-dipirrin en CHCl_3	54	3.20 Espectro de emisión del compuesto 150142-Ni en CH_2Cl_2	59
3.14 Espectro infrarrojo del compuesto 150142-Ni en KBr.....	55	3.21 Espectro de emisión del compuesto 150142-Ni en Acetona, Metanol y Diclorometano.....	60
3.15 Espectro de RMN de ^1H del compuesto 150142-Ni en CDCl_3	56		

LISTA DE TABLAS

1 Valores observados en los espectros de UV – Vis de los dipirrometanos sintetizados.....	44	3 Desplazamientos químicos de RMN ^1H de los dipirrometanos T35602, 150142 y 10603.....	46
2 Valores observados en los espectros de infrarrojo de los compuestos T35602 y 10603.....	45		

4	Resultados espectrometría de masas de los compuestos T35602, 150142 y 10603.....	48	150142 - dipirrin y 10603 - dipirrin.....	52	
6	Valores observados en los espectros de infrarrojo de los compuestos T35602-dipirrin y 10603-dipirrin.....	51	8	Resultados espectrometría de masas de los compuestos T35602 - dipirrin, 150142 - dipirrin y 10603 - dipirrin.....	53
7	Desplazamientos químicos de RMN ¹ H de los compuestos T35602 - dipirrin,		9	Desplazamientos químicos de RMN ¹ H de los compuestos 150142-Ni, A y B.....	57
5	Valores observados en los espectros de UV - Vis de los dipirrometenos sintetizados.....	49			

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

Las porfirinas son sistemas macrocíclicos formados por la unión de pirroles y puentes metino (=C-).^[1] En la naturaleza existen porfirinas naturales y sus derivados metálicos, como la hemoglobina que participa en el metabolismo oxidativo.^[2] la clorofila que participa en la fotosíntesis de las plantas,^[3] así como la cobalamina que cataliza una serie de procesos biológicos esenciales para los seres vivos,^[4] por citar algunos ejemplos.

Debido a sus propiedades únicas las porfirinas y sus derivados han atraído el interés de diversos investigadores y han sido usados en varios campos como materiales poliméricos, catalizadores químicos, materiales electroluminiscentes, fármacos moleculares dirigidos, etc.

Los dipirrometanos son un tipo de derivados porfirínicos formados por dos núcleos pirrólicos unidos por un carbono meso, dichos compuestos al ser oxidados generan dipirrometenos también conocidos como dipirrininas compuestas por un anillo pirrólico y un azafulveno cuyo carbono meso presenta hibridación sp^2 .^[5] La estructura y esquema de numeración de átomos para ambas moléculas se muestra a continuación (Figura 1.1), las posiciones 1 y 9 son

referidas como posiciones α , las posiciones 2, 3, 7 y 8 son posiciones β y la 5 es la posición *meso*.^[6]

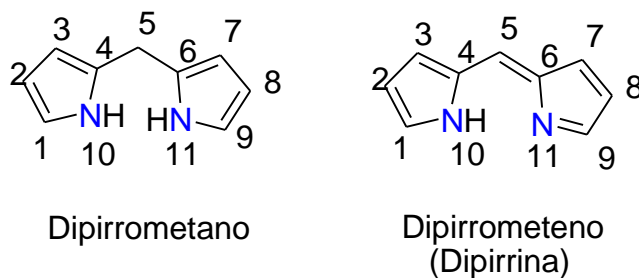


Figura 1.1 Estructura y numeración de dipirrometano y dipirrometeno

Los dipirrometanos pueden actuar como ligantes bidentados monoaniónicos y como resultado equilibran las cargas positivas de los cationes metálicos generando complejos metálicos electrónicamente neutros.^[7] La formación de complejos quelados de carga neutra con una variedad de cationes metálicos ha sido la fuente de la mayoría de las nuevas vías de investigación de las dipirrininas.^[8]

1.2 HIPÓTESIS

En este trabajo se propone que los sustituyentes aromáticos (benceno, fluoreno y antraceno) en posición 5 serán capaces de modificar la geometría y aumentar las propiedades fluorescentes de los compuestos de níquel-dipirrometano.

1.3 OBJETIVOS

1. Sintetizar los dipirrometanos 5-(2- Fluoren) dipirrometano (150142), 5-(9- Antraceno) dipirrometano (10603) y 5-(p- Toluen) dipirrometano (T35602) empleando la metodología establecida por Brückner.
2. Realizar la correspondiente oxidación de los dipirrometanos mencionados en el punto anterior para obtener los dipirrometenos 5-(2- Fluoren) dipirrometeno (150142-

dipirrin), 5-(9- Antracen) dipirrometeno (10603-dipirrin) y 5-(p- Toluen) dipirrometeno (T35602-dipirrin).

3. Coordinar los dipirrometenos 150142-dipirrin, 10603-dipirrin y T35602-dipirrin empleando una sal de Níquel para obtener sus correspondientes complejos.
4. Caracterizar los compuestos anteriores mediante las técnicas espectroscópicas UV – Vis, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, espectrometría de masas y en el caso particular de los complejos por espectroscopia de fluorescencia.

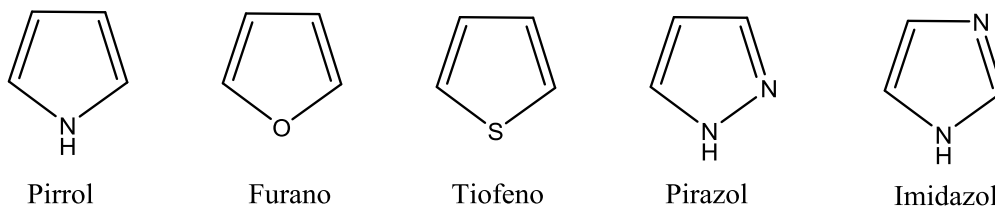
1.4 ANTECEDENTES

1.4.1 HETEROCICLOS AROMÁTICOS

Existen muchas moléculas cíclicas en las que forman parte del anillo otros elementos distintos del carbono. Tales moléculas se denominan heterociclos. Los heterociclos más comunes son aquellos en los que uno o más de los átomos que forman parte de la estructura anular son nitrógeno, oxígeno o azufre.

Entre los heterociclos aromáticos existen dos clases fundamentales, los de cinco miembros y los de seis miembros (Figura 1.2), cuyas propiedades químicas son sustancialmente diferentes. Los heterociclos de cinco miembros suelen ser más ricos en electrones que el benceno, por lo que dan lugar a reacciones de sustitución electrofílica con bastante facilidad. Los heterociclos de seis miembros, por el contrario, suelen ser más pobres en electrones que el benceno por lo que tienden a dar lugar fácilmente a reacciones de sustitución nucleofílica. ^[9]

HETEROCICLOS AROMÁTICOS DE 5 MIEMBROS



HETEROCICLOS AROMÁTICOS DE 6 MIEMBROS

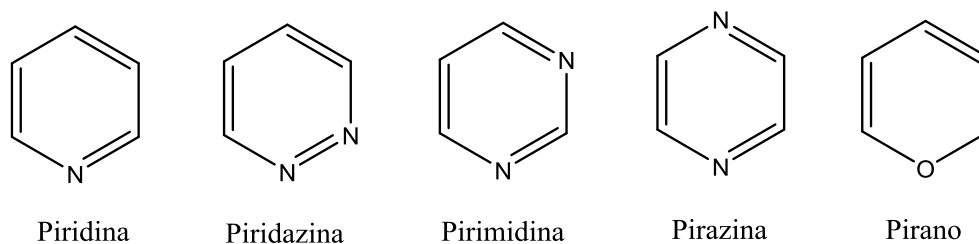


Figura 1.2 Heterociclos aromáticos de cinco y seis miembros

El pirrol es uno de los heterociclos simples más relevantes debido a su presencia en un gran número de compuestos naturales y no naturales con propiedades importantes. ^[10] Es un líquido incoloro volátil que se oscurece fácilmente al exponerse al aire y se polimeriza en la luz. ^[11] Fue descubierto por Runge en el alquitrán de hulla en 1834, caracterizado por Anderson y Bayer determinó su constitución. ^[12] Los pirroles tienen menor basicidad que las aminas y otros compuestos aromáticos como las piridinas. Esta disminución de la basicidad se debe a la deslocalización del par solitario de electrones del átomo de nitrógeno en el anillo aromático. Es una base muy débil y su protonación da como resultado la pérdida de la aromaticidad. ^[11]

Debido a su elevada densidad de electrones pi, las reacciones características del pirrol son sustituciones electrofílicas, dichas sustituciones se llevan a cabo preferentemente en las posiciones 2 y 5, las posiciones 3 y 4 están activadas según las formas resonantes posibles (Figura 1.3) pero la presencia del heteroátomo vecinal favorece la sustitución en las posiciones 2 y 5. ^[13]

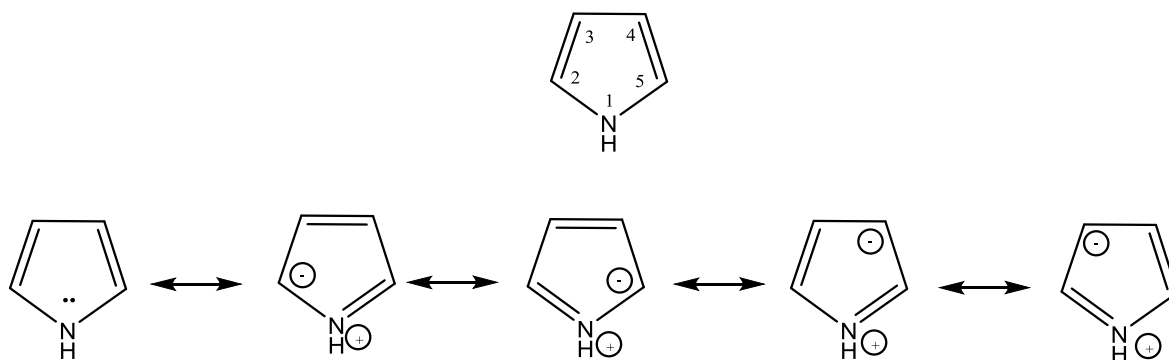
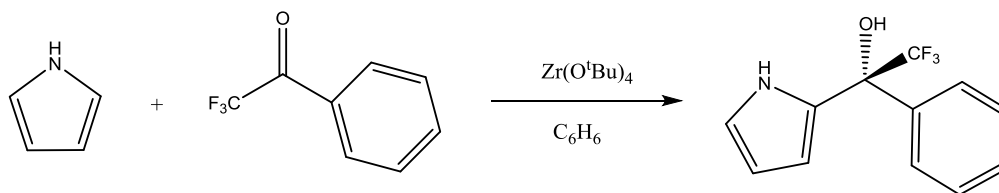


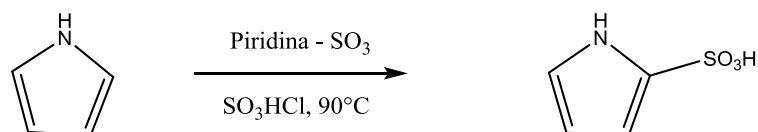
Figura 1.3 Estructuras de resonancia del pirrol

Existen diversas reacciones de sustitución electrofílica del pirrol, algunas de ellas se citan a continuación:

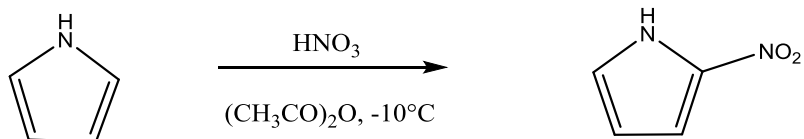
REACCION DE ALQUILACIÓN ^[14]



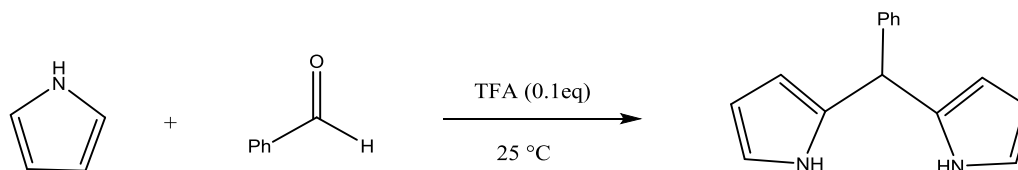
REACCION DE SULFONACIÓN ^[15]



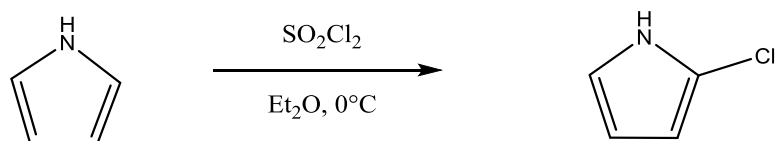
REACCIÓN DE NITRACIÓN ^[16]



REACCIÓN DE CONDENSACIÓN ^[17]



REACCIÓN DE HALOGENACIÓN ^[18]



1.4.2 DIPIRROMETANOS

La importancia de los compuestos pirrólicos en las áreas de las porfirinas, la ciencia de los materiales, la óptica y la medicina está bien documentada. Los dipirrometanos son bloques de construcción importantes para muchas de las estructuras de interés en las áreas anteriormente mencionadas y se han establecido una diversidad de condiciones para la síntesis de dipirrometanos de diversas estructuras. Estas reacciones se basan generalmente en la condensación catalizada por ácido, de pirrol con aldehídos o cetonas. ^[19]

La síntesis de dipirrometanos sustituidos sólo en las posiciones 1, 2 y 3 fue intensamente explotada por Hans Fischer y en 1960 se reportó un solo artículo donde se sintetizó el 5-aryl-1,

3, 7, 9 – tetrametil - 2,8 - di (carboetoxietil) dipirrometano; sin embargo no fue hasta 1974 que se describió la primera síntesis de dipirrometanos sustituidos sólo en la posición 5. La reacción de 4 – piridin- carboxaldehído con pirrol se realizó en metanol con ácido clorhídrico como catalizador para proporcionar 5- (pirid-4-il) -dipirrometano con un rendimiento del 70% (Figura 1.4).

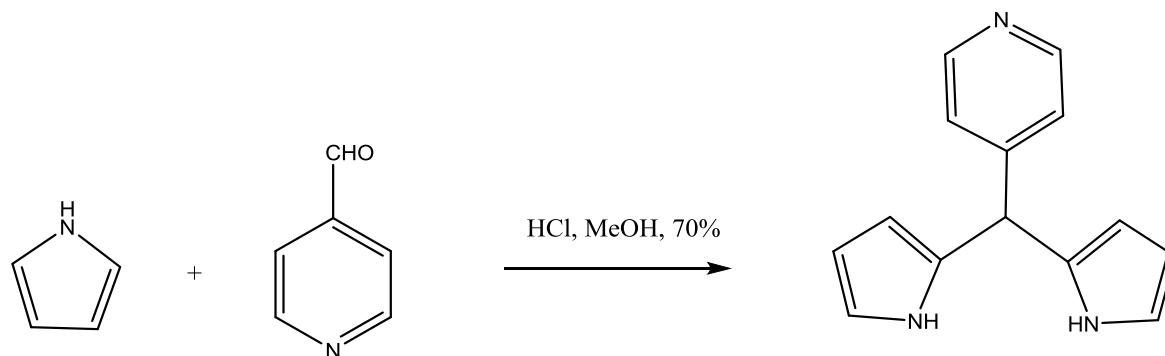


Figura 1.4 Síntesis de 5- (pirid-4-il) –dipirrometano

Esta publicación no atrajo de inmediato la atención de los 5 – aril dipirrometanos debido a la etapa en la que se encontraba la metodología de síntesis de las porfirinas en ese momento. En la década de 1980 el desarrollo de métodos suaves para la síntesis de porfirinas despertó un interés significativo en la preparación de dipirrometanos y su aplicación de síntesis regioselectivas de porfirinas meso sustituidas. Uno de los primeros acercamientos fue propuesto por Casiraghi y colaboradores (Figura 1.5). Encontraron que en presencia de TiCl_4 las sales de pirrol – magnesio (generadas in situ) reaccionaron con azúcares derivadas de aldehídos para formar dipirrometanos con un rendimiento del 60%. En 1992 Mullen y colaboradores fueron los primeros en proponer el uso de $\text{BF}_3 \cdot \text{ET}_2\text{O}$ como catalizador para la reacción de aldehídos con pirrol (10 eqiv.) llevada a cabo en CH_2Cl_2 . Ellos sintetizaron cuatro dipirrometanos y los purificaron por destilación a alto vacío.

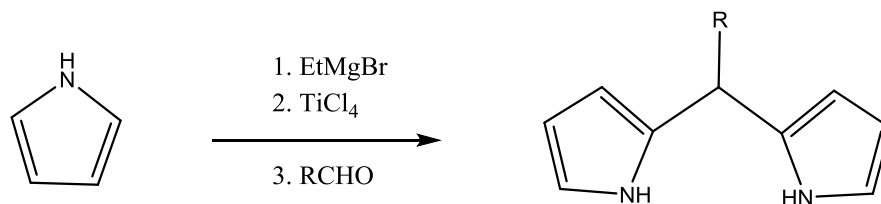


Figura 1.5 Síntesis de dipirrometanos a través de reactivos de Grignard

Un año crítico en el desarrollo de dipirrometanos fue en 1994 cuando varias contribuciones importantes fueron publicadas simultáneamente. A principios de 1994, Thompson y colaboradores demostraron que la reacción de cantidades estequiométricas de pirrol con aldehídos aromáticos en $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ a temperatura ambiente condujo a la formación de dipirrometanos con un rendimiento del 15 al 45%. El mismo año, Mizutani y colaboradores publicaron la síntesis de dos 5-arildipirrometanos mientras se condensaban aldehídos con pirrol (40 equiv.) en MeOH en presencia de p-TsOH con un rendimiento del 36 al 68%. Al mismo tiempo, el grupo de Dolphin describió un procedimiento similar (p-TsOH, MeOH, 10 equiv. de pirrol) produciendo una amplia gama de dipirrometanos. Un enfoque análogo fue propuesto por Staab (p-TsOH, tolueno, 10 equiv. De pirrol) este método fue utilizado rápidamente por el grupo de Rebek en la preparación de 5-fenildipirrano. El mismo año Casiraghi informó que los aldehídos derivados del azúcar reaccionan con pirrol (5 equiv.) en presencia de SnCl_4 para dar los dipirrometanos correspondientes con un rendimiento del 30-40%. En su mayor parte, estas contribuciones no intentaron generalizar el procedimiento sintético.

Se lograron mejoras sustanciales en 1994, cuando C.H. Lee y J. Lindsey publicaron un estudio sobre la formación de dipirrometanos a partir de aldehídos aromáticos. Su razonamiento era que la única forma de evitar la formación de oligopirrometanos era utilizar un gran exceso de pirrol sin disolvente. Esta idea dio como resultado la supresión de los subproductos tripirrano y tetrapirrano, y los dipirrometanos 5-sustituídos deseados se formaron en rendimientos que varían del 49 a 76% (Figura 1.6). La purificación se consiguió mediante cromatografía en columna, y los productos se deben mantener a baja temperatura debido a su limitada estabilidad en solución. Este protocolo sintético se convirtió en un método estándar para la preparación de dipirrometanos 5-sustituídos que portaban diversos grupos funcionales.

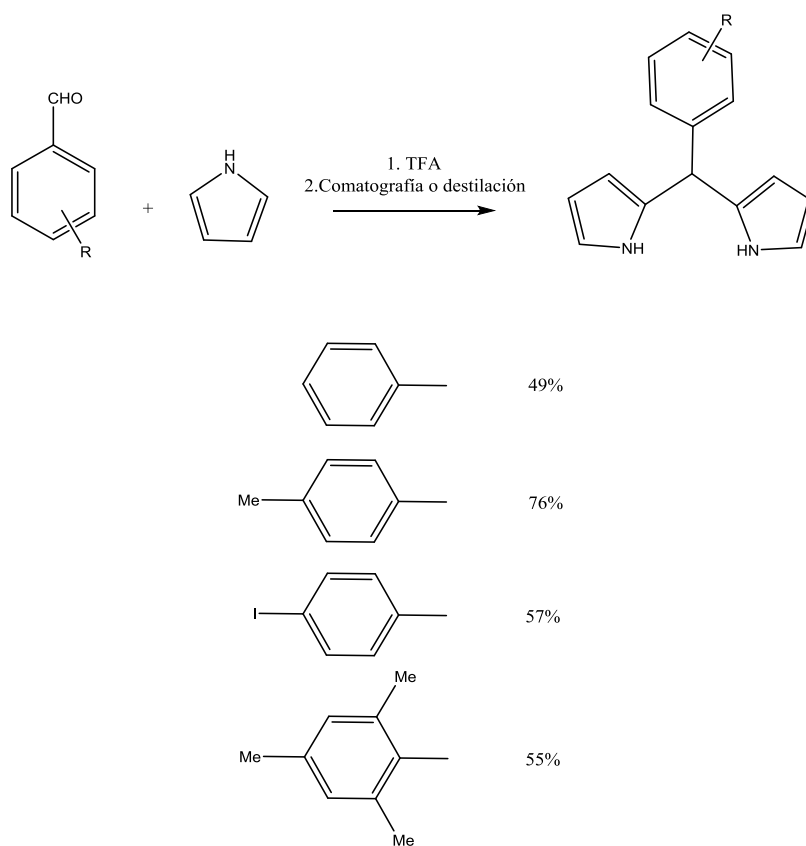


Figura 1.6 Síntesis de dipirrometanos a partir de aldehídos desarrollados por Lee y Lindsey

Poco después, Lindsey y colaboradores optimizaron su metodología y la separación cromatográfica en columna fue eliminada. El uso de una relación de pirrol: aldehído 25: 1 les permitió obtener buenos rendimientos y aunque la reacción catalizada por TFA proporcionó menos subproductos derivados del dipirrometano fue necesaria una recristalización repetida. Ambos métodos introducidos por Lindsey fueron aplicados con éxito por muchos investigadores en la construcción de varios sistemas complejos. ^[20]

1.4.3 SINTESIS DE DIPIRROMETENOS

La naturaleza y número de sustituyentes afectan la estabilidad de los dipirrometanos. Se ha reportado que los dipirrometanos que no están sustituidos en ninguna de las posiciones α , β y meso son inestables en solución a temperaturas por encima de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, debido a la susceptibilidad de un ataque electrofílico y nucleofílico en las posiciones del anillo. Como los

dipirrometenos reaccionan con una gran variedad de nucleófilos, se han empleado sustituyentes alquílicos y arílicos en las posiciones 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9 para mejorar la estabilidad del esqueleto contra tales reacciones. Los métodos tradicionales para la síntesis de los α y β dipirrometenos se basan en la condensación de pirroles como el conocido acoplamiento Mac Donald el cual es el método más empleado para la preparación de dipirrometenos asimétricos debido a que se basa en la reacción de funcionalidades complementarias en los precursores pirrólicos (Figura 1.7). Los rendimientos en esas reacciones pueden ser altos pero pueden estar limitados por la purificación del producto el cual se obtiene por precipitación de la mezcla de reacción. ^[8]

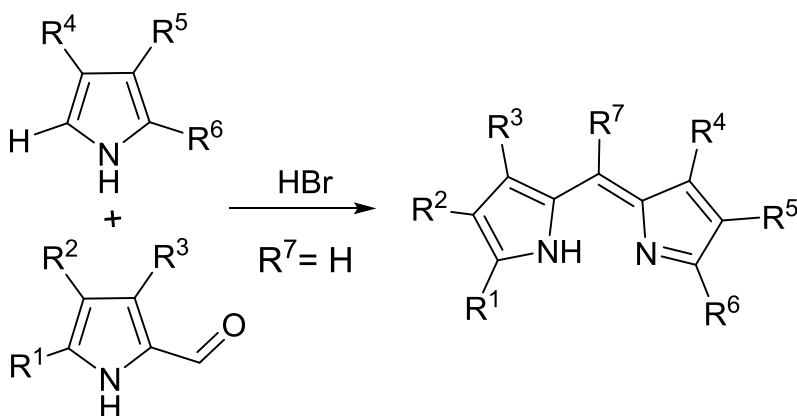


Figura 1.7 Esquema de síntesis para el acoplamiento Mac Donald

Otra ruta sintética alternativa para la formación de estos compuestos es la que consiste en la condensación de 2 equivalentes de pirrol con un ácido carboxílico o haluro de ácido (Figura 1.8).

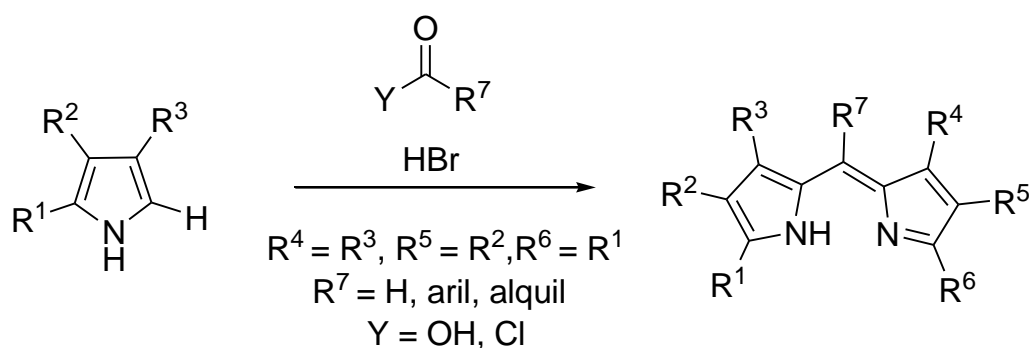


Figura 1.8 Esquema de síntesis de la ruta alternativa para la formación de dipirrometenos asimétricos

En lo que respecta a la síntesis de dipirrometenos sustituidos en las posiciones meso, en 1943 Rogers reporta la síntesis de un dipirrometeno meso sustituido a partir de 2,4 – difenilpirrol con cloruro de benzoilo generado in situ (Figura 1.9a) y en una aproximación similar Treibs hace reaccionar pirrol con cloruro de benzoilo para generar el hidrocloreto de meso – fenildipirrometano hexasustituido (Figura 1.9b).^[6]

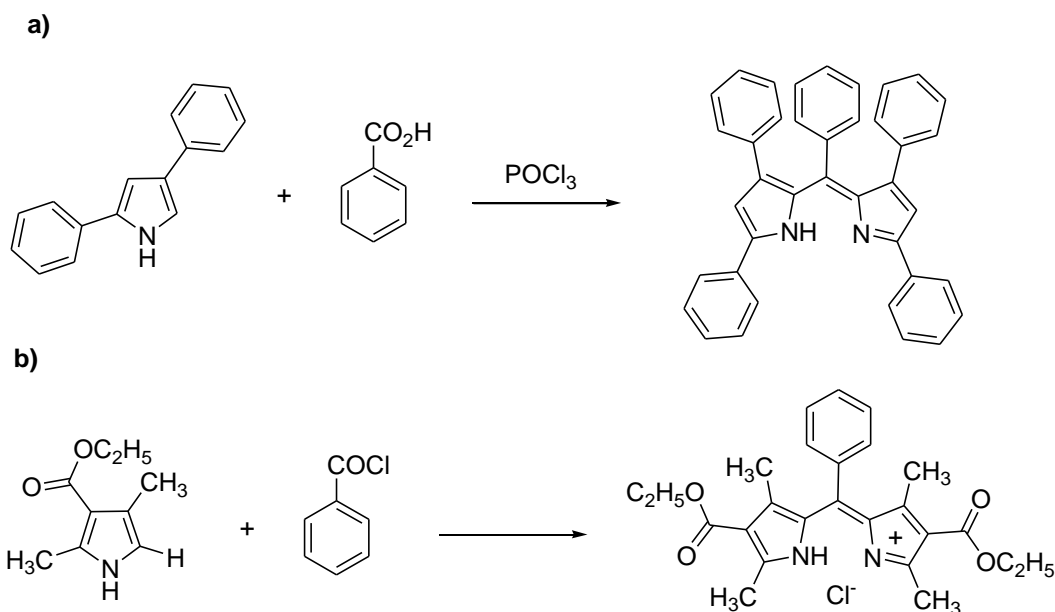


Figura 1.9 Dipirrometenos meso – sustituidos

El desarrollo de métodos viables para la preparación de dipirrometenos meso aril sustituidos por la oxidación de dipirrometanos ha sido uno de los avances más importantes en la química de las dipirrininas durante los últimos años. El procedimiento se ha generalizado e involucra para la síntesis de dipirrometenos el uso de 2,3 – dicloro – 5,6 – diciano – 1,4 – benzoquinona (DDQ) o p – cloranilo como agentes oxidantes (Figura 1.10).^[8]

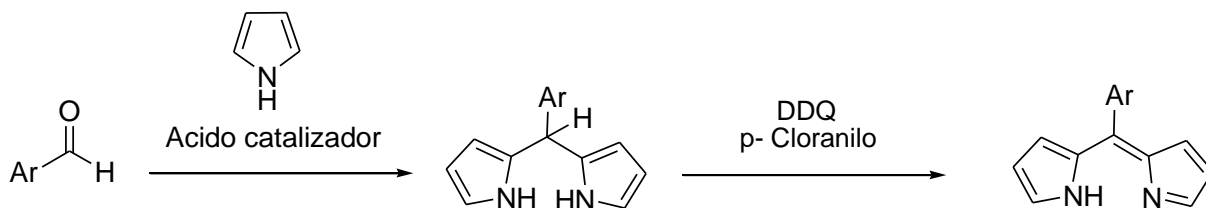


Figura 1.10 Ruta de síntesis de dipirrometenos por la oxidación de dipirrometanos

1.4.4 COMPLEJOS DIPIRRINATO

En la química de coordinación de los ligantes dipirrinato se ha manifestado un enorme interés en la síntesis de dichos compuestos debido a su facilidad de síntesis, absorciones ópticas intensas y propensión a formar complejos neutrales estables con una variedad de iones metálicos. Aprovechando estas propiedades, varios complejos basados en dipirrometenos se han sintetizado. ^[21] A continuación se citan algunos complejos de dipirrometenos obtenidos por diversos grupos de investigación en los últimos años.

En 2006 Cohen desarrolló redes metal orgánicas (MOF) en las que empleó complejos dipirrinato con heterociclos nitrogenados en las posiciones meso y sales de plata (Ag^+) Figura 1.11. ^[22]

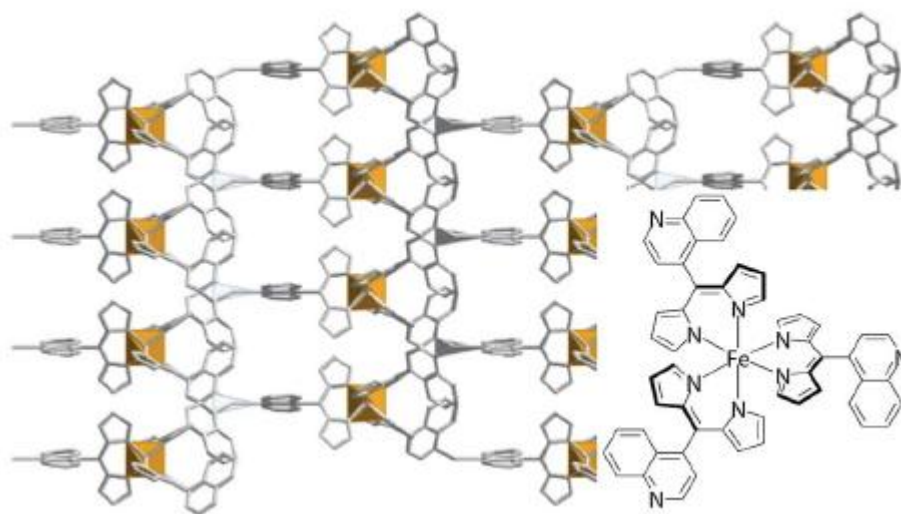


Figura 1.11 Red metal orgánica que comprende el complejo tris (dipirrinato) de hierro (III) con grupos 4 – quinolilo en la posición meso

En 2009 Telfer y colaboradores, reportan la síntesis de complejos heterolépticos de dipirrinato 2,2'-bipiridina de rutenio (II) Figura 1.12. ^[23]

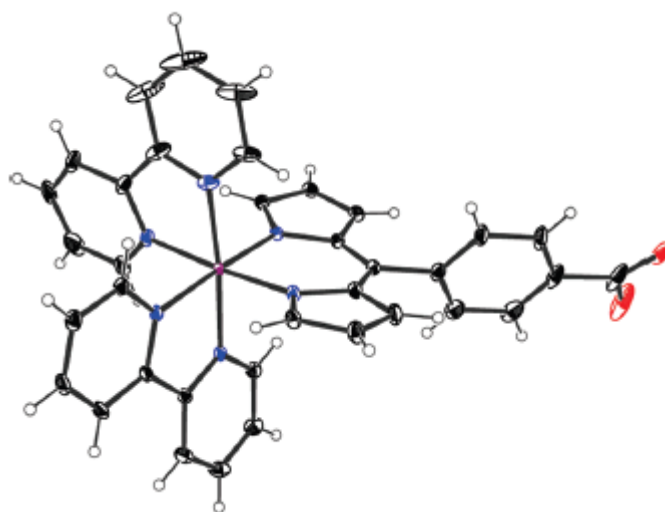


Figura 1.12 Estructura molecular de uno de los complejos heterolépticos obtenidos en estado sólido

En 2009 Guldi y colaboradores, sintetizaron el Bisfulereno – (Bisdipirrinato) de Zn (II) demostrando que dicho compuesto actúa como una unidad de transferencia de electrones y energía Figura 1.13. ^[24]

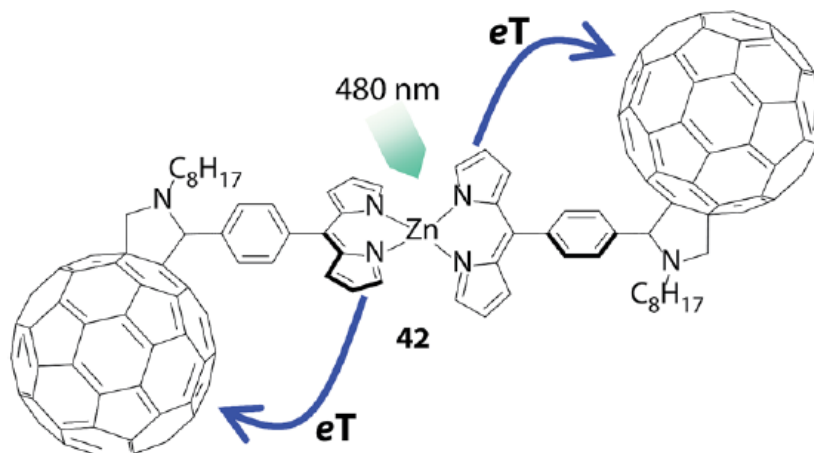


Figura 1.13 Supramolécula híbrida que contiene unidades complejas de fullereno y bis dipirrinato de cinc (II)

En 2013 Maeda y colaboradores desarrollaron dímeros de meso - aril dipirrina cuyos restos de dipirrina están unidos entre sí en las posiciones 2 y 20 para construir estructuras helicoidales con iones de Zinc (II) Figura 1.14. [25]

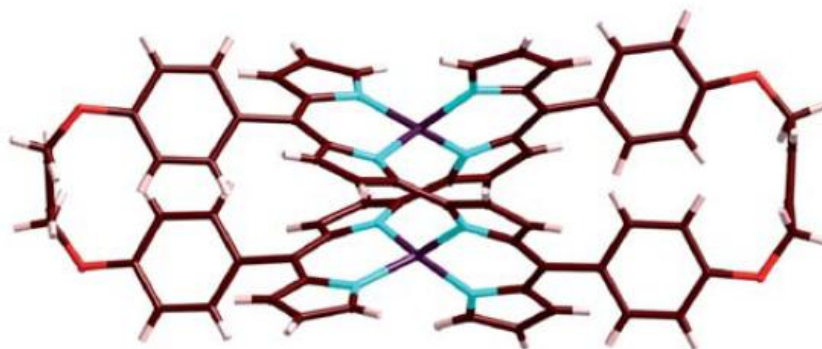


Figura 1.14 Estructura de Rayos X del mono cristal con hélices dobles covalentemente unidas de los complejos bisdipirryn – Zn (II)

En 2014 Baeg y colaboradores reportan la síntesis de un fotocatalizador basado en un boro dipirrometeno (BODIPY) con grafeno, para la producción de combustible solar a partir de CO₂ Figura 1.15. [26]

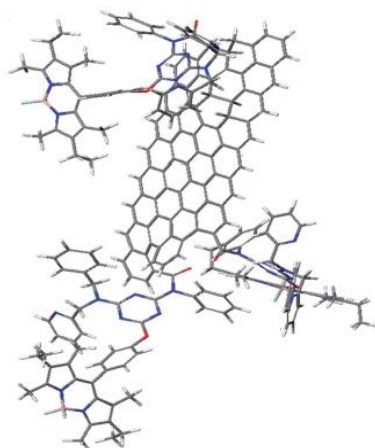


Figura 1.15 Estructura 3D del fotocatalizador CCG – BODIPY

1.4.5 GEOMETRIAS DE COMPLEJACIÓN

Los ligantes dipirrinato se unen a cationes en una forma quelante en la gran mayoría de los complejos. Dependiendo de la carga del catión, se pueden clasificar en complejos dipirrinato del tipo ML , ML_2 Y ML_3 . La geometría de coordinación del centro metálico en esos complejos es influenciada no solo por la naturaleza del ion metálico, sino que también por las interacciones estéricas entre los sustituyentes en las posiciones 1 y 9 del complejo. La gran mayoría de los complejos dipirrinato de tipo ML_2 adoptan una geometría tetraédrica o tetraédrica distorsionada.

El complejo tetraédrico distorsionado bis (5-fenildipirrinato) Cu (II) muestra que las interacciones entre los sustituyentes 1 y 9 son tan pequeñas como los átomos de hidrogeno que adopta una geometría plana cuadrada alrededor del ion metálico. Otro ejemplo interesante es el complejo diamagnético de bajo spin bis (5 – fenildipirrinato) Ni (II) figura 1.16. Los complejos dipirrinato del tipo ML_3 presentan geometría octaédrica como se puede observar en el compuesto de hierro (III) tris (5-fenildipirrinato) Figura 1.17. ^[27]

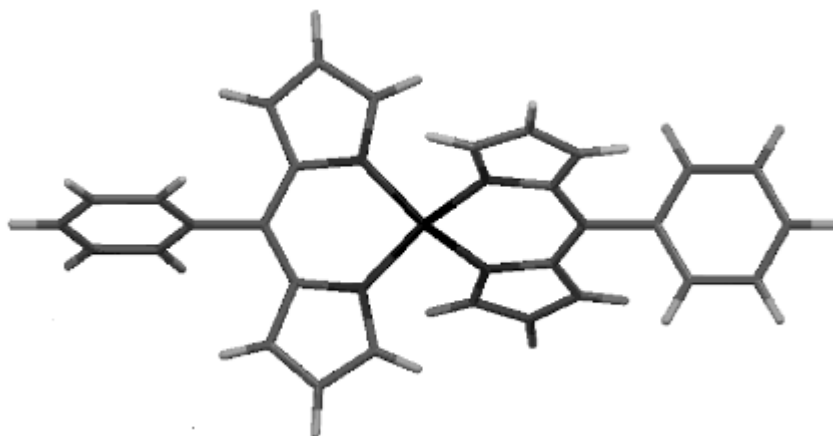


Figura 1.16 Geometría tetraédrica en el complejo bis (5 – fenildipirrinato) Ni (II)

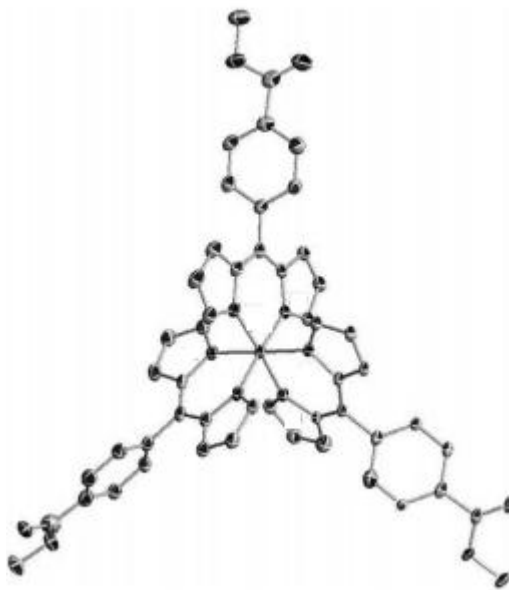


Figura 1.17 Geometría octaédrica en el complejo tris (5-fenildipirrinato) Fe (III)

1.4.6 FLUORESCENCIA

La fluorescencia es un proceso de emisión en el cual las moléculas son excitadas por absorción de energía en forma de luz visible o ultravioleta. Las especies excitadas se relajan al estado fundamental, liberando energía en forma de fotones durante un corto periodo de tiempo. ^[28] El fenómeno de la fluorescencia fue observado por David Brewster en 1833 y el término fluorescencia propuesto por George Gabriel Stokes en 1852. ^[29]

1.4.7 TEORÍA DE LA FLUORESCENCIA

El principio de exclusión de Pauli establece que en un átomo no debe haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales. Esta restricción requiere que no haya más de dos electrones en un orbital y además, los dos deben tener los estados de espín opuestos. Cuando esto ocurre, se dice que los espines están apareados. Un estado electrónico molecular en el cual todos los espines de los electrones están apareados se llama estado singulete. Cuando uno de los electrones de una molécula es excitado a un nivel de energía superior se forma un estado singulete o triplete excitado. En el estado singulete excitado, el espín del electrón

promocionado continúa apareado con el electrón del estado fundamental; sin embargo en el estado triplete excitado los espines de los dos electrones se han desapareado y por tanto están paralelos. Estos estados pueden representarse como sigue, donde las flechas representan la dirección del espín.

El tiempo de vida medio de un estado triplete excitado puede oscilar desde 10^{-4} a varios segundos, mientras que el tiempo de vida medio para un estado singulete excitado es de 10^{-8} a 10^{-5} s.

De acuerdo a la figura 1.18 en el proceso de fluorescencia, la molécula puede ser excitada pasando del estado vibracional singulete S_0 al estado electrónico singulete S_1 , la molécula excitada puede volver a su estado fundamental mediante una combinación de varias etapas mecanísticas. Como muestran las flechas verticales la fluorescencia una posible etapa conlleva a la emisión de un fotón de radiación. Las otras etapas de desactivación, indicadas por flechas onduladas, son procesos no radiantes. El camino más propicio hacia el estado fundamental es aquel que minimiza el tiempo de vida del estado excitado. Por ello si la desactivación por fluorescencia es más rápida que los procesos no radiantes, se observa tal emisión. Por otro lado, si la desactivación no radiante tiene una constante de velocidad más favorable, la fluorescencia desaparece o es menos intensa. Los procesos de desactivación en fluorescencia son los siguientes:

Relajación vibracional: Como se muestra en la figura 1.18, una molécula puede promocionarse a cualquiera de los niveles vibracionales durante el proceso de excitación electrónico. Sin embargo en disolución, el exceso de energía vibracional se pierde inmediatamente como consecuencia de las colisiones entre las moléculas de las especies excitadas y las del disolvente; el resultado es una transferencia de energía y un incremento minúsculo de la temperatura del disolvente. Este proceso de relajación es tan eficaz que el tiempo de vida medio de una molécula excitada vibracionalmente es de 10^{-12} s. Una consecuencia de la eficacia de la relajación vibracional es que la banda de fluorescencia para una transición electrónica dada se desplaza a menores frecuencias o longitudes de onda más largas respecto a la banda de absorción.

Conversión interna: Este término describe los procesos intermoleculares por los cuales la molécula pasa a un estado electrónico de más baja energía sin emisión de radiación. La conversión interna parece ser particularmente eficaz cuando dos niveles de energía electrónicos están lo suficientemente próximos como para que exista un solapamiento de los niveles de energía vibracional. Esta situación es la que presentan los estados singletes excitados figura 1.18.

Conversión externa: La desactivación de un estado electrónico excitado puede incluir la interacción y la transferencia de energía entre la molécula excitada y el disolvente. La evidencia de la conversión externa incluye el marcado efecto que ejerce el disolvente sobre la intensidad de fluorescencia; además, aquellas condiciones que tienden a reducir el número de colisiones entre partículas (baja temperatura y elevada viscosidad) tienden, generalmente, a aumentar la fluorescencia.

Cruce entre sistemas: Es un proceso en el cual se invierte el espín de un electrón excitado y da como resultado un cambio en la multiplicidad de la molécula. Al igual que en la conversión interna, la probabilidad de esta transición aumenta si los niveles vibracionales de los dos estados se solapan. El cruce entre sistemas es más común en moléculas que contiene átomos pesados, como el yodo o el bromo. La presencia de especies paramagnéticas en la disolución como el oxígeno molecular, también favorece el cruce entre sistemas y por consecuencia disminuye la fluorescencia.

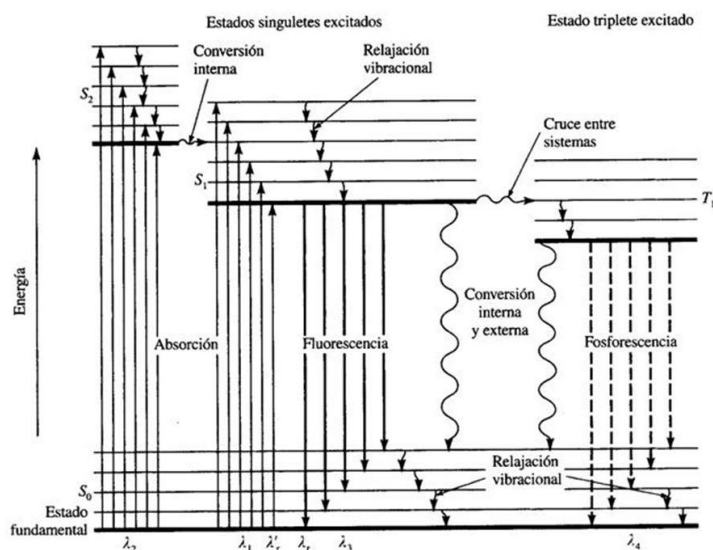


Figura 1.18 Diagrama de energía parcial para un sistema fotoluminiscente

1.4.8 VARIABLES QUE AFECTAN LA FLUORESCENCIA

Tanto la estructura molecular como el entorno químico van a influir en que una sustancia sea o no luminiscente; estos factores también determinan la intensidad de emisión cuando tiene lugar la fotoluminiscencia. En este apartado se consideran brevemente los efectos de algunas de estas variables.

Rendimiento cuántico: Es la relación entre el número de moléculas que emiten fluorescencia respecto al número total de moléculas excitadas. Las moléculas altamente fluorescentes, por ejemplo, la fluoresceína, tienen eficiencias cuánticas que, en ciertas condiciones, se aproximan a la unidad. Las especies no fluorescentes tienen eficiencias que son prácticamente cero.

Estructura: La fluorescencia más intensa y la más útil es la que presentan los compuestos que contienen grupos funcionales aromáticos. Los compuestos que contienen estructuras alifáticas y alicíclicas de carbonilo o estructuras con dobles enlaces muy conjugados pueden presentar también fluorescencia, pero el número de estos compuestos es pequeño. La mayoría de los hidrocarburos aromáticos no sustituidos son fluorescentes en disolución, la eficacia cuántica aumenta con el número de anillos y con su grado de conjugación. La sustitución en un anillo aromático causa desplazamientos en la longitud de onda de absorción máxima y los cambios correspondientes en los picos de fluorescencia.

Rigidez estructural: Empíricamente se encuentra que la fluorescencia está particularmente favorecida en moléculas que poseen estructuras rígidas. Por ejemplo, las eficacias cuánticas para el fluoreno y el bifenilo están próximas a 1.0 y 0.2 respectivamente, bajo condiciones de medida similares. La diferencia en el comportamiento parece ser en gran medida, el resultado de un aumento en la rigidez proporcionado por el puente que forma el grupo metileno en el fluoreno. La influencia de la rigidez también tiene importancia en el aumento de la fluorescencia de ciertos quelantes orgánicos cuando están formando un complejo con un ion metálico.

Temperatura y disolvente: La eficacia cuántica de la fluorescencia disminuye en la mayoría de las moléculas cuando temperatura es alta, ya que aumenta la frecuencia de las colisiones y favorece la probabilidad de la conversión externa. Una disminución en la viscosidad del disolvente también aumenta la probabilidad de la conversión externa y conduce al mismo resultado. ^[30]

1.4.9 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN FLUORESCENTES

El diseño, el desarrollo, la caracterización y la aplicación de nuevos indicadores fluorescentes siguen siendo temas de un área de investigación altamente multidisciplinar. ^[31] La búsqueda de nuevos compuestos de coordinación de emisión es un tema de interés actual. En particular, la modulación de la absorción, las longitudes de onda de emisión, el tiempo de vida del estado excitado y el rendimiento cuántico es de primordial importancia. Estos parámetros pueden ajustarse mediante la selección apropiada del centro metálico y los ligantes circundantes. En este sentido los dipirrometanos son ligantes atractivos ya que pueden ser fácilmente funcionalizados en su posición 5 por una diversidad de grupos, además en su forma desprotonada actúan como un quelato monoaniónico y forman complejos con una gran variedad de centros metálicos. ^[32]

Los colorantes BODIPY fueron las únicas especies fluorescentes de dipirrina conocidas hasta hace poco tiempo representando un grupo de fluoróforos orgánicos con características intensas de absorción / emisión y estabilidad fotoquímica que los complejos metal - dipirrometeno no presentaban o eran muy débiles, ^[33] hasta que Lindsey, Bocian y Holtz demostraron que la sustitución de los grupos que ocupan la posición meso de los complejos metal - dipirrometeno por moléculas con elevada restricción estérica transforman la molécula de un emisor muy débil a un cromóforo altamente fluorescente.

Su trabajo se basó en la sustitución del grupo fenilo del complejo bis (dipirrinato) de zinc considerado como emisor débil por 4 sustituyentes diferentes el 2, 6 - dimetilfenilo (2), el t - butilo (3), 1 - naftilo (4) y el 2 - naftilo (5) donde éste último presentó elevadas intensidades de fotoluminiscencia (Figura 1.19). ^[34]

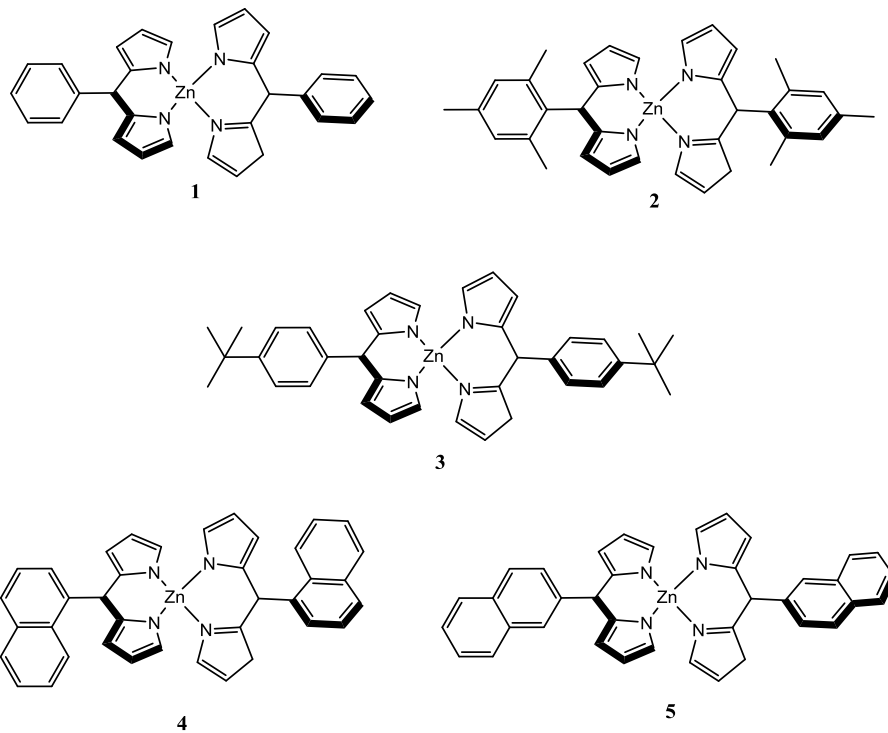


Figura 1.19 Complejos luminiscentes bis (dipirrinato) zinc (II)

CAPÍTULO II

2.1 PARTE EXPERIMENTAL

2.2 DISOLVENTES Y REACTIVOS

A continuación se cita cada uno de los reactivos y disolventes empleados en este trabajo con sus correspondientes especificaciones

4-Metilbenzaldehído (Sigma Aldrich) C_8H_8O ; peso molecular: 120.15 g/mol, punto de ebullición: 204 - 205 °C, densidad: 1.019 g/cm³, grado reactivo 97%, estado líquido.

2 - Fluoren carboxaldehído (Sigma Aldrich) $C_{14}H_{10}O$; peso molecular: 194.23 g/mol, punto de fusión: 83 - 85 °C, grado reactivo 99%, estado sólido.

9 - Antracen carboxaldehído (Sigma Aldrich) $C_{15}H_{10}O$; peso molecular: 206.24 g/mol, punto de fusión: 103 - 105 °C, grado reactivo 97%, estado sólido.

Pirrol (Sigma Aldrich) C_4H_5N ; peso molecular: 67.09 g/mol, punto de fusión: -23 °C, punto de ebullición: 131 °C, densidad: 0.967 g/cm³, grado reactivo 98%, estado líquido.

Sulfato de Níquel hexahidratado (Alpha Reactivos) $(NiSO_4) \cdot 6 H_2O$; peso molecular: 262.86 g/mol, punto de fusión: 53 °C, estado sólido.

2,3-Dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (Sigma Aldrich) $C_8Cl_2N_2O_2$; peso molecular: 227.00 g/mol, punto de fusión: 210 - 215 °C, grado reactivo 98%, estado sólido.

Ácido trifluoroacético (Sigma Aldrich) CF_3COOH ; peso molecular: 114.02 g/mol, punto de ebullición: 72.4 °C, punto de fusión: - 15.4 °C, densidad: 1.489 g/cm³, grado reactivo 99%, estado líquido.

Diclorometano (Sigma Aldrich) CH_2Cl_2 ; peso molecular: 84.93 g/mol, punto de fusión: - 97 °C, punto de ebullición: 39.8 – 40 °C, densidad: 1.325 g/cm³, grado reactivo 99.5%, estado líquido.

Cloroformo (J. T. Baker) $CHCl_3$; peso molecular: 119.38 g/mol, punto de fusión: -64 °C, punto de ebullición: 61 °C, densidad: 1.483 g/cm³, grado reactivo 99%, estado líquido.

Hexano (Golden Bell) C_6H_{14} ; peso molecular: 86.18 g/mol, punto de fusión: -95 °C, punto de ebullición: 69 °C, densidad 0.6548 g/cm³, estado líquido.

Benceno (Química Mercurio) C_6H_6 ; peso molecular: 78.11 g/mol, punto de ebullición: 80 °C, densidad: 0.87 g/cm³, estado líquido.

Metanol (Química Mercurio) CH_3OH ; peso molecular: 32.04 g/mol, punto de ebullición: 77 °C, densidad: 0.81 g/cm³, estado líquido.

2.3 EQUIPOS

Los espectros de UV-Vis se obtienen en el espectrofotómetro Cary - 50 Conc Varian, en celdas de cuarzo de 3.5 ml y 1 cm de ancho, en un intervalo de longitud de onda (λ) de 200–800 nm a temperatura ambiente. Los espectros de IR se realizaron en el espectrofotómetro Digilab modelo Scmitar, a temperatura ambiente empleando pastillas comprimidas de KBr. Los espectros de EM se obtienen en el equipo JEOLMStation JMS – 700 mediante la técnica EI a 280°C usando NBA como matriz de soporte a temperatura ambiente. Los espectros de RMN¹H fueron registrados en el equipo RMN AVANCE 500 a 500MHz, utilizando cloroformo deuterado como disolvente. Los espectros de fluorescencia fueron realizados en un espectrofotómetro de fluorescencia Varian Cary Eclipse con lámpara de Xenón, utilizando diclorometano, metanol y acetona como disolventes. Los equipos anteriormente mencionados se ubican en el Centro de Química del Instituto de Ciencias y en la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP.

2.4 METODOLOGÍA

2.4.1 SÍNTESIS DE DIPIRROMETANOS

5-(2- Fluoren) dipirrometano (150142)*

En un matraz de bola revestido con papel aluminio se colocan 0.194g (1 mmol) de 2-fluorenaldehído, 1.73 ml de pirrol (25mmol) y 3 gotas de ácido trifluoroacético; la mezcla de reacción se deja en agitación constante durante 1 hora a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo se agregan 10 ml de una solución de NaOH 0.2M y se deja agitando durante 30 minutos más.

Una vez finalizada la reacción se procede a la eliminación del disolvente mediante una destilación simple y se obtiene un sólido color anaranjado el cual se lava con hexano para eliminar las trazas de pirrol, el producto de interés se extrae con CH₂Cl₂ y el disolvente se deja evaporar a temperatura ambiente; se obtiene un sólido color café.

Caracterización 150142. Sólido color café. **Rendimiento** 49 %. **UV-Vis** (λ nm, CHCl₃): 270, 305. **IR** (cm⁻¹, KBr): N-H (ν) 3419, C-H (ν) 3099, CH₂ (ν_{as}) 2922, CH₂ (ν_s) 2852, C=C (ν) 1558, C-N (δ) 1456, CH₂ (τ, ω) 1300, CH₂ (ρ) 756. **MS (EI, 180°C)** 310 mZ⁻¹ (PM = 310.15 gmol⁻¹). **¹H NMR** (CDCl₃, 500 MHz, δ ppm): 3.84 (s, 2H), 5.54 (s, 1H), 5.95 (s, 2H), 6.17 (s, 2H), 6.70 (s, 2H), 7.37 (m, 3H), 7.51 (s, 1H), 7.71 (m, 3H), 7.98 (s, 2H). **¹³C NMR** (CDCl₃,

500 MHz, δ ppm): 36.93, 44.09, 107.23, 108.47, 117.25, 119.86, 119.91, 119.96, 125.06, 125.07, 126.70, 126.80, 127.17, 132.73, 140.72, 141.35, 143.36, 143.81.

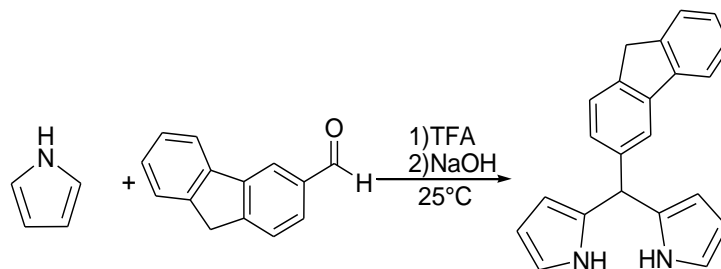


Figura 2.1 Síntesis de 5-(2- Fluoren) dipirrometano (150142)

5-(9- Antracen) dipirrometano (10603)*

En un matraz de bola revestido con papel aluminio se colocan 0.206 g (1mmol) de 9-antracenaldehído, 1.73 ml de pirrol (25mmol) y 3 gotas de ácido trifluoroacético; la mezcla de reacción se deja en agitación constante durante 1 hora a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo se agregan 10 ml de una solución de NaOH 0.2M y se deja agitando durante 30 minutos más.

Una vez finalizada la reacción se procede a la eliminación del disolvente mediante una destilación simple y se obtiene un sólido color anaranjado el cual se lava con hexano para eliminar las trazas de pirrol, el producto de interés se extrae con CH_2Cl_2 y el disolvente se deja evaporar a temperatura ambiente; se obtiene un sólido color café.

Caracterización 10603. Sólido color café. **Rendimiento** 51%. **UV-Vis** (λ nm, CHCl_3): 259, 364. **IR** (cm^{-1} , KBr): N-H (v) 3423, C-H (v) 3097, C=C (v) 1622, C-N (v) 1446, C-H (δ) 725. **MS** 322 mz^{-1} (PM = 322.41 g mol^{-1}). **$^1\text{H NMR}$** (CDCl_3 , 500 MHz, δ ppm): 5.23 (s, 1H), 5.95 (s, 2H), 6.02 (s, 2H), 6.67 (s, 2H), 7.29 (m, 4H), 7.70 (d, 2H), 8.03 (d, 2H), 8.41 (s, 2H), 8.49 (s, 1H). **$^{13}\text{C NMR}$** (CDCl_3 , 500 MHz, δ ppm): 46.96, 106.87, 117.62, 123.43, 125.01, 126.42, 126.86, 127.25, 127.54, 128.00, 128.29, 128.39, 129.66.

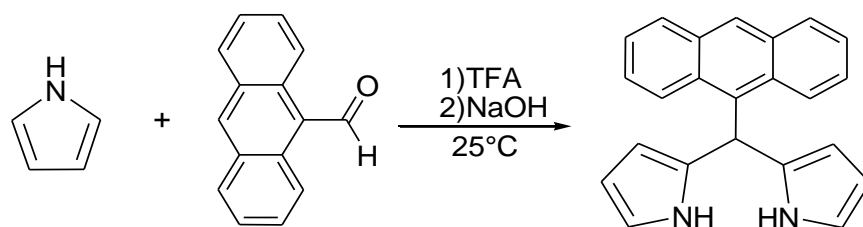


Figura 2.2 Síntesis de 5-(9- Antracen) dipirrometano (10603)

5-(p- Toluen) dipirrometano (T35602)*

En un matraz de bola revestido con papel aluminio se colocan 0.12 g (1mmol) de 9-antracenaldehído, 1.73 ml de pirrol (25mmol) y 3 gotas de ácido trifluoroacético; la mezcla de reacción se deja en agitación constante durante 1 hora a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo se agregan 10 ml de una solución de NaOH 0.2M y se deja agitando durante 30 minutos más.

Una vez finalizada la reacción se procede a la eliminación del disolvente mediante una destilación simple y se obtiene un sólido color anaranjado el cual se lava con hexano para eliminar las trazas de pirrol, el producto de interés se extrae con CH_2Cl_2 y el disolvente se deja evaporar a temperatura ambiente; se obtiene un sólido color café.

Caracterización T35602. Sólido color café. **Rendimiento** 48%. **UV-Vis** (λ nm, CHCl_3): 245, 275. **IR** (cm^{-1} , KBr). **MS (EI, 180°C)** 236 mz^{-1} (PM = 236.13 gmol^{-1}). **$^1\text{H NMR}$** (CDCl_3 , 500 MHz, δ ppm): 2.33 (s,3H), 5.42 (s, 1H), 5.90 (s, 2H), 6.14 (s,2H), 6.66 (s,2H), 7.10 (m, 4H), 7.91 (s, 2H). **$^{13}\text{C NMR}$** (CDCl_3 , 500 MHz, δ ppm): 21.08, 43.59, 107.10, 108.41, 117.14, 128.31, 129.36, 132.74, 136.62, 139.08.

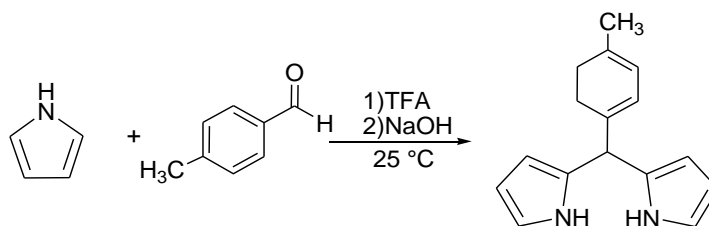


Figura 2.3 Síntesis de 5-(p- Toluen) dipirrometano (T35602)

2.4.2 SINTESIS DE DIPIRROMETENOS

5-(2- Fluoren) dipirrometeno (150142-dipirrin)*

En un matraz de bola se colocan 0.31g (1mmol) de 5-(2- Fluoren) dipirrometano disueltos en 5 ml de CHCl_3 y 0.227g (1mmol) de DDQ disueltos en 5 ml de C_6H_6 ; la mezcla de reacción se deja en agitación constante durante 1 hora a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo se agregan 0.5 ml de Et_3N y se deja en agitación una hora más. Una vez finalizada la reacción se procede a la eliminación del disolvente mediante una destilación simple y el sólido obtenido se purificó mediante una columna cromatográfica empleando como fase estacionaria SiO_2 y como fase móvil el sistema $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ (2%/98%).

Caracterización 150142-dipirrin. Sólido color café. **Rendimiento** 32%. **UV-Vis** (λ nm, CHCl_3) 364, 440. **IR** (cm^{-1} , KBr) C-H (v) 3049, CH_2 (ν_{as}) 2922, CH_2 (ν_{s}) 2852, C=C (v) 1566, C-N (δ) 1384, CH_2 (τ , ω) 1271, C-H (δ) 1043, CH_2 (ρ) 734. **MS (EI, 180°C)** 308 mz^{-1} (PM = 308.13 g mol^{-1}). **^1H NMR** (CDCl_3 , 500 MHz, δ ppm): 3.97 (s, 2H), 6.39 (d, 2H), 6.66 (d, 2H), 7.34 (t, 1H), 7.41 (t, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.66 (s, 2H), 7.68 (s, 1H), 7.84 (m, 2H). **^{13}C NMR** (CDCl_3 , 500 MHz, δ ppm): 36.94, 117.56, 118.97, 120.25, 125.20, 126.99, 127.30, 127.60, 128.87, 129.92, 136.77, 141.05, 141.07, 142.51, 142.54, 142.62, 143.51, 143.65.

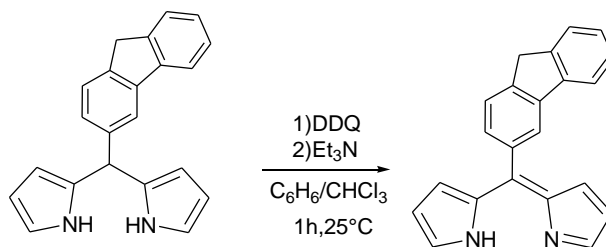


Figura 2.4 Síntesis de 5-(2- Fluoren) dipirrometeno (150142-dipirrin)

5-(9- Antracen) dipirrometeno (10603-dipirrin)*

En un matraz de bola se colocan 0.32g (1mmol) de 5-(9- Antracen) dipirrometano disueltos en 5 ml de CHCl_3 y 0.227g (1mmol) de DDQ disueltos en 5 ml de C_6H_6 ; la mezcla de reacción se deja en agitación constante durante 1 hora a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo se agregan 0.5 ml de Et_3N y se deja en agitación una hora más. Una vez finalizada la reacción se procede a la eliminación del disolvente mediante una destilación simple y el sólido obtenido se purificó mediante una columna cromatográfica empleando como fase estacionaria SiO_2 y como fase móvil el sistema $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ (2%/98%).

Caracterización 10603-dipirrin. Sólido color café. **Rendimiento** 36%. **UV-Vis** (λ nm, CHCl₃) 354, 370, 384, 434. **IR** (cm⁻¹, KBr) C-H (v) 3053, C=C (v) 1573, C=N (v) 1442, C-N (v) 1382, C-H (δ) 1041, C-H (δ) 732. **MS** 320 m^z⁻¹ (PM = 320.39 g^{mol}⁻¹). **¹H NMR** (CDCl₃, 500 MHz, δ ppm) 6.02 (d, 2H), 6.22 (d, 2H), 7.34 (t, 2H), 7.43 (t, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.87 (d, 2H), 8.03 (d, 2H), 8.56 (s, 1H). **¹³C NMR** (CDCl₃, 500 MHz, δ ppm): 118.08, 125.30, 126.11, 126.73, 127.81, 128.21, 130.91, 131.07, 143.81.

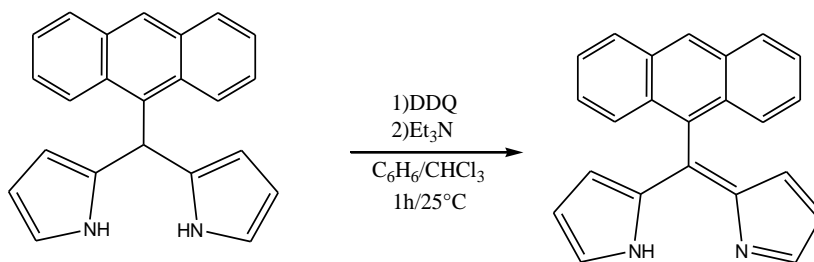


Figura 2.5 Síntesis de 5-(9- Antracen) dipirrometeno (10603-dipirrin)

5-(p- Toluen) dipirrometeno (T35602-dipirrin)*

En un matraz de bola se colocan 0.236g (1mmol) de 5-(p- Toluen) dipirrometano disueltos en 5 ml de CHCl₃ y 0.227g (1mmol) de DDQ disueltos en 5 ml de C₆H₆; la mezcla de reacción se deja en agitación constante durante 1 hora a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo se agregan 0.5 ml de Et₃N y se deja en agitación una hora más. Una vez finalizada la reacción se procede a la eliminación del disolvente mediante una destilación simple y el sólido obtenido se purificó mediante una columna cromatográfica empleando como fase estacionaria SiO₂ y como fase móvil el sistema MeOH/CHCl₃ (2%/98%).

Caracterización T35602-dipirrin. Sólido color café. **Rendimiento** 32%. **UV-Vis** (λ nm, CHCl₃) 325, 434. **IR** (cm⁻¹, KBr). CH₃ (v_s) 2918, CH₃ (v_{as}) 2862, C=C (v) 1570, C-N (v) 1382, C-H (δ) 1043, C-H (δ) 796. **MS (EI, 180°C)** 234 m^z⁻¹ (PM = 234.12 g^{mol}⁻¹). **¹H NMR** (CDCl₃, 500 MHz, δ ppm) 2.44 (s,3H), 6.37 (d, 2H), 6.62 (d, 2H), 7.24 (d, 2H), 7.38 (d, 2H), 7.63 (s, 2H). **¹³C NMR** (CDCl₃, 500 MHz, δ ppm): 21.38, 117.46, 128.32, 128.36, 128.87, 130.88, 134.39, 139.01, 140.96, 143.44

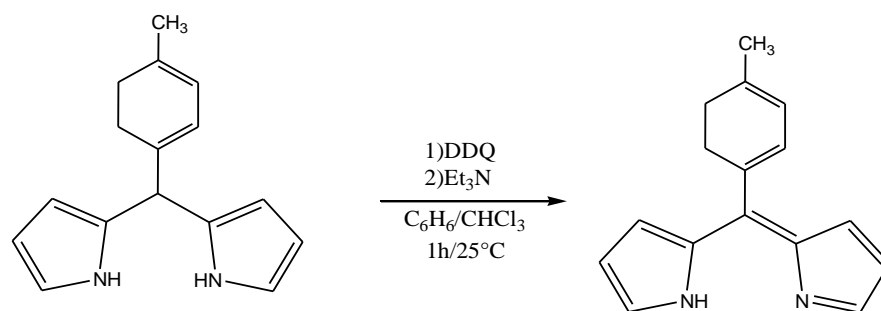


Figura 2.6 Síntesis de 5-(p-Toluen) dipirrometeno (T35602-dipirrin)

2.4.4 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE NÍQUEL

Bis [5-(2- Fluoren) dipirrinato] de níquel II (150142-Ni)*

En un matraz de bola se colocan 0.04g (0.13 mmol) de 150142-dipirrin disueltos en 5 ml de CHCl_3 y 0.1g (0.427 mmol) de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 5ml de MeOH, la mezcla de reacción se deja en agitación constante bajo condiciones de reflujo durante 6h, pasado ese tiempo se agregan 0.5 ml de Et_3N y se deja reaccionar a temperatura ambiente 24 horas más.

La mezcla de reacción se filtra y el sólido obtenido se disuelve en CHCl_3 , posteriormente se procede a la evaporación lenta del disolvente para la obtención de un sólido color naranja oscuro.

Caracterización 150142-Ni. Sólido color naranja oscuro. **Rendimiento 40%.** **UV-Vis** (λ nm, CHCl_3): 379, 479. **IR** (cm^{-1} , KBr): C-H (ν) 3097, CH_2 (ν_{as}) 2924, CH_2 (ν_{s}) 2854, C=C (ν) 1544, C-N (δ) 1371, CH_2 (τ, ω) 1246, C-H (δ) 1041, Ni-N 466. **^1H NMR** (CDCl_3 , 500 MHz, δ ppm): 3.96 (s, 2H), 6.82 (s, 2H), 7.33 (s, 2H), 7.36 (d, 1H), 7.42 (t, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.81 (m, 2H), 9.08 (s, 2H). **^{13}C NMR** (CDCl_3 , 500 MHz, δ ppm): 36.91, 113.99, 114.10, 118.82, 118.88, 120.29, 125.21, 127.01, 127.35, 127.72, 130.09, 130.92, 135.57, 135.70, 141.06, 142.34, 142.91, 143.70.

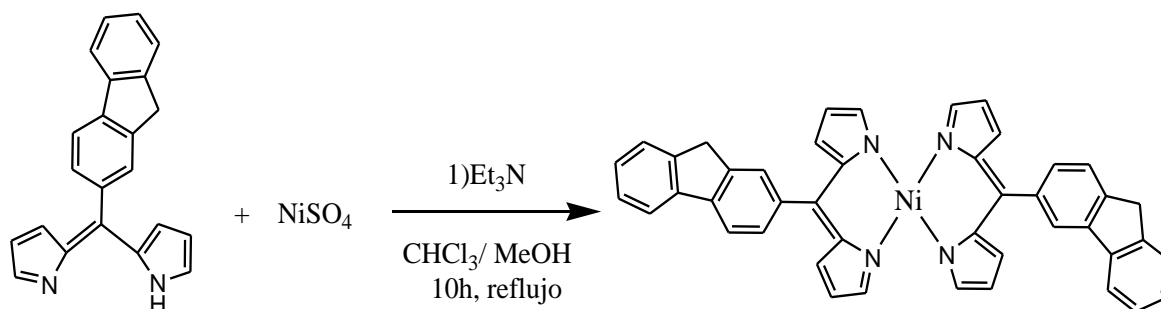


Figura 2.7 Síntesis de Bis [5-(2- Fluoren) dipirrinato] de níquel II (150142-Ni)

Bis [5-(9- Antracen) dipirrinato] de níquel II (10603-Ni)*

Es importante mencionar que se utilizó la siguiente metodología para la síntesis de **10603-Ni**, sin embargo al final no se obtuvo el producto de interés.

En un matraz de bola se colocan 0.04g (0.12 mmol) de 10603-dipirrin disueltos en 5 ml de CHCl_3 y 0.1g (0.427 mmol) de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 5ml de MeOH, la mezcla de reacción se deja en agitación constante bajo condiciones de reflujo durante 6h, pasado ese tiempo se agregan 0.5 ml de Et_3N y se deja reaccionar a temperatura ambiente 24 horas más.

La mezcla de reacción se pasa por una percolación empleando NaHCO_3 como fase estacionaria y CHCl_3 como fase móvil, posteriormente se procede a la evaporación lenta del disolvente para la obtención del compuesto esperado.

Bis [5-(p- Toluen) dipirrinato] de níquel II (T35602-Ni)*

De manera similar al compuesto anterior, se utilizó la siguiente metodología para la síntesis de **T35602-Ni**, sin embargo al final no se obtuvo el producto de interés.

En un matraz de bola se colocan 0.04g (0.17 mmol) de T35602-dipirrin disueltos en 5 ml de CHCl_3 y 0.1g (0.427 mmol) de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 5ml de MeOH, la mezcla de reacción se deja en agitación constante bajo condiciones de reflujo durante 6h, pasado ese tiempo se agregan 0.5 ml de Et_3N y se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 24 horas más.

La mezcla de reacción se pasa por una percolación empleando NaHCO_3 como fase estacionaria y CHCl_3 como fase móvil, posteriormente se procede a la evaporación lenta del disolvente para la obtención del compuesto esperado.

CAPÍTULO III

3.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1.1 DIPIRROMETANOS

SÍNTESIS

Los dipirrometanos **150142**, **T35602** y **10603**, fueron sintetizados mediante una reacción de condensación de aldehídos con pirrol catalizada por ácido, el pirrol fue utilizado como disolvente de acuerdo a la metodología de Lee y Lindsay ^[35] para obtener mejores rendimientos y el TFA evitó el empleo de una columna cromatográfica para la obtención de los productos.

ESPECTROSCOPIA UV – Vis

Los espectros de ultravioleta visible de los compuestos **150142**, **T35602** y **10603** se encuentran en el apéndice A, D y F respectivamente. En la figura 3.1 se muestra el espectro comparativo donde se pueden apreciar las bandas de transición $n - \sigma^*$ y $\pi - \pi^*$ características de los compuestos que presentan pares de electrones libres y sistemas conjugados. ^[30] En la tabla 1 se presentan los valores de las transiciones electrónicas correspondientes a cada compuesto. Se puede observar un espectro simple característico de los compuestos orgánicos para dos de los compuestos pero resalta la presencia de la banda ancha para el compuesto **10603** en la zona de 364 nm con un ancho de banda cerca de 90 nm, debida a la aromaticidad del antraceno.

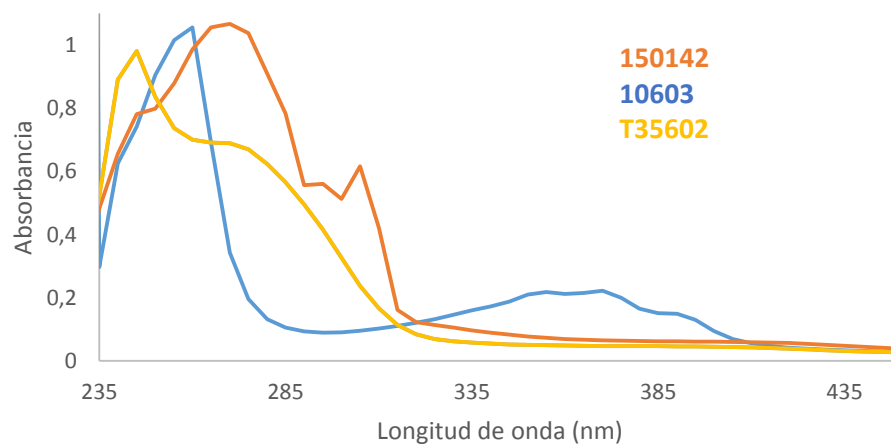


Figura 3.1 Espectro UV- Vis de los compuestos 150142, 10603 y T35602 en CHCl₃.

Dipirrometano	Longitud de onda (nm)
150142	270, 305
10603	259, 364 (banda ancha)
T35602	245, 275

Tabla 1. Valores observados en los espectros de UV – Vis de los dipirrometanos sintetizados.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

En la figura 3.2 se muestra el espectro infrarrojo del compuesto **150142**, se puede apreciar la banda de tensión del enlace N – H del anillo pirrólico en 3419 cm^{-1} y la banda de flexión para el enlace C – N en 1456 cm^{-1} , la banda de tensión del enlace C – H correspondiente a los compuestos heteroaromáticos aparece en 3099 cm^{-1} , la banda de tensión del enlace C = C característica de los compuestos aromáticos que presenta se observa en 1558 cm^{-1} , las bandas del grupo metileno aparecen en 2922 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} , cada una corresponde a las vibraciones de tensión asimétrica, tensión simétrica y a las vibraciones de twisting y waggin respectivamente, en 1028 cm^{-1} aparece la banda de flexión en el plano del enlace C – H de los compuestos aromáticos, en 756 cm^{-1} se observa la banda correspondiente a la vibración de rocking para el enlace C – H del grupo metileno. ^[36]

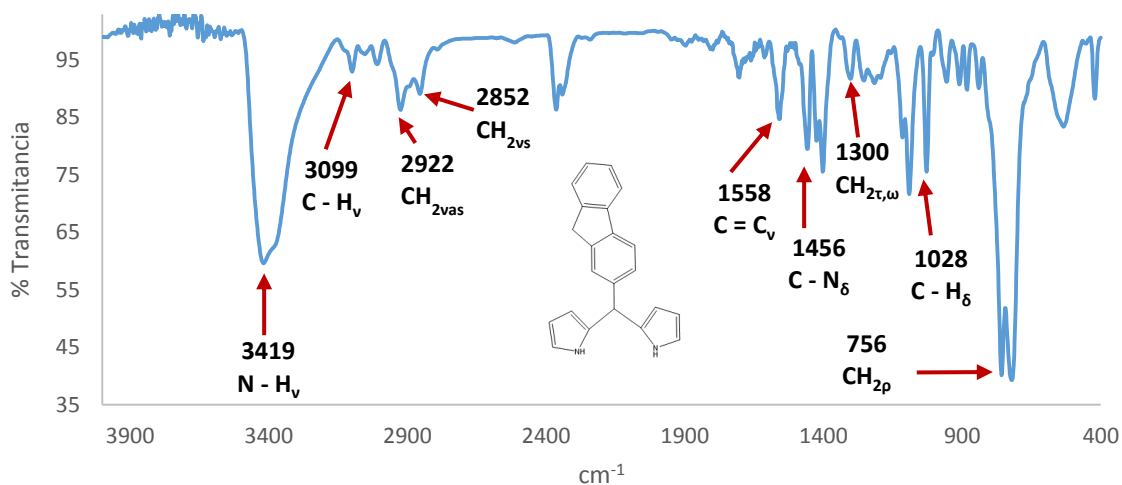


Figura 3.2 Espectro de infrarrojo del compuesto 150142 en KBr.

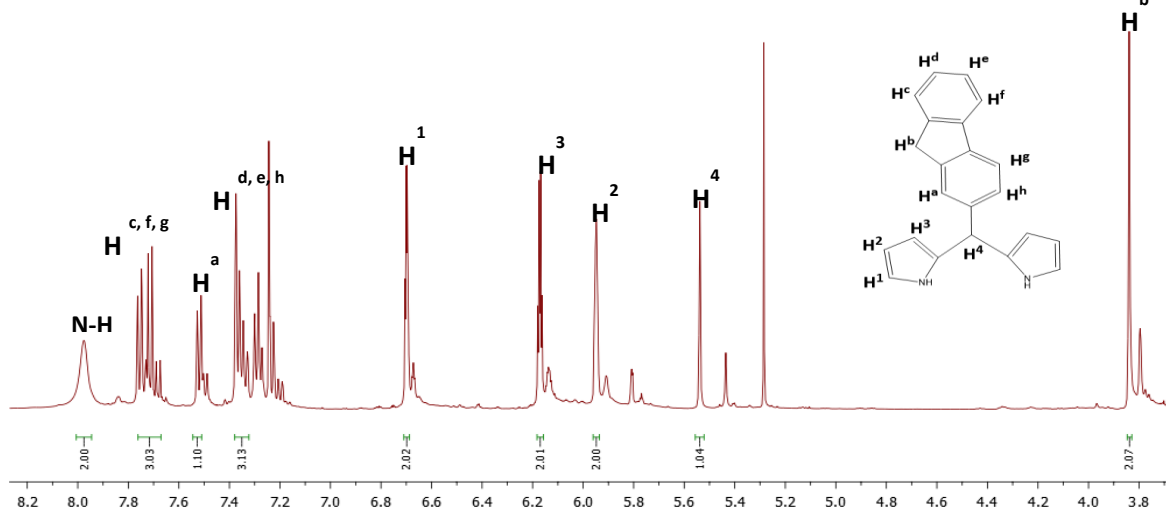
En la tabla 2 se presentan las vibraciones de los grupos funcionales de las especies **T35602** y **10603**; en el apéndice D y F se encuentran sus espectros correspondientes.

Dipirrometano	N - H _v	C - H _v	C = C _v	C - N _δ	C - H _δ
T35602	3379	3097	1672	1510	719
10603	3423	3097	1622	1446	725

Tabla 2. Valores observados en los espectros de infrarrojo de los compuestos T35602 y 10603

ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NÚCLEAR

El espectro de RMN de ¹H del compuesto **150142** se presenta en la figura 3.3, en él se pueden



observar 3 señales que presentan un desplazamiento químico en 6.70 ppm, 5.95 ppm y 6.17

ppm cada una de éstas señales integra para 2H y pertenecen a los protones del anillo pirrólico H¹, H² y H³ respectivamente, el protón que ocupa la posición meso del dipirrometano etiquetado como H⁴ presenta una señal en 5.54 ppm e integra para 1H, las señales de los protones que pertenecen al fluoreno H^{a-h} aparecen entre 7.10 – 7.71ppm a excepción del protón H^b que aparece en 3.84ppm las señales juntas integran para 9H de acuerdo a lo esperado, la señal del protón unido al nitrógeno del anillo pirrólico se observa en 7.98 ppm e integra para 2H. En la tabla 3 se muestran los desplazamientos químicos de los protones correspondientes a los compuestos **T35602** y **10603**.

Figura 3.3 Espectro de RMN de ¹H del compuesto 150142 en CDCl₃.

En el espectro de RMN de ¹³C figura 3.4, se observan 18 señales de átomos de carbono que corresponden a la mitad de la molécula, la señal que aparece a 36.93 ppm indica la presencia del átomo de carbono del grupo metileno y la señal a 44.09 ppm indica la presencia del átomo de carbono perteneciente al grupo metino del dipirrometano, las señales restantes corresponden a la parte aromática del compuesto. [37]

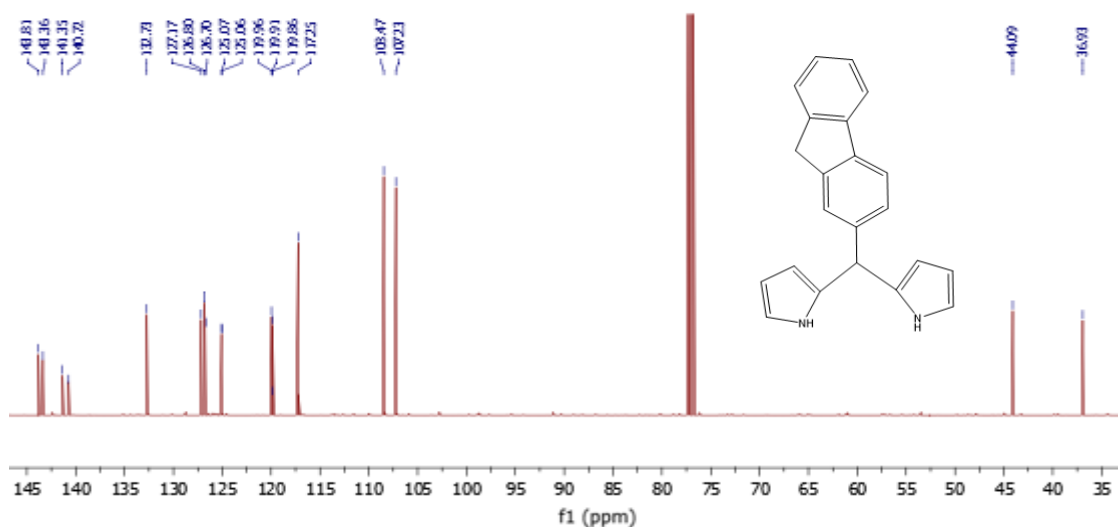


Figura 3.4 Espectro de RMN ¹³C del compuesto 150142 en CDCl₃.

Dipirrometano	δ (ppm) H ⁴	δ (ppm) H ³	δ (ppm) H ²	δ (ppm) H ¹	δ (ppm) H(Ar)	δ (ppm) H(CH ₃)	δ (ppm) H(CH ₂)	δ (ppm) H(N)
T35602	5.42(s)	5.90(s)	6.14(s)	6.66(s)	7.10(m)	2.33(s)	-	7.91(s)
150142	5.54(s)	6.17(s)	5.95(s)	6.70(s)	7.37– 7.71(m)	-	3.84(s)	7.98(s)
10603	5.23(s)	5.95(s)	6.02(s)	6.67(s)	7.29– 8.49(m)	-	-	8.41(s)

Tabla 3. Desplazamientos químicos de RMN ¹H de los dipirrometanos T35602, 150142 y 10603.

ESPECTROMETRÍA DE MASAS

En la figura 3.5 se muestra el espectro de masas del compuesto **150142**, en él se puede observar el pico ion molecular del compuesto (m/z 310 M⁺) [□] y confirma el peso molecular propuesto para C₂₂H₁₈N₂.

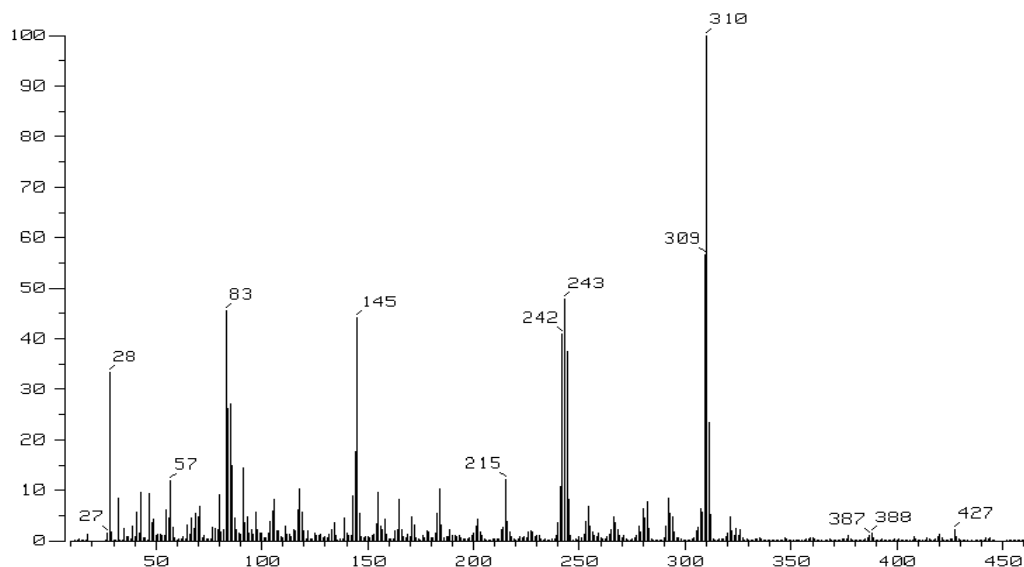


Figura 3.5 Espectro de masas del compuesto 150142.

Los picos con relación m/z 243 y 83 corresponden al patrón de fragmentación que se propone (figura 3.6). En la tabla 4 se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los dipirrometanos sintetizados.

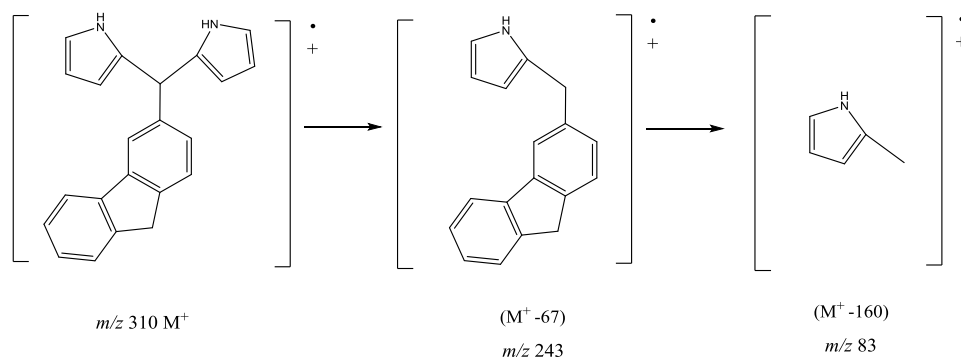


Figura 3.6 Patrón de fragmentación propuesto para el compuesto 150142.

Dipirrometano	Técnica	Peso molecular	Pico ion molecular
T35602	EI ⁺	236.13	236
150142	EI ⁺	310.40	310
10603	EI ⁺	322.15	322

Tabla 4. Resultados espectrometría de masas de los compuestos T35602, 150142 y 10603

3.1.2 DIPIRROMETENOS

SÍNTESIS

Una vez que fueron caracterizados los dipirrometanos **150142**, **T35602** y **10603** se procedió a su correspondiente oxidación siguiendo la metodología establecida por Brückner,^[6] donde se hace reaccionar un equivalente de DDQ con un equivalente de dipirrometano seguido de la adición de una base para obtener el producto oxidado. Es de importancia mencionar que ésta metodología favorece la obtención de dipirrometenos con alta pureza lo que evita el uso de columnas cromatográficas al finalizar la síntesis de sus precursores.

ESPECTROSCOPIA UV – Vis

En la figura 3.7 se muestran los espectros UV – Vis de los dipirrometenos sintetizados vs sus correspondientes dipirrometanos; en lo que respecta a los compuestos **150142-dipirrin** y **T35602-dipirrin** se puede observar la presencia de dos nuevas bandas de absorción a longitudes de onda mayores, esto se atribuye al aumento en la conjugación de la molécula. Y aunque el espectro del compuesto **10603-dipirrin** no muestra dos bandas de absorción definidas debido a la naturaleza de su sustituyente, el hecho de presentarlas a mayores longitudes de onda también es indicativo del aumento en la conjugación en la molécula presentando un ancho de banda de 105nm. De acuerdo con Bruckner, las bandas de absorción que presentan los dipirrometenos se deben a las transiciones electrónicas $\pi - \pi^*$ y son indicativas de la marcada planaridad de los sistemas aromáticos completamente conjugados que presentan los dipirrometenos sintetizados. [6]

Los espectros de ultravioleta visible de los compuestos **150142-dipirrin**, **T35602-dipirrin** y **10603-dipirrin** se encuentran en el apéndice A, D y F respectivamente. En la tabla 5 se presentan los valores de las transiciones electrónicas correspondientes a cada compuesto.

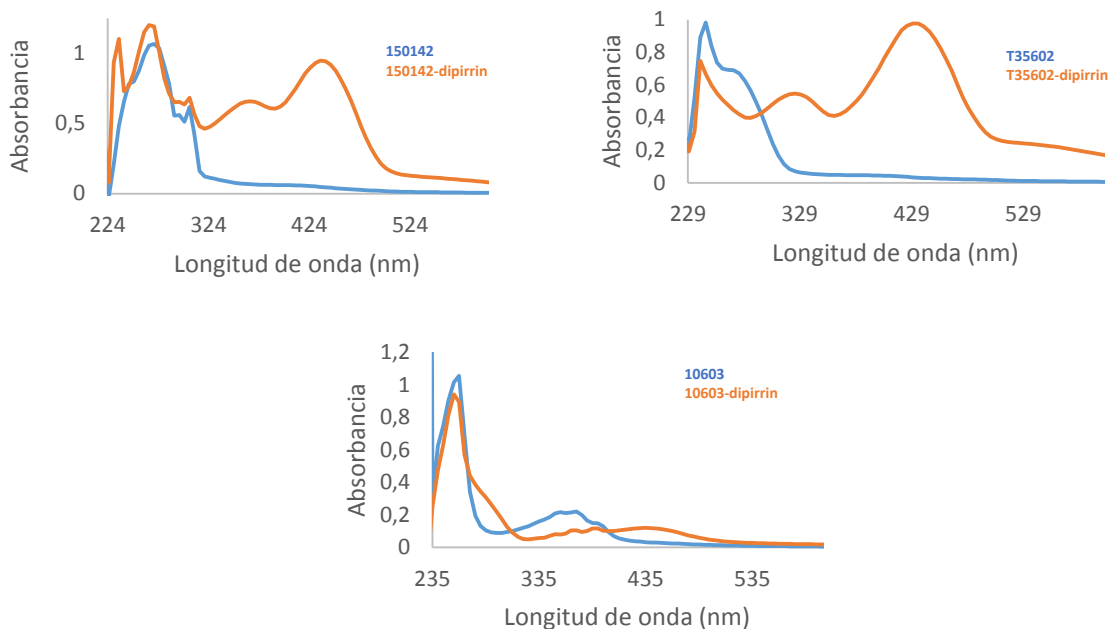


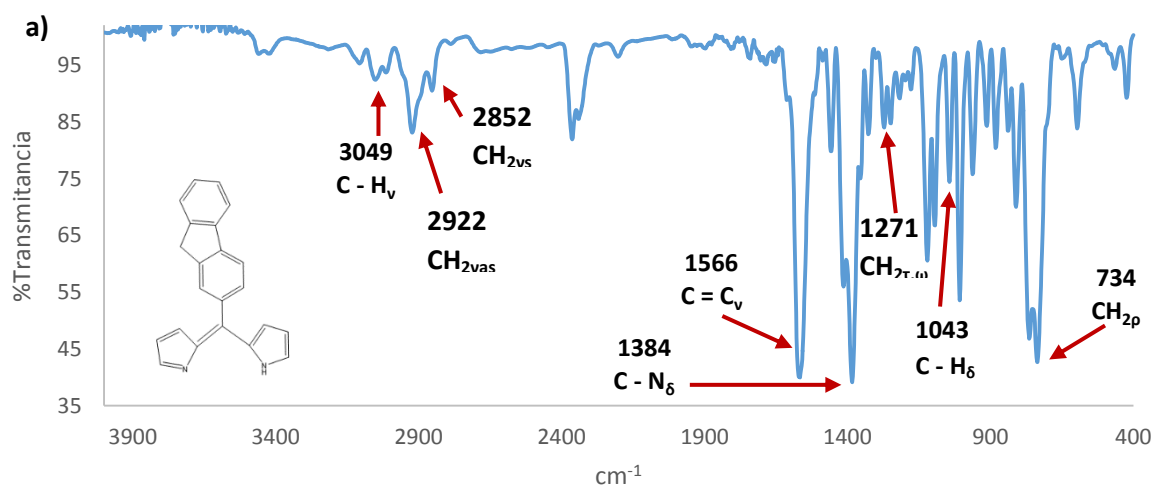
Figura 3.7 Espectro UV- Vis de los compuestos **150142-dipirrin**, **10603-dipirrin** y **T35602-dipirrin** vs los compuestos **150142**, **10603**, **T35602** en CHCl_3 .

Dipirrometano	Absorbancia (nm)
150142-dipirrin	364, 440
10603-dipirrin	354, 370, 384, 434
T35602-dipirrin	325, 434

Tabla 5. Valores observados en los espectros de UV – Vis de los dipirrometenos sintetizados.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJO

En la figura 3.8a, se muestra el espectro infrarrojo del compuesto **150142-dipirrin**, en él se puede observar la desaparición de la banda de tensión del enlace N – H en 3419 cm^{-1} que aparece en el espectro de la molécula antecesora **150142** (Figura 3.8b), esto debido a la eliminación del protón pirrólico en la síntesis de la molécula, la banda de tensión del enlace C – H correspondiente a los compuestos heteroaromáticos aparece en 3049 cm^{-1} , las bandas del grupo metileno aparecen en 2922 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} y 1271 cm^{-1} , cada una corresponde a las vibraciones de tensión asimétrica, tensión simétrica y a las vibraciones de twisting y waggin respectivamente, la banda de tensión del enlace C = C característica de los compuestos aromáticos que presenta en 1566 cm^{-1} , la banda correspondiente al enlace C – N de flexión aparece en 1384 cm^{-1} , en 1043 cm^{-1} se encuentra la banda de flexión en el plano del enlace C – H de los compuestos aromáticos y en 734 cm^{-1} se observa la banda correspondiente a la vibración de rocking para el enlace C – H del grupo metileno. [36]



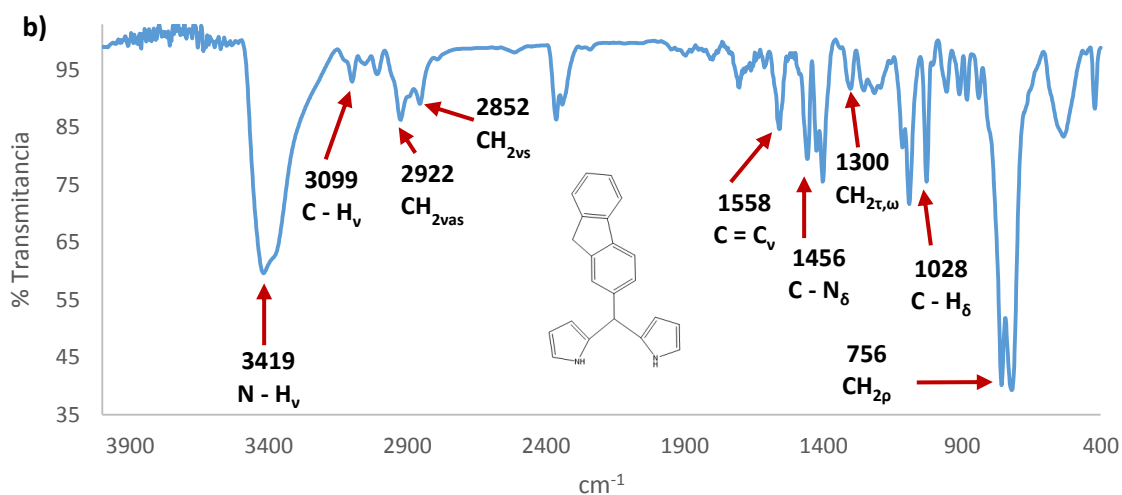


Figura 3.8 a) Espectro infrarrojo del compuesto 150142-dipirrin en KBr. b) Espectro infrarrojo del compuesto 150142 en KBr.

En la tabla 6 se presentan las vibraciones de los grupos funcionales de las especies **T35602 - dipirrin** y **10603 - dipirrin**; en el apéndice E y G se encuentran sus espectros correspondientes.

Dipirrometano	C - H _v	C = C _v	C - N _δ	C - H _δ	CH ₃ _v
T35602-dipirrin	3103	1570	1382	796	2918 _{as}
10603-dipirrin	3053	1573	1382	732	-

Tabla 6. Valores observados en los espectros de infrarrojo de los compuestos **T35602 - dipirrin** y **10603 - dipirrin**.

ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NÚCLEAR

El espectro de RMN de ¹H del compuesto **150142 - dipirrin** se presenta en la figura 3.9, en él se pueden observar dos señales que presentan un desplazamiento químico de 6.39 ppm y 6.66 ppm, cada una de estas señales integran para 2H y corresponden a los protones del anillo pirrólico H² y H³, el protón α del anillo pirrólico etiquetado como H¹ aparece en 7.66 ppm e integra para 2H, su desplazamiento a campos bajos es debido a la desprotección que provoca el átomo de N de dicho anillo, la señales de los protones que pertenecen al anillo de fluoreno H^{a-h} aparecen entre 7.34 - 7.84 ppm a excepción del protón H^b que aparece en 3.97 ppm la integración de todas estas señales es para 9H de acuerdo a lo que se espera en la molécula. En

la tabla 7 se muestran los desplazamientos químicos de los protones correspondientes a los compuestos T35602-dipirrin y 10603-dipirrin. Sus espectros se encuentran en el apéndice E, G.

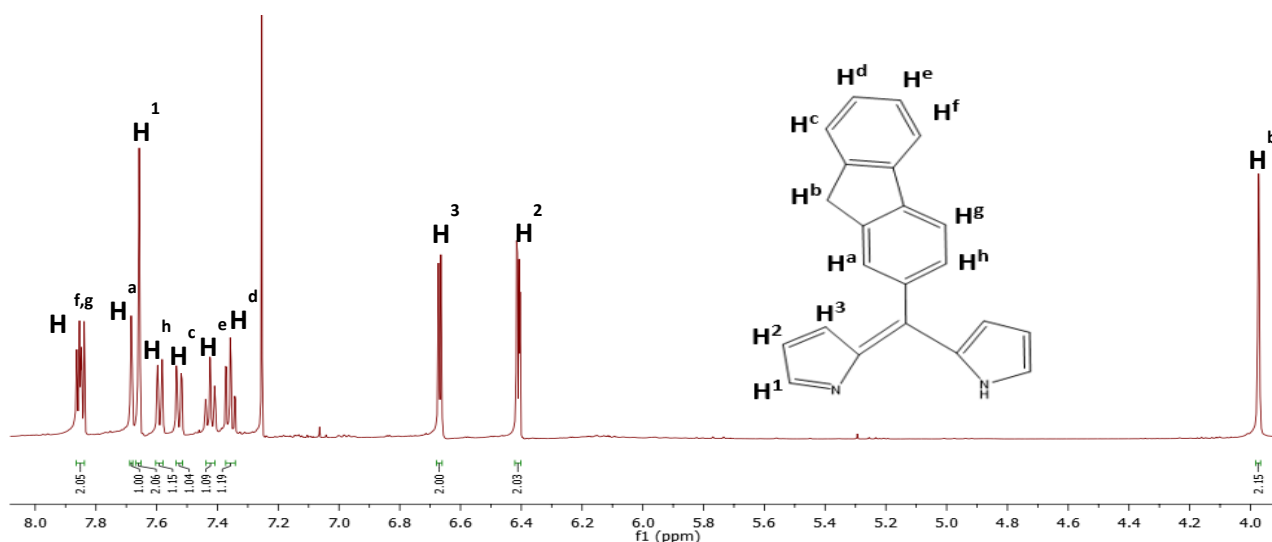


Figura 3.9 Espectro de RMN de ¹H del compuesto 150142-dipirrin en CDCl₃.

Dipirrometano	δ(ppm) H ¹	δ(ppm) H ²	δ(ppm) H ³	δ(ppm) H(Ar)	δ(ppm) H(CH ₃)	δ(ppm) H(CH ₂)
T35602-dipirrin	7.63(s)	6.37(d)	6.62(d)	7.24(d), 7.38(d)	2.44(s)	-
150142-dipirrin	7.66(s)	6.39(d)	6.66(d)	7.34–7.84(m)	-	3.97(s)
10603-dipirrin	7.68(s)	6.02(d)	6.22(d)	7.34-8.56(m)	-	-

Tabla 7. Desplazamientos químicos de RMN ¹H de los compuestos T35602 - dipirrin, 150142 - dipirrin y 10603 - dipirrin.

En el espectro de RMN de ¹³C figura 3.10, se observan 18 señales de átomos de carbono que corresponden a la mitad de la molécula, la señal que aparece a 36.94 ppm indica la presencia del átomo de carbono del grupo metileno y la señal que aparecía a 44.09 ppm perteneciente al grupo metino del dipirrometano que se empleó como materia prima para obtener la molécula actual desaparece en éste espectro, lo que conlleva a asegurar la formación del compuesto **150142 - dipirrin**, las señales restantes corresponden a la parte aromática del compuesto. ^[37]

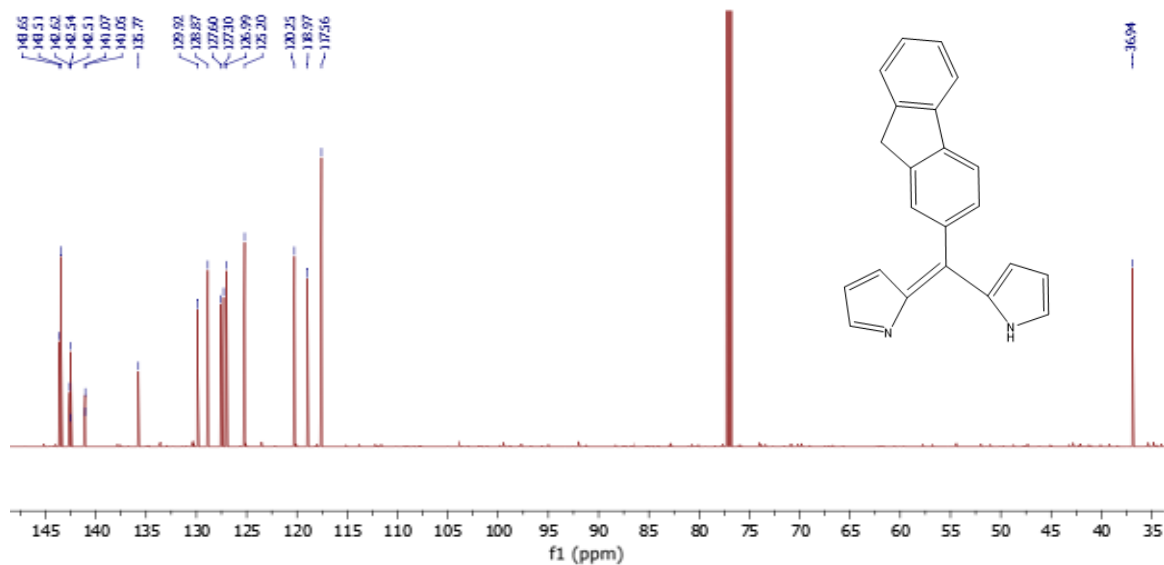


Figura 3.10 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 150142 – dipirrin en CDCl_3 .

ESPECTROMETRÍA DE MASAS

En la figura 3.11 se muestra el espectro de masas del compuesto **150142 - dipirrin**, en él se puede observar el pico ion molecular del compuesto (m/z 307 M^+) \square y confirma el peso molecular propuesto para $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_2$.

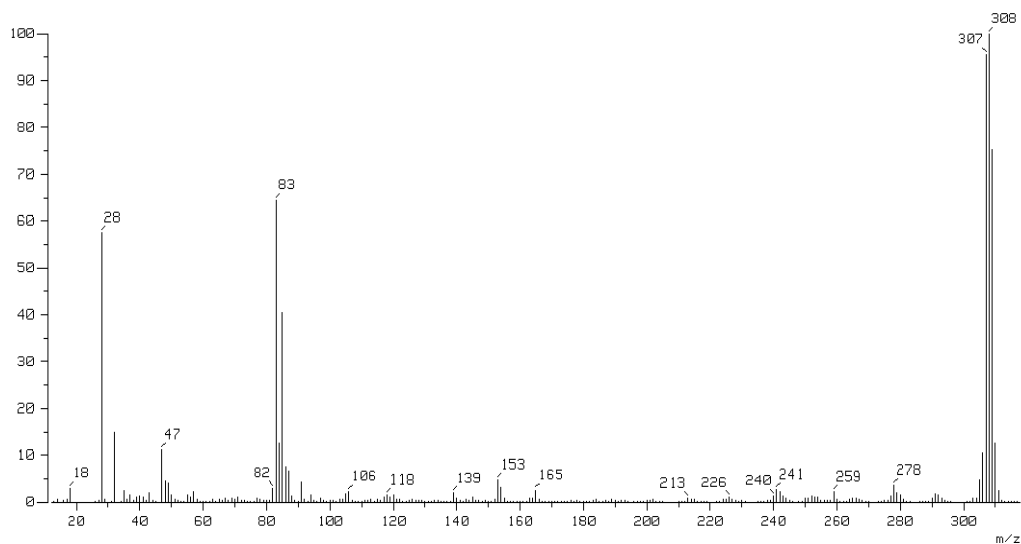


Figura 3.11 Espectro de masas del compuesto 150142.

El pico con relación m/z de 83 corresponde al patrón de fragmentación que se propone (figura 3.12). En la tabla 8 se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los dipirrometanos sintetizados.

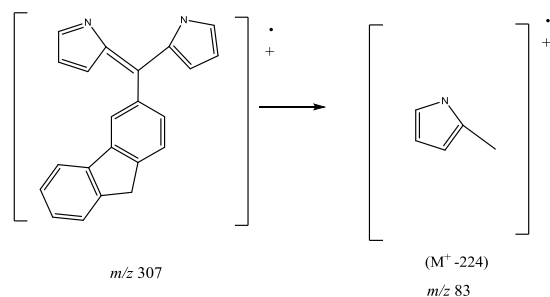


Figura 3.12 Patrón de fragmentación propuesto para el compuesto 150142 - dipirrin.

Dipirrometano	Técnica	Peso molecular	Pico ion molecular
T35602-dipirrin	EI ⁺	234.12	234
150142-dipirrin	EI ⁺	307.13	307
10603-dipirrin	EI ⁺	320.13	320

Tabla 8. Resultados espectrometría de masas de los compuestos T35602 - dipirrin, 150142 - dipirrin y 10603 - dipirrin.

3.1.3 COMPLEJO DE NÍQUEL (II)

Para la obtención del complejo de níquel se empleó la metodología establecida por Brückner [6] haciendo reaccionar una solución concentrada de **150142-dipirrin** en CHCl₃ con una solución de la sal de níquel en MeOH, para obtener un complejo metálico altamente estable y coloreado.

ESPECTROSCOPIA UV – Vis

En la figura 3.13 se muestra el espectro UV – Vis comparativo del dipirrometano **150142** y de su correspondiente complejo de níquel, en él se puede observar que ambos espectros son similares ya que la conjugación se ha alcanzado en el ligante antes de la coordinación con el metal. Por lo tanto las vibraciones sólo sufren cambios menores en la quelación del metal,

dichos cambios se pueden apreciar en las bandas del complejo **150142-Ni** las cuales han sufrido un desplazamiento batocrómico. La banda a 475 nm del complejo **150142-Ni** es atribuida a la transición $\pi - \pi^*$ y la banda a 379 nm se atribuye a las transiciones por transferencia de carga. ^[6]

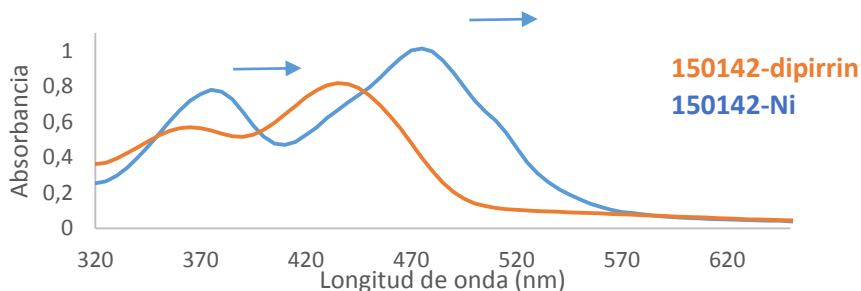


Figura 3.13 Espectro UV- Vis del complejo **150142-Ni** vs **150142-dipirrin** en CHCl_3 .

ESPECTROSCOPIA INFRARROJO

En la figura 3.14 se muestra el espectro de infrarrojo del ligante **150142-dipirrin** y de su correspondiente complejo metálico **150142-Ni**, como se puede observar ambos espectros presentan similitud en las bandas dado que mantienen el mismo ligante, la banda de tensión del enlace C – H correspondiente a los compuestos heteroaromáticos aparece en 3097 cm^{-1} , las bandas del grupo metileno se observan en 2924 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} y 1246 cm^{-1} , cada una corresponde a las vibraciones de tensión asimétrica, tensión simétrica y a las vibraciones de twisting y waggin respectivamente, la banda de tensión del enlace C = C característica de los compuestos aromáticos que presenta se encuentra en 1544 cm^{-1} , la banda correspondiente al enlace C – N de flexión aparece en 1371 cm^{-1} , en 1041 cm^{-1} se ve la banda de flexión en el plano del enlace C – H de los compuestos aromáticos ^[36] y en 466 cm^{-1} se observa la banda correspondiente al enlace Ni - N. ^[38] De acuerdo a los resultados anteriores, ésta espectroscopia nos brinda información sobre la formación del complejo ya que en la zona del infrarrojo lejano aparece la vibración del enlace Ni – N.

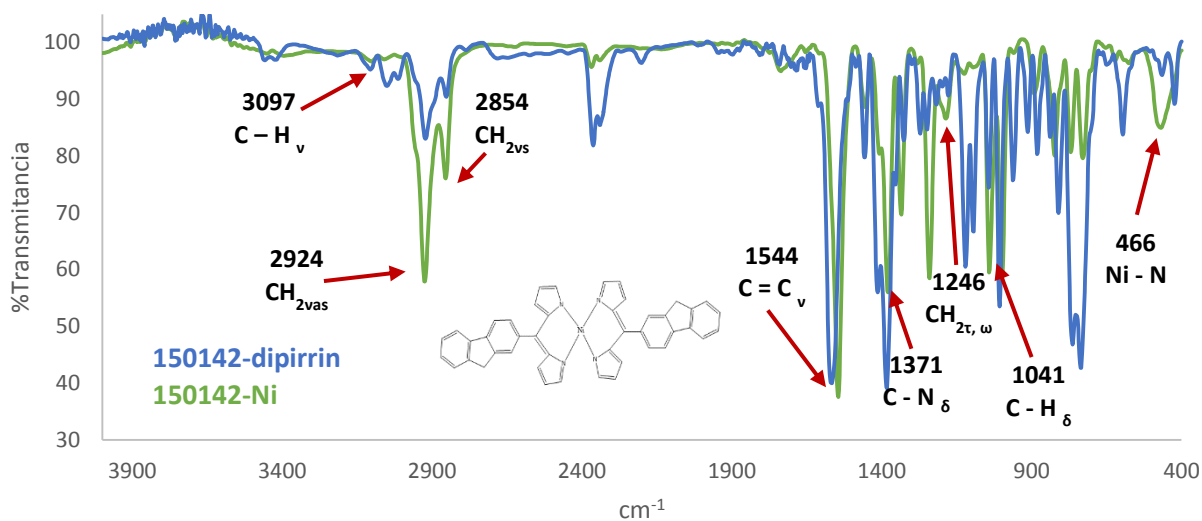


Figura 3.14 Espectro infrarrojo del compuesto 150142-Ni en KBr.

ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NÚCLEAR

El espectro de RMN ^1H para el compuesto **150142-Ni** se muestra en la figura 3.15, en él se pueden observar tres señales que tienen un desplazamiento químico de 9.08 ppm, 6.82 ppm y 7.33 ppm, cada una de estas señales integra para 2H y corresponden a los protones del anillo pirrólico H^1 , H^2 y H^3 respectivamente, las señales de los protones que pertenecen al fluoreno H^{Ar} aparecen entre 7.36 – 7.81 ppm a excepción del protón H^{b} que aparece en 3.96 ppm y juntas integran para los 9H que corresponden a la parte aromática de la molécula.

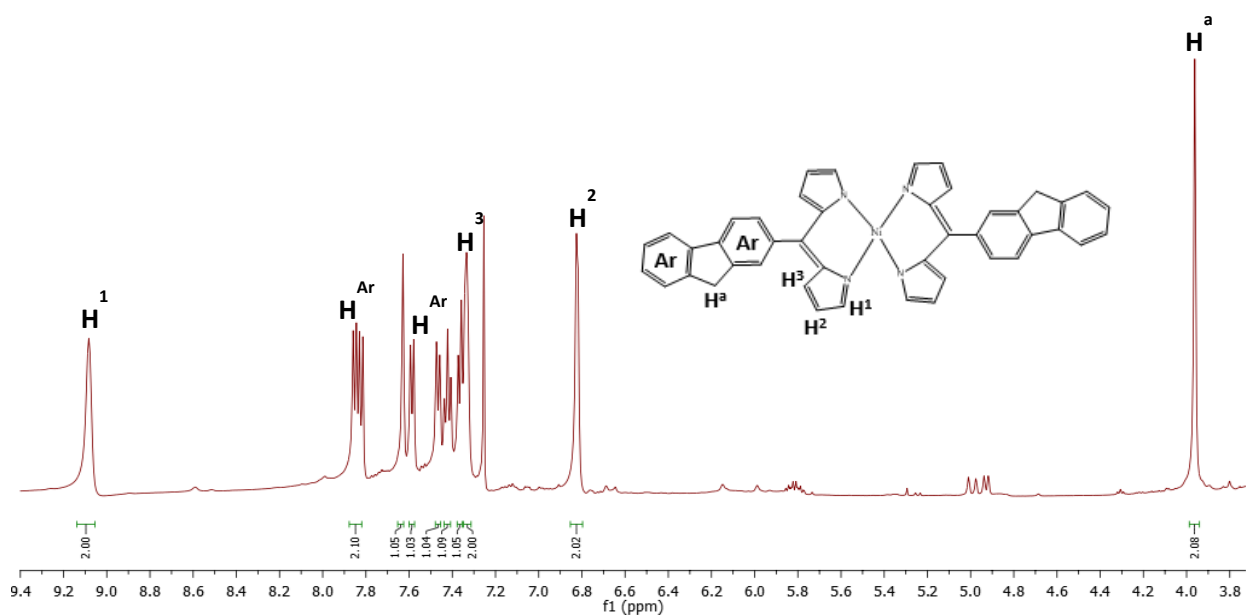


Figura 3.15 Espectro de RMN de ^1H del compuesto 150142-Ni en CDCl_3 .

Los resultados obtenidos en RMN ^1H pueden interpretarse en términos de la geometría del complejo;^[39] está bien documentado que los complejos cuadrado planos son típicamente diamagnéticos y que los complejos tetraédricos son paramagnéticos,^[6] de acuerdo a la bibliografía la geometría de coordinación del centro metálico en los complejos dipirrinato es influenciada por la naturaleza del ion metálico y por las interacciones estéricas entre los sustituyentes que ocupan la posición 1 y 9 del complejo. La gran mayoría de los complejos dipirrinato de Ni (II) se han descrito como paramagnéticos y presentan una geometría tetraédrica o tetraédrica distorsionada debido a que las posiciones 1 y 9 son ocupadas por grupos funcionales distintos al hidrógeno.^[27] En base a lo anterior se propone que el compuesto 150142-Ni presenta una geometría cuadrada plana ya que un átomo de hidrógeno es el que ocupa las posiciones 1 y 9 en el complejo, esto se ve reflejado en el espectro de RMN ^1H con un desplazamiento químico a campo bajo de 9.08ppm y se presume que el compuesto es diamagnético debido a la nitidez del espectro de RMN ^1H obtenido. Éste resultado se compara con dos moléculas ya reportadas la Bis [5-Fenildipirrinato] de níquel (II) etiquetada como A y la Bis [5-(4- Bromofenil) dipirrinato] de níquel (II)^[40] etiquetada como B cuyos espectros de RMN ^1H se muestran en la figura 3.16. En la tabla 9 se muestra una recopilación de los desplazamientos químicos que presentan.

Dipirrometano	$\delta(\text{ppm})$ H^1	$\delta(\text{ppm})$ H^2	$\delta(\text{ppm})$ H^3	$\delta(\text{ppm})$ $\text{H}(\text{Ar})$	$\delta(\text{ppm})$ $\text{H}(\text{CH}_2)$
150142-Ni	9.08	6.82	7.33	7.36-7.81	3.96
A	9.46	6.77	7.52	7.41-7.47	-
B	9.55	6.75	7.28	7.54-7.59	-

Tabla 9. Desplazamientos químicos de RMN ^1H de los compuestos 150142-Ni, A y B.

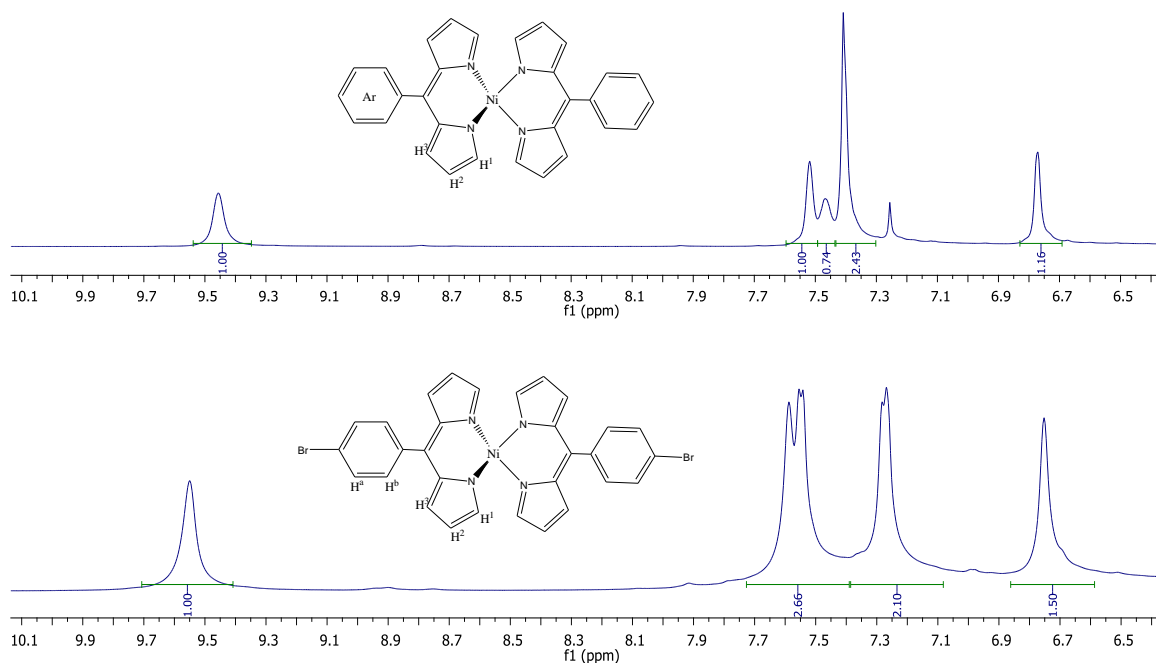


Figura 3.16 Espectro de RMN de ^1H de los compuestos A y B.

De acuerdo a un estudio de difracción de Rayos X, las moléculas A y B presentan una geometría cuadrada plana distorsionada y en ambos espectros de resonancia se puede observar la coincidencia en el desplazamiento químico para el protón α a campos bajos lo que conlleva a pensar que la molécula sintetizada en éste trabajo presenta la misma geometría.

En el espectro de RMN de ^{13}C figura 3.17, se observan 18 señales de átomos de carbono que corresponden a la mitad de la molécula, la señal que aparece a 36.91 ppm indica la presencia

del átomo de carbono del grupo metileno y las señales restantes corresponden a la parte aromática del compuesto. [37]

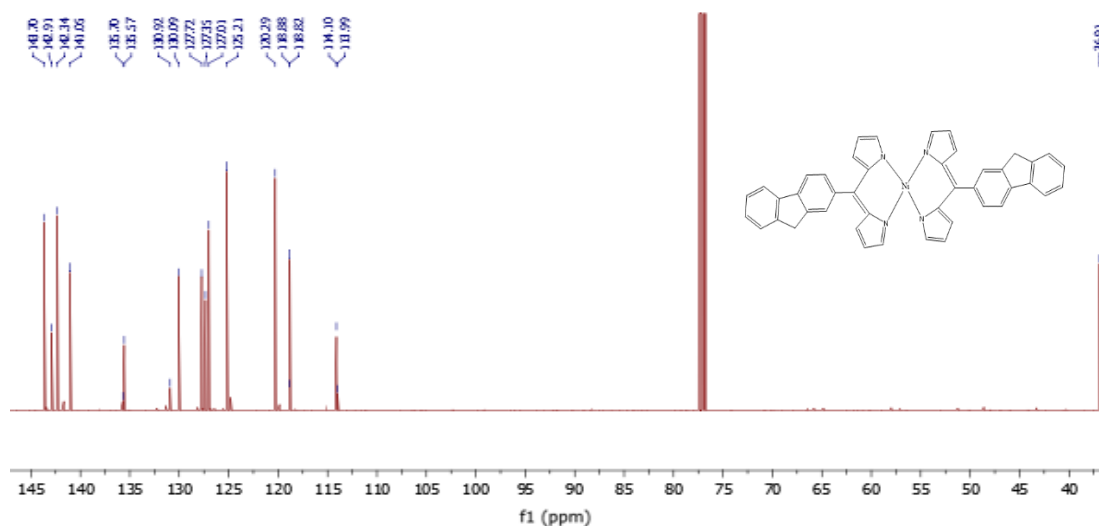


Figura 3.17. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 150142-Ni en CDCl_3 .

ESPECTROMETRÍA DE MASAS

En la figura 3.18 se muestra el espectro de masas del compuesto **150142-Ni**, en él se puede observar el pico ion molecular del compuesto (m/z 673 M^+) \square y confirma el peso molecular propuesto para $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Ni}$. Los picos con relación m/z 243 y 83 corresponden al patrón de fragmentación que se propone (figura 3.19).

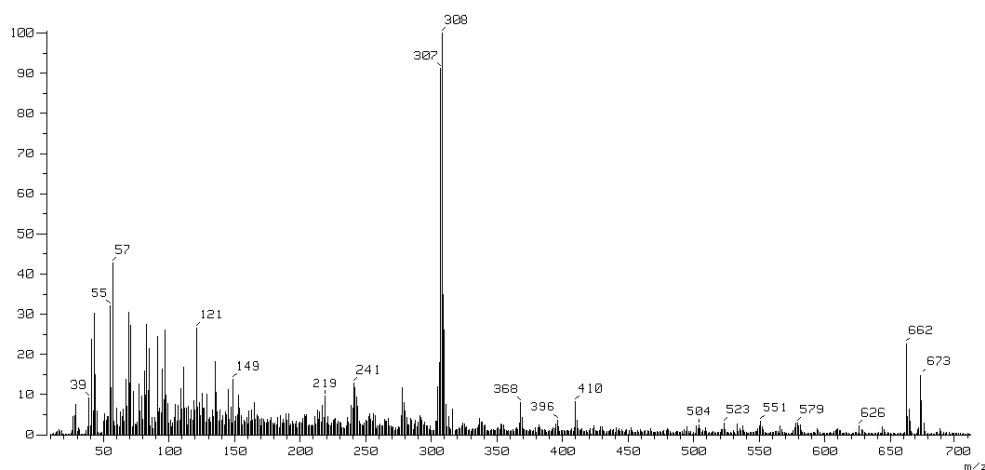


Figura 3.18 Espectro de masas del compuesto 150142-Ni

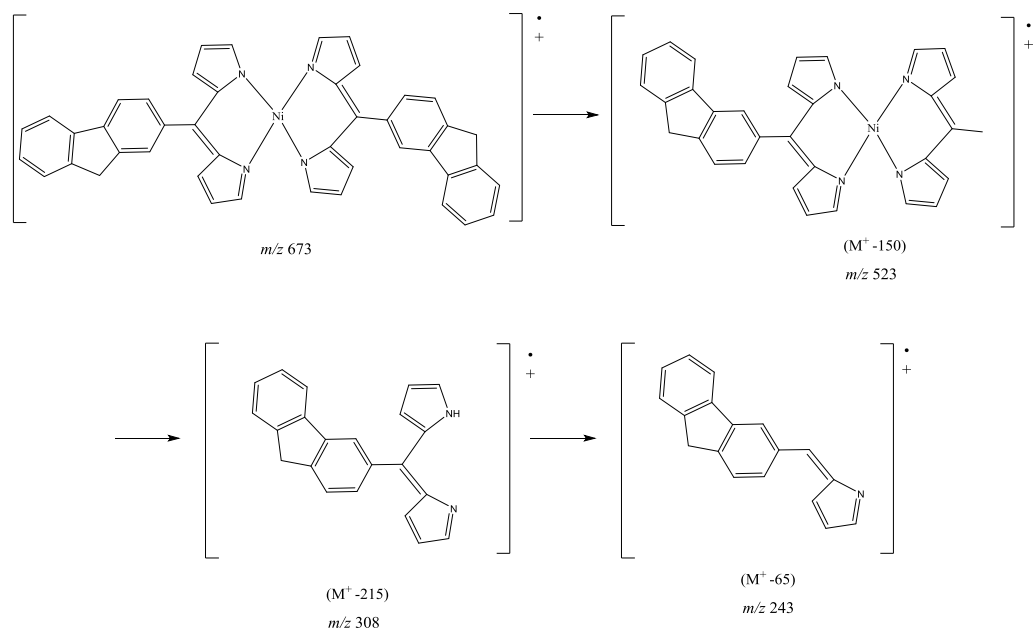


Figura 3.19 Patrón de fragmentación propuesto para el compuesto 150142-Ni

FLUORESCENCIA

En la figura 3.20 se presenta el espectro de emisión del compuesto **150142-Ni**, en él se puede observar que la funcionalización de la posición meso del dipirrometeno de níquel con fluoreno generó un cromóforo fluorescente como era de esperarse ya que está bien documentado que la fluorescencia se ve favorecida en moléculas que poseen estructuras rígidas.

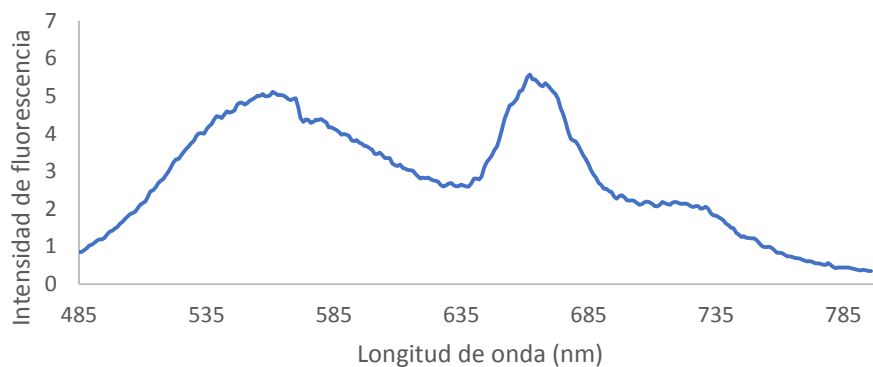


Figura 3.20 Espectro de emisión del compuesto 150142-Ni en CH_2Cl_2 .

Adicionalmente en la figura 3.21 se presenta el espectro comparativo de emisión para el compuesto **150142-Ni** en tres disolventes metanol, diclorometano y acetona. Como se puede apreciar los espectros presentan un cambio notable en la intensidad de fluorescencia, la cual es afectada por los procesos de conversión externa. La intensidad de fluorescencia disminuye en diclorometano y acetona debido a una disminución en la viscosidad de los disolventes, aunado a esto la presencia de átomos pesados en el diclorometano reduce dicha intensidad. En base a lo anterior el proceso de fluorescencia para el compuesto **150142-Ni** se ve favorecido en Metanol debido a su elevada viscosidad reduciendo el número de colisiones entre el disolvente y la molécula. ^[30]

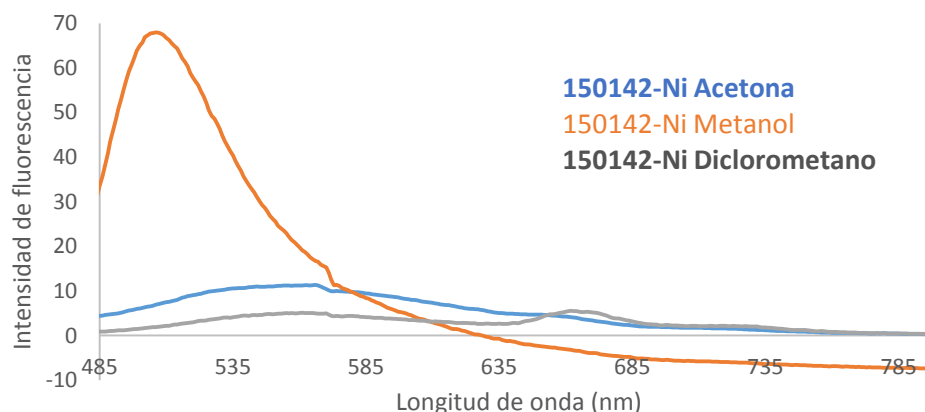


Figura 3.21 Espectro de emisión del compuesto **150142-Ni** en Acetona, Metanol y Diclorometano.

CAPÍTULO IV

4.1 CONCLUSIONES

De acuerdo a los objetivos planteados se logró la síntesis de los compuestos **150142**, **T35602**, **10603**, **150142-dipirrin**, **T35602-dipirrin**, **10603-dipirrin** y el complejo **150142-Ni**; sin embargo los complejos **T35602-Ni** y **10603-Ni** no pudieron ser obtenidos debido a que los ligantes no coordinaron.

Siguiendo la metodología de Lee y Lindsay la síntesis de los dipirrometanos **150142**, **T35602** y **10603** se llevó a cabo de manera sencilla y rápida, mediante una reacción de condensación catalizada por ácido. Con ayuda de las técnicas espectroscópicas pudieron ser caracterizados siendo la RMN ^1H y la RMN ^{13}C las herramientas más exactas para su caracterización.

Los compuestos **150142-dipirrin**, **T35602-dipirrin** y **10603-dipirrin** fueron obtenidos mediante la correspondiente reacción de oxidación de los dipirrometanos **150142**, **T35602** y **10603** empleando como agente oxidante DDQ de acuerdo a la metodología establecida por Brückner.

De acuerdo a la espectroscopia UV – Vis los dipirrometanos sintetizados presentan dos nuevas bandas de absorción a longitudes de onda mayores cuando se comparan con sus precursores debido al aumento en la conjugación de la molécula, haciendo de ésta espectroscopia una herramienta rápida y de fácil acceso para su caracterización.

Basándose en los datos de la RMN ^1H donde se observa un desplazamiento químico del protón α a campo bajo y en la información que aporta la bibliografía puede asignarse al complejo **150142-Ni** una estructura cuadrada plana distorsionada.

Se observa que los sustituyentes que ocupan la posición meso (5) de los complejos dipirrinato no modifican la geometría de los complejos ya que ésta se encuentra estrechamente relacionada con la naturaleza del ion metálico y con los grupos funcionales que ocupan las posiciones 1 y 9 de los complejos dipirrinato.

De acuerdo a los resultados obtenidos en fluorescencia se puede observar que la funcionalización de la posición meso del complejo **150142-Ni** con fluoreno generó un cromóforo fluorescente cuya fluorescencia se ve favorecida en metanol y se determina que el disolvente debe de ser considerado para favorecer el incremento de la fluorescencia.

Los indicadores fluorescentes son hoy en día herramientas indispensables en diversos campos de la ciencia y medicina moderna, por ello la continuación de éste trabajo utilizando otros sustituyentes en posición meso sería de suma importancia para continuar con el diseño, desarrollo, caracterización espectroscópica y aplicación de nuevos indicadores.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Karl M. Kadish., Kevin M. Smith., Roger Guilard. The porphyrin Handbook. Academic Press., **2003**, 1, 2-4.
- [2] Iqbal Hamza. Chem Biol., **2006**, 1, 627-629.
- [3] Aoife A. Ryan., Mathias O.Senge., Photochem Photobiol. Sci., **2015**, 14, 638 – 660.
- [4] Karl Gruber., Barbara Pufferb., Bernhard Krautler. Chem. Soc. Rev., **2011**, 40, 4346-4363.
- [5] Yemei Wang., Zhaoli Xue., Yuan Dong., Weihua Zhu. Polyhedron., **2015**, 102, 578–582.
- [6] Christian Briickner., Veranja Karunaratne., Steven J. Rettig., David Dolphin. Can. J. Chem., **1996**, 74, 2182-2193.
- [7] Hiromitsu Maeda., Ryo Akuta., Yuya Bando., Kazuto Takaishi., Masanobu Uchiyama., Atsuya Muranaka., Norimitsu Tohnai., Shu Seki. Chem. Eur. J., **2013**, 19, 11676 – 11685.
- [8] Tabitha E. Wood., Alison Thompson. Chem. Rev., **2007**, 107, 1831-1861.
- [9] Stephen J. Weininger, Frank R. Stermitz. Química Orgánica. Editorial Reverté. **1988**, 1017.
- [10] Verónica Estévez., Mercedes Villacampa., J. Carlos Menéndez. Chem. Soc. Rev., **2014**, 43, 4633-4657.
- [11] Varun Bhardwaj., Divya Gumber., Vikrant Abbot., Saurabh Dhiman., Poonam Sharma. RSC Adv., **2015**, 5, 15233–15266.
- [12] Evan Baltazzi, Lewis I. Krimen. Chem. Rev., **1963**, 63 (5), 511–556.
- [13] Albrecht Ludwig Harreus. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Pyrrole. **2000**, 30, 615 – 618.
- [14] Gonzalo Blay., Isabel Fernández., Alicia Monleón., José R. Pedro., Carlos Vila. Org. Lett., **2009**, 11 (2), 441-444.
- [15] R. J. Cremlyn. Chlorosulfonic Acid: A Versatile Reagent. RSC., **2002**, 4, 35 – 133.

- [16] K. Schofield. *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1950**, 4, 382-403.
- [17] Benjamin J. Littler., Mark A. Miller., Chen-Hsiung Hung., Richard W. Wagner., Donal F. O'Shea., Paul D. Boyle., Jonathan S. Lindsey. *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1391-1396.
- [18] R. Alan Jones., Geritt P. Bean. *The Chemistry of Pyrroles*. Academic Press. **1977**, 30, 129.
- [19] Abilio J. F. N. Sobral. *J. Chem. Educ.*, **2006**, 83 (11), 1665-1666.
- [20] Daniel T. Gryko., Dorota Gryko., Chang-Hee Lee. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 3780–3789.
- [21] Mahendra Yadav., Ashish Kumar Singh., Daya Shankar Pandey. *Organometallics*, **2009**, 28 (16), 4713–4723.
- [22] Sara R. Halper., Loi Do., Jay R. Stork., Seth M. Cohen. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15255-15268.
- [23] Serena J. Smalley., Mark R. Waterland., Shane G. Telfer. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48 (1), 13–15.
- [24] Yannick Rio., David Sánchez García., Wolfgang Seitz., Tomas Torres., Jonathan L. Sessler., Dirk M. Guldi. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3956 – 3959.
- [25] Hiromitsu Maeda., Takuma Nishimura., Ryo Akuta., Kazuto Takaishi., Masanobu Uchiyama., Atsuya Muranaka. *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 1204–1211.
- [26] Rajesh K. Yadav, Jin-Ook Baeg., Abhishek Kumar., Ki-jeong Kong., Gyu Hwan Oh., No-Joong Park. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 5068–5076.
- [27] Karl M. Kadish, Kevin M. Smith, Roguer Willard. *Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Material Science, Engineering, Biology and Medicine. NMR and EPR Techniques*. World Scientific Publishing Co. **2010**, 6, 248.
- [28] Winefordner J.D. *J. Chem. Educ.*, **1978**, 55 (2), 72-78.
- [29] Bernard Valeur., Mario N. Berberan-Santos. *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 731–738.

- [30] Skoog D. A., Holler F.J., Nieman T.A. Principios de Análisis Instrumental. Editorial Mac Graw Hill., **1992**, 383 – 390.
- [31] Noel Boens., Volker Leen., Wim Dehaen. Chem. Soc. Rev., **2012**, **41**, 1130–1172.
- [32] Catherine Bronner., Stephane A. Baudron., Mir Wais Hosseini., Cristian A. Strassert., Aurelie Guenet., Luisa De Cola. Dalton Trans., **2010**, 39, 180–184.
- [33] Van S. Thoi., Jay R. Stork., Douglas Magde., Seth M. Cohen. Inorg. Chem., **2006**, 45, 10688-10697.
- [34] Ryota Sakamoto., Toshiki Iwashima., Mizuho Tsuchiya., Ryojun Toyoda., Ryota Matsuoka., Julius F. Kogel., Shinpei Kusaka., Ken Hoshiko., Toshiki Yagi., Tatsuhiko Nagayama., Hiroshi Nishihara. J. Mater. Chem. A., **2015**, 3, 15357–15371.
- [35] Chang-Hee Lee., Jonathan S. Lindsey. Tetrahedron., **1994**, 50 (39), 11427 – 11440.
- [36] Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Editorial John Wiley and Sons., **2005**, 72 – 108.
- [37] Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S. Introduction to Spectroscopy. Editorial Tomson Learning., **2001**, 102 – 173.
- [38] Yukito Murakam., Yoshihisa Matsuda., Kazunori Sakata. *Inorganic Chemistry* **1971** 10 (8), 1728-1734.
- [39] Mahendra Yadav., Prashant Kumar., Ashish Kumar Singh., Joan Ribasb., Daya Shankar Pandey. Dalton Trans., **2009**, 9929-9934.
- [40] Zavaleta G.C. (2016). Síntesis y Caracterización de Complejos de Dipirrometenos como Precursores para la Obtención de Polímeros de Coordinación. Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

APENDICES
APÉNDICE A

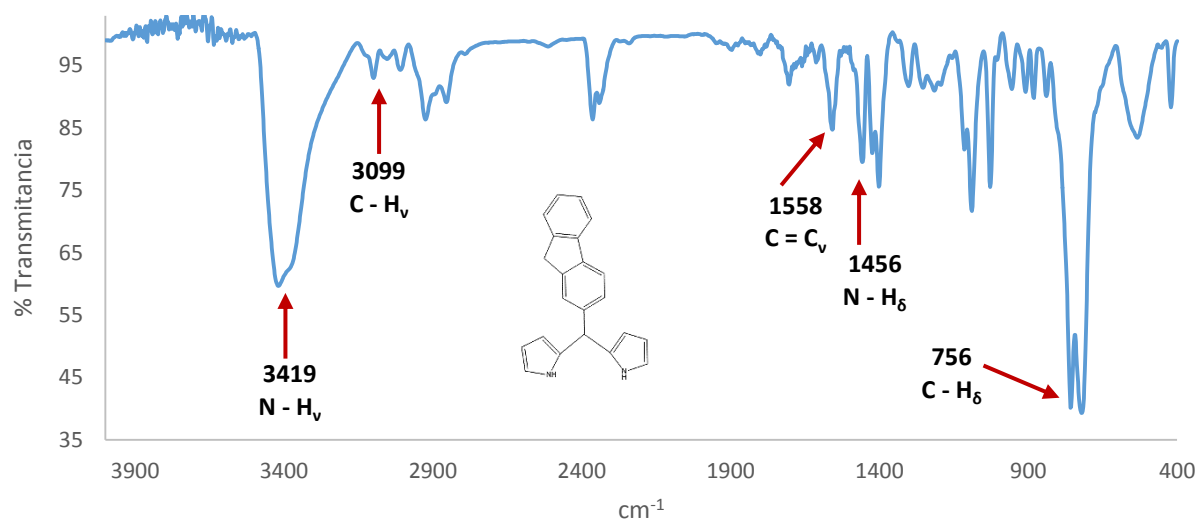


Figura A1.1. Espectro de IR del compuesto 150142.

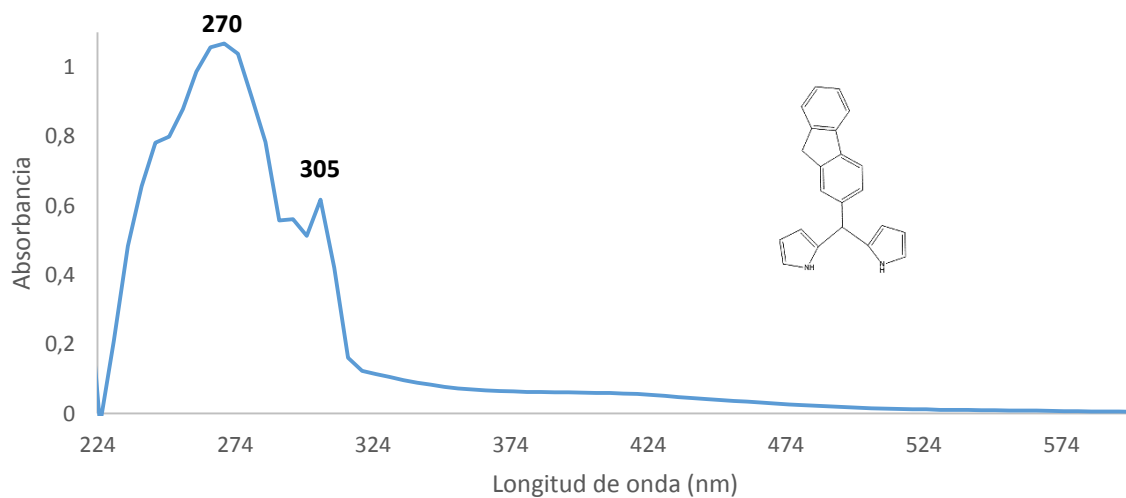


Figura A1.2. Espectro de UV - Vis del compuesto 150142.

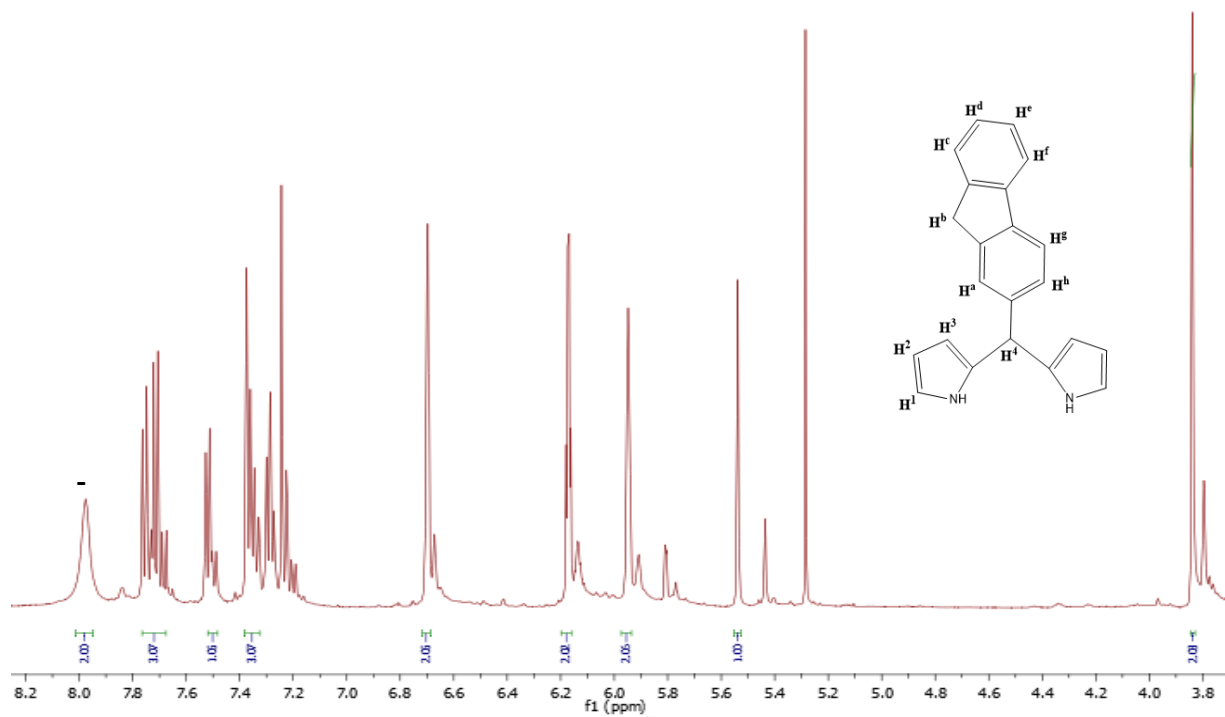


Figura A1.3. Espectro de RMN ¹H del compuesto 150142.

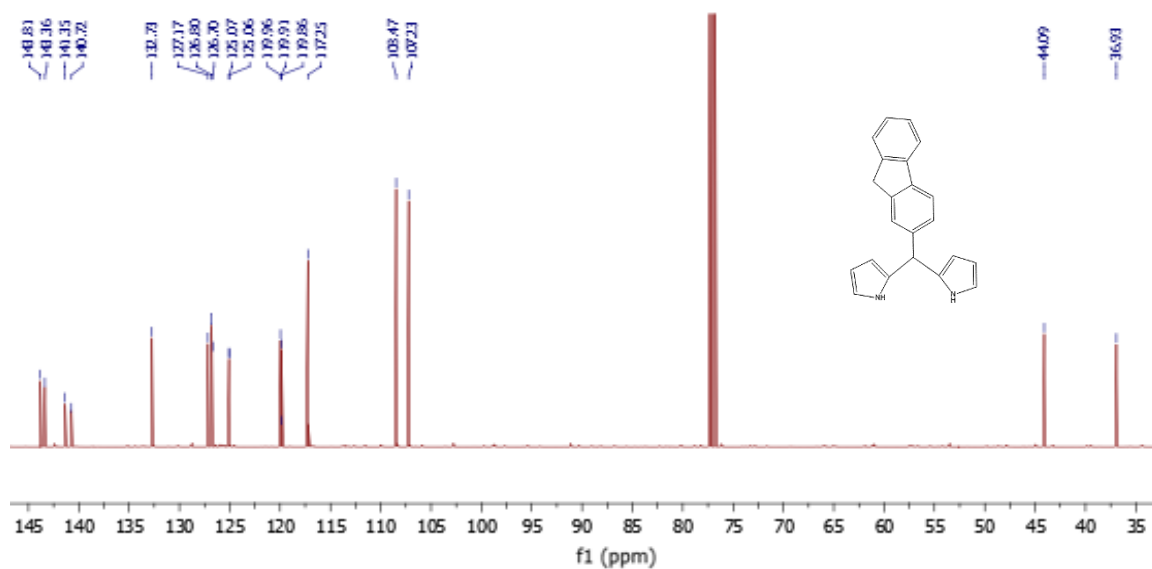


Figura A1.4. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 150142.

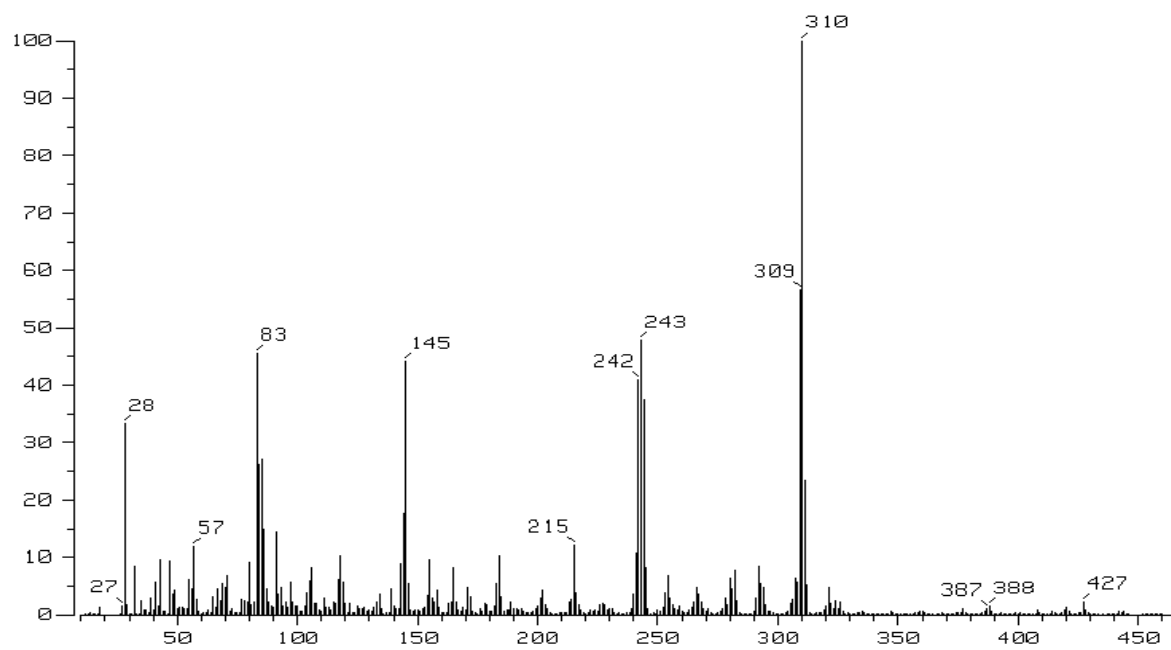


Figura A1.5. Espectro de masas del compuesto 150142.

APÉNDICE B

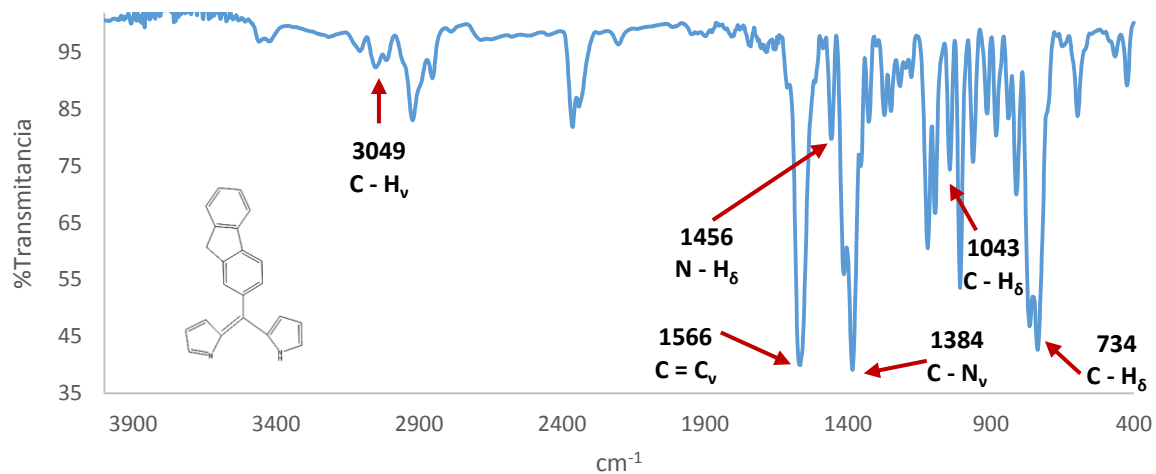


Figura B1.1. Espectro de IR del compuesto 150142 – dipirrin.

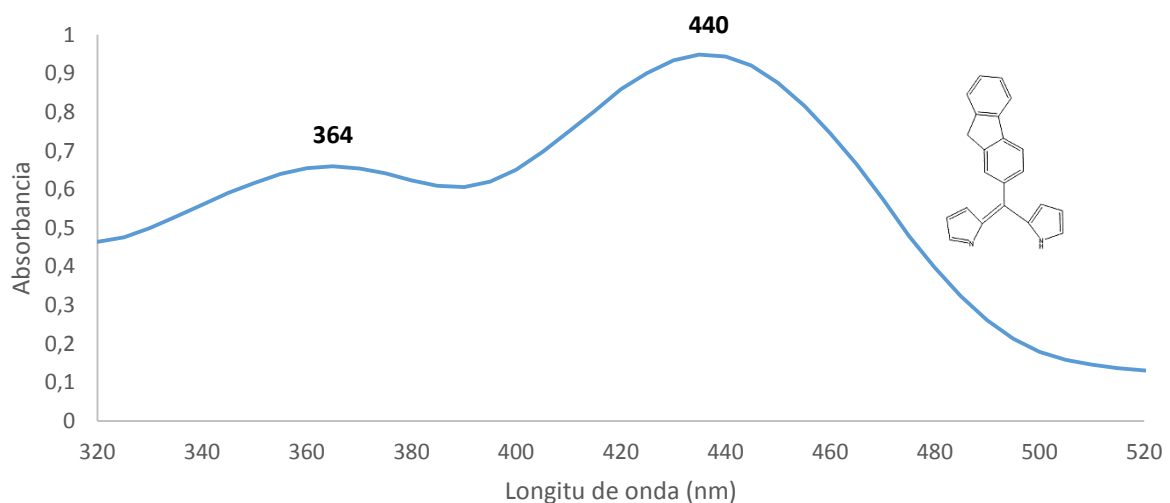


Figura B1.2. Espectro de UV - Vis del compuesto 150142 – dipirrin.

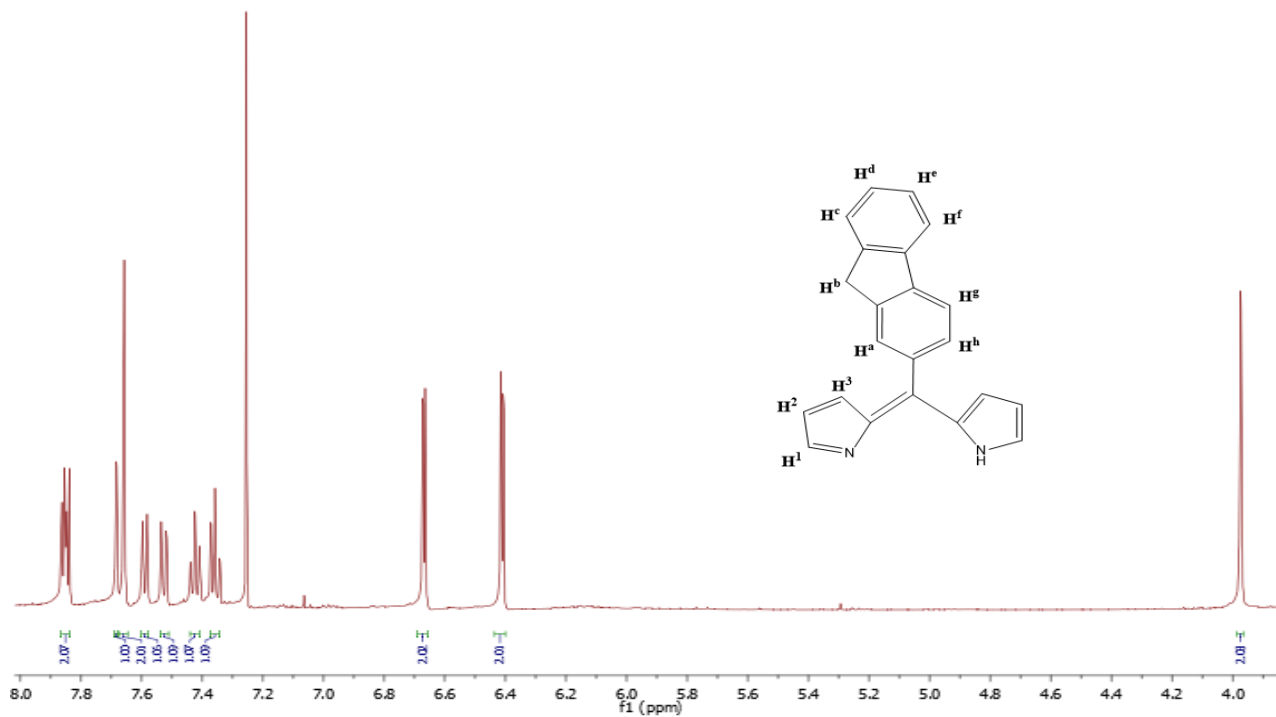


Figura B1.3. Espectro de RMN ^1H del compuesto 150142 – dipirrin.

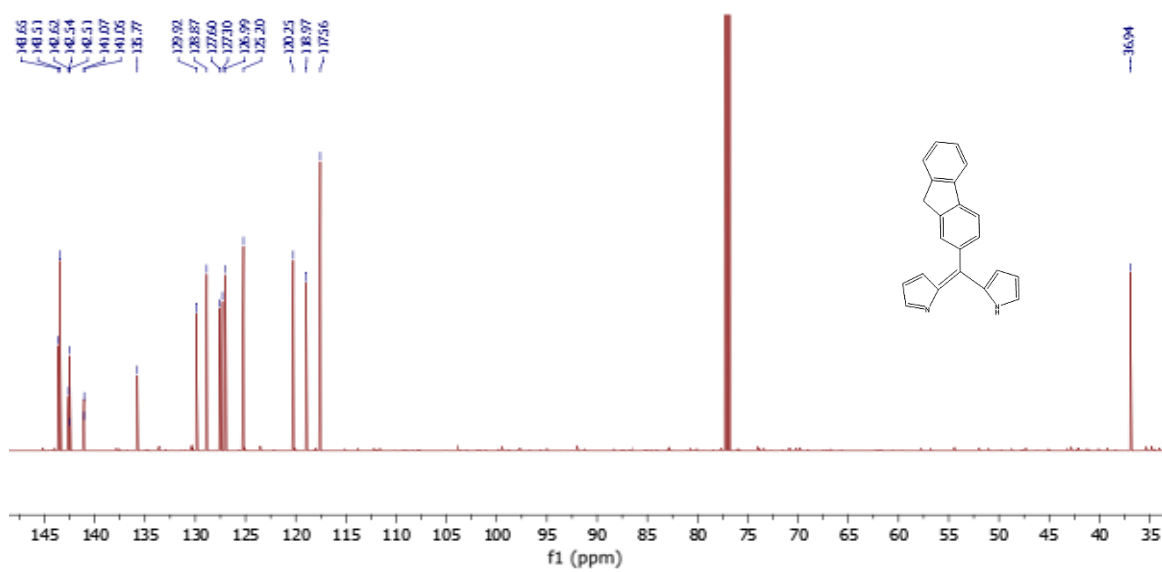


Figura B1.4. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 150142 – dipirrin.

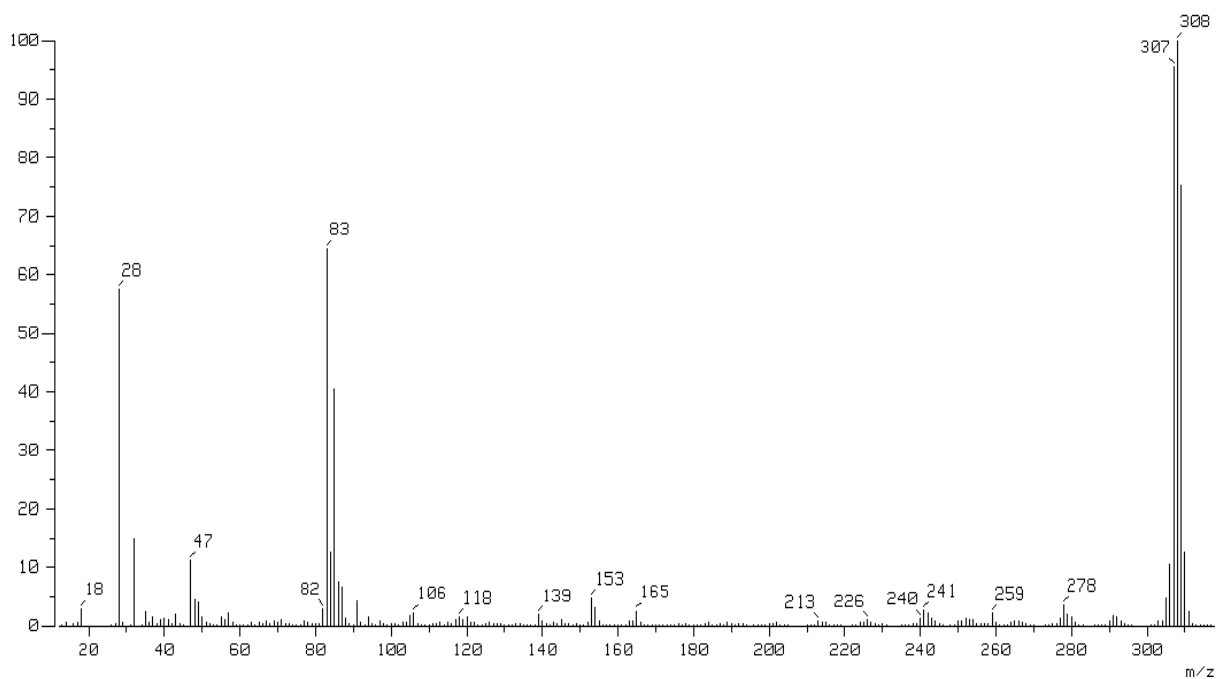


Figura B1.5. Espectro de masas del compuesto 150142 – dipirrin

APÉNDICE C

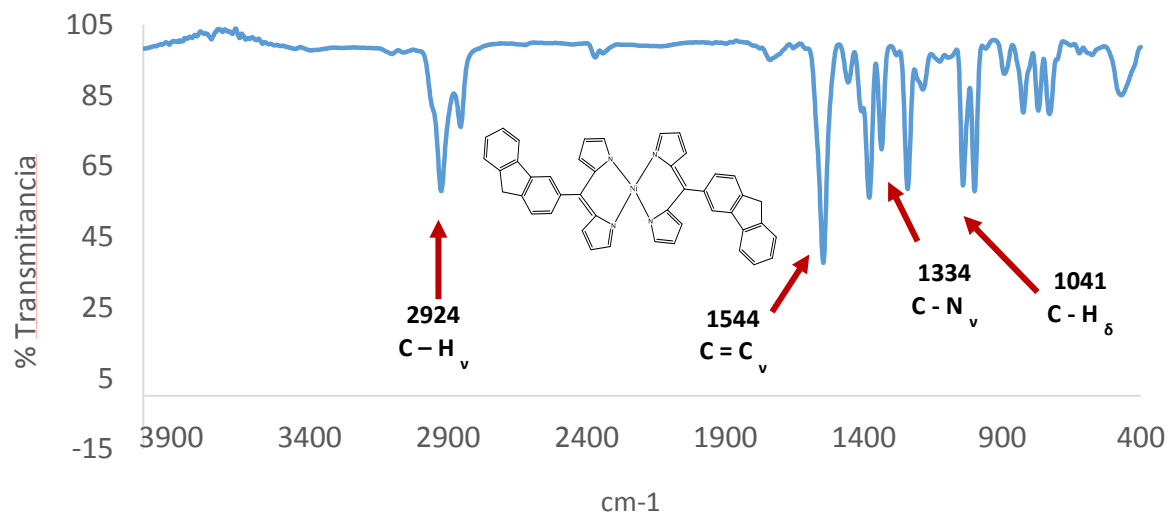
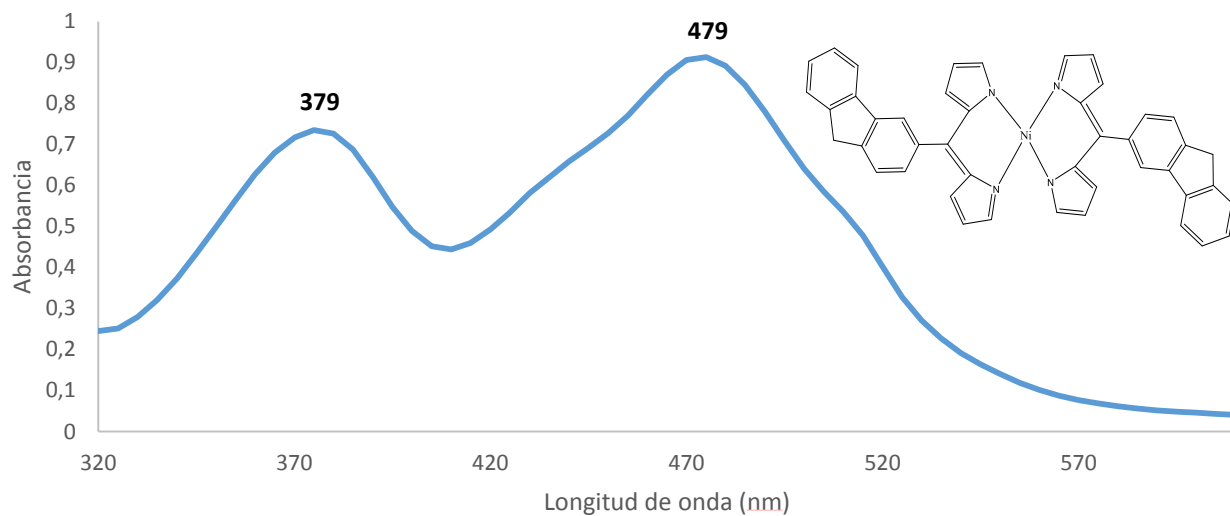


Figura C1.1. Espectro de IR del compuesto 150142Ni.



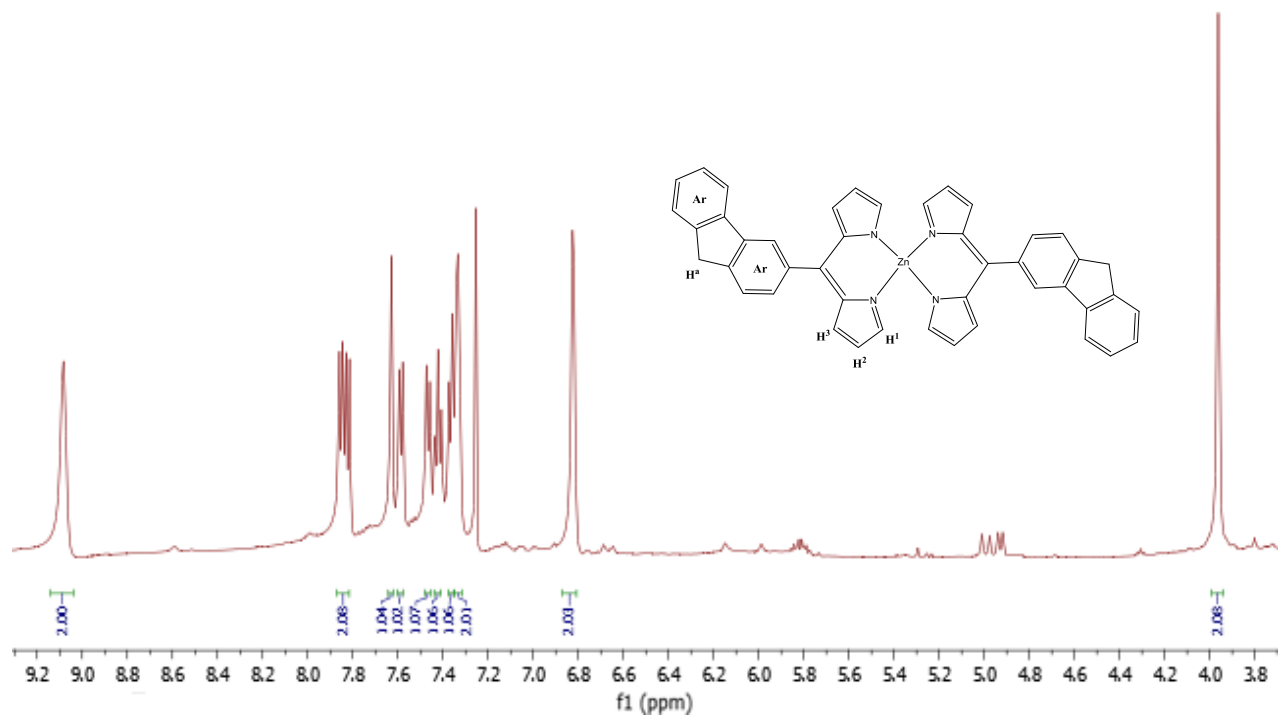


Figura C1.2. Espectro de UV – Vis del compuesto 150142Ni.

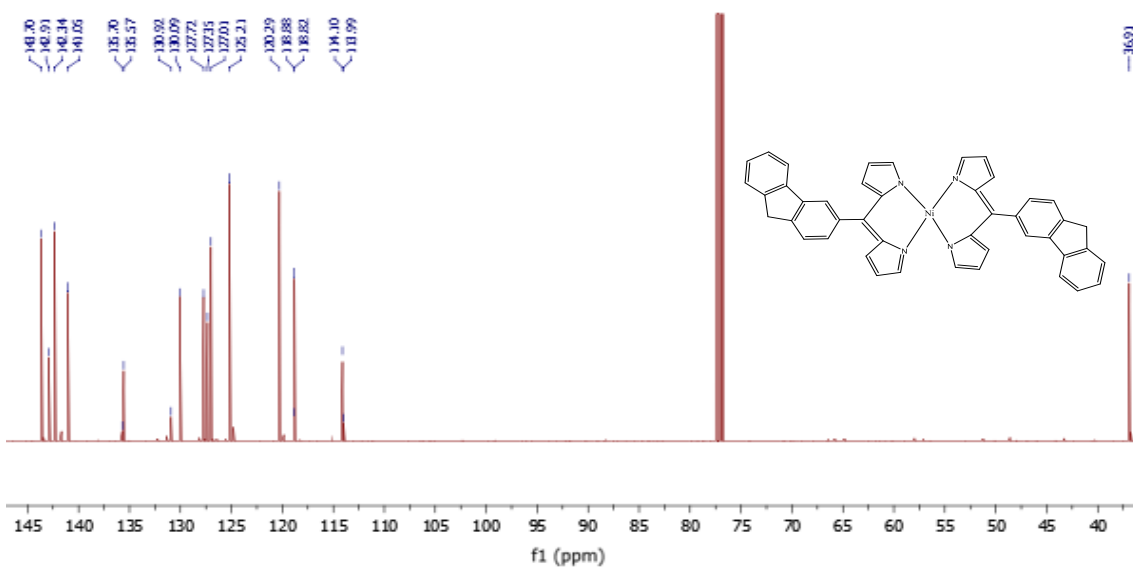


Figura C1.4. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 150142Ni.

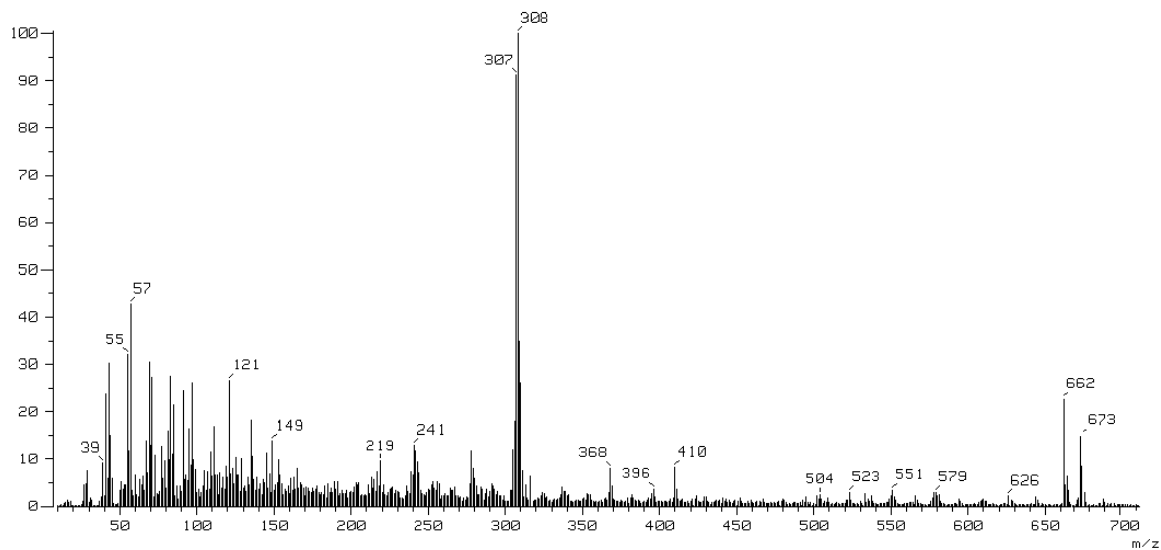


Figura C1.5 Espectro de masas del compuesto 150142-Ni

APENDICE D

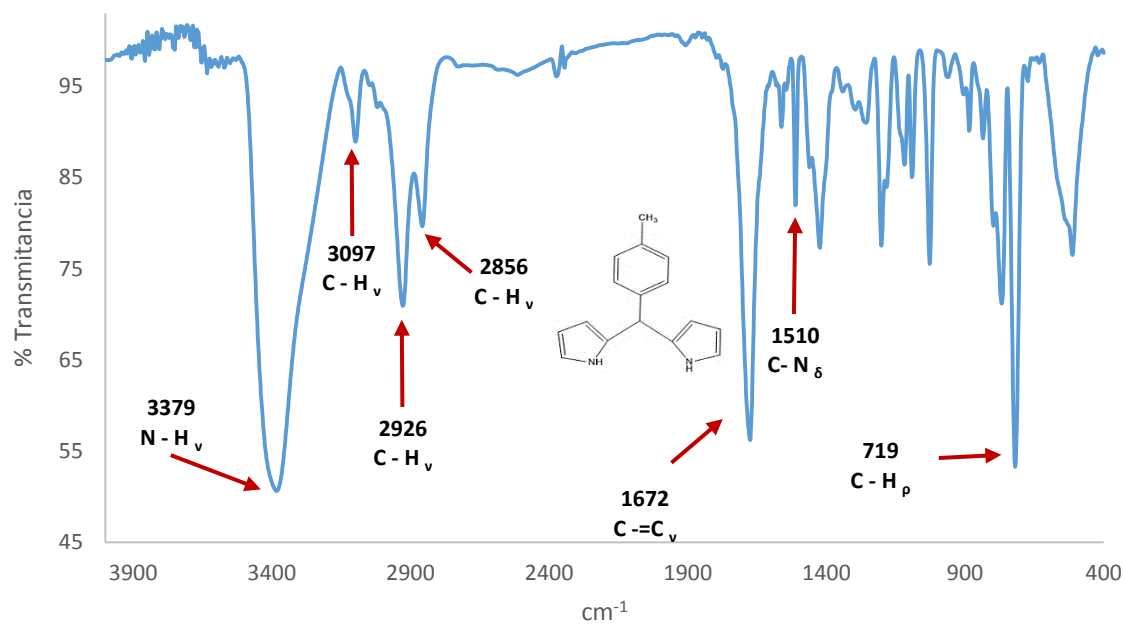
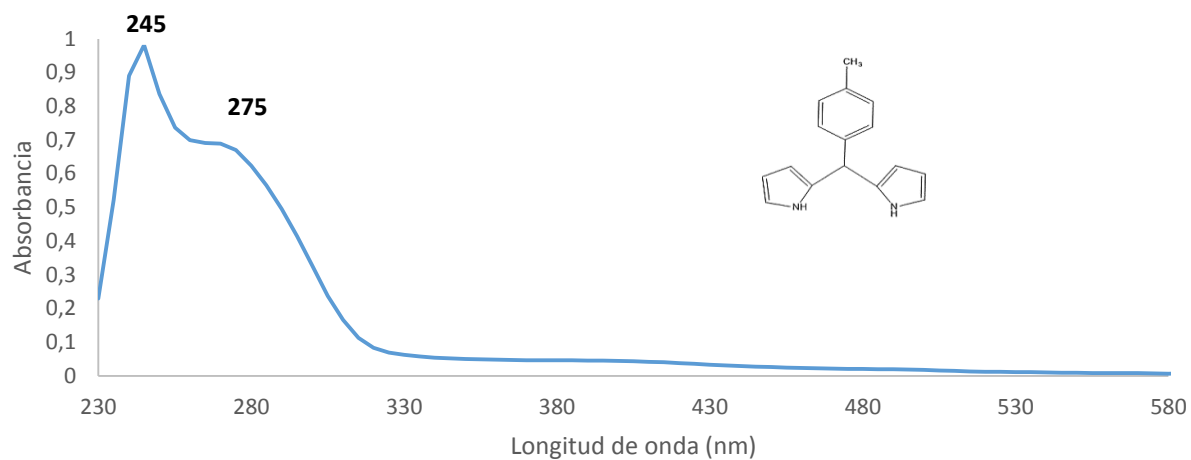


Figura D1.1. Espectro de IR del compuesto T35602.



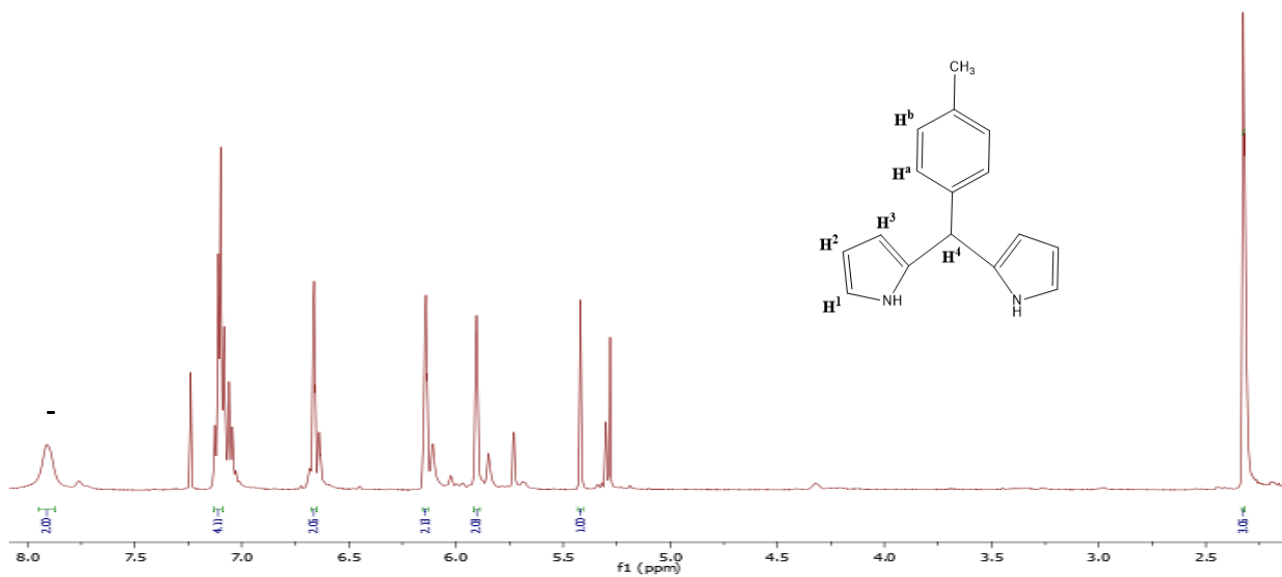
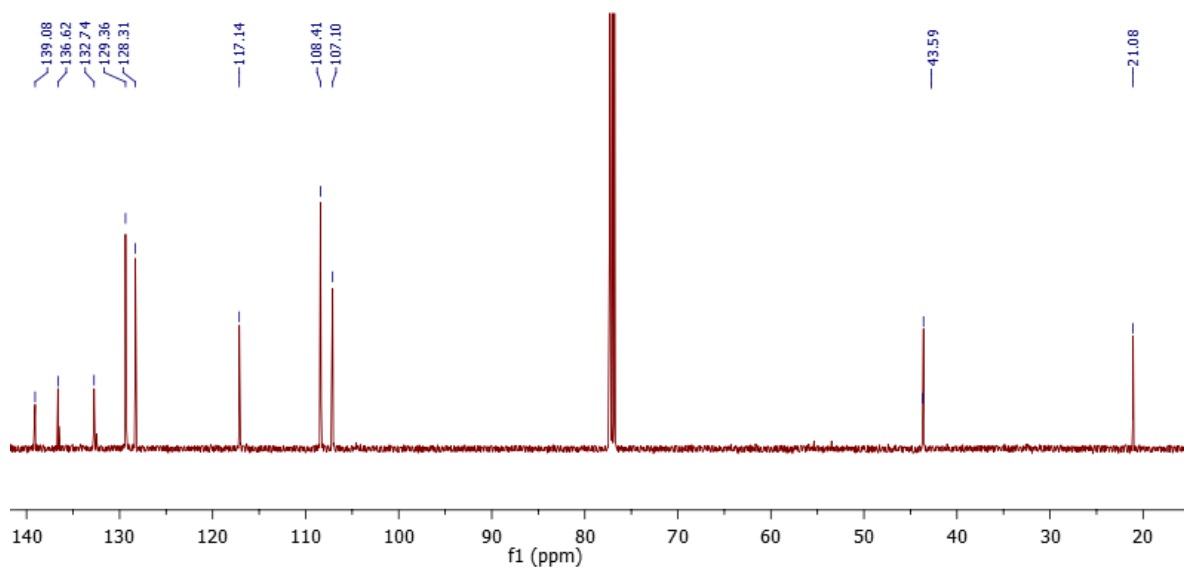


Figura D1.2. Espectro de UV - Vis del compuesto T35602

Figura D1.3. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto T35602.



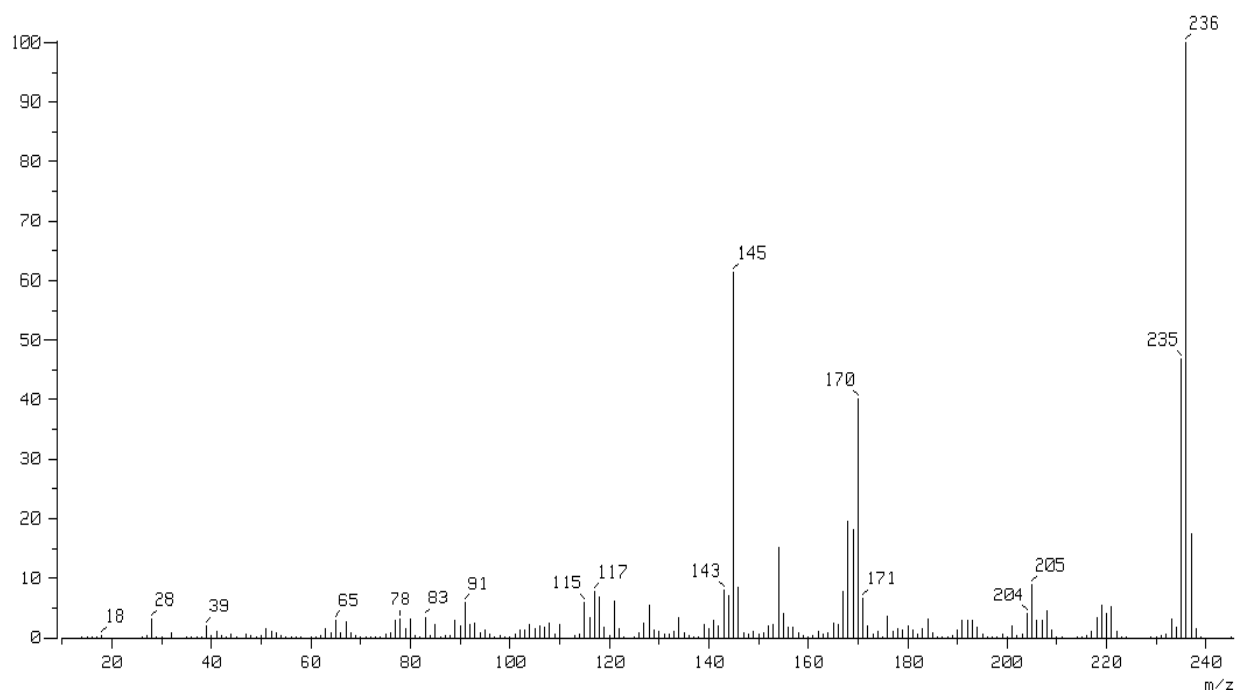


Figura D1.4. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto T35602.

Figura D1.5. Espectro de masas del compuesto T35602.

APÉNDICE E

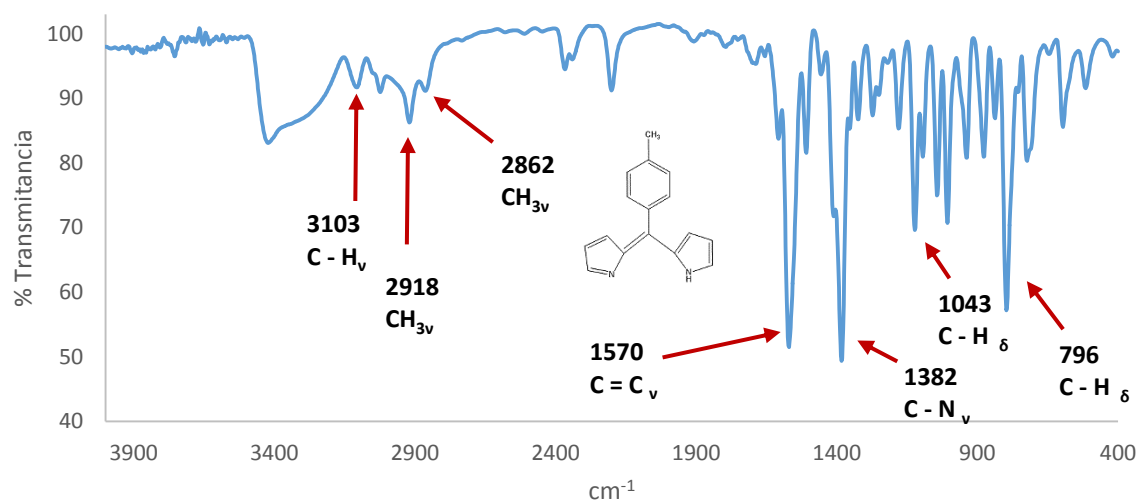


Figura E1.1. Espectro de IR del compuesto T35602 – dipirrin.

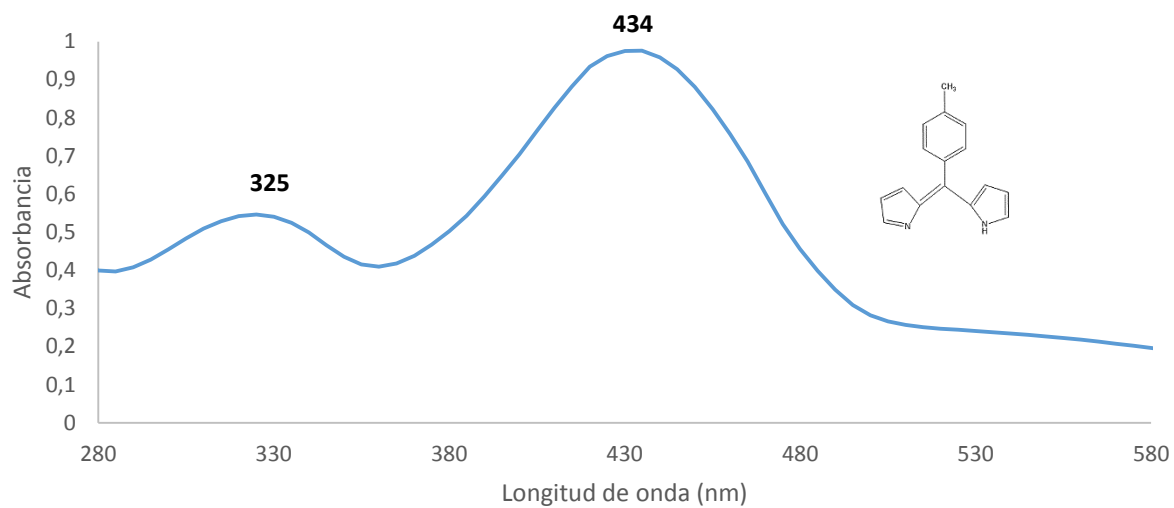


Figura E1.2. Espectro de UV - Vis del compuesto T35602 – dipirrin.

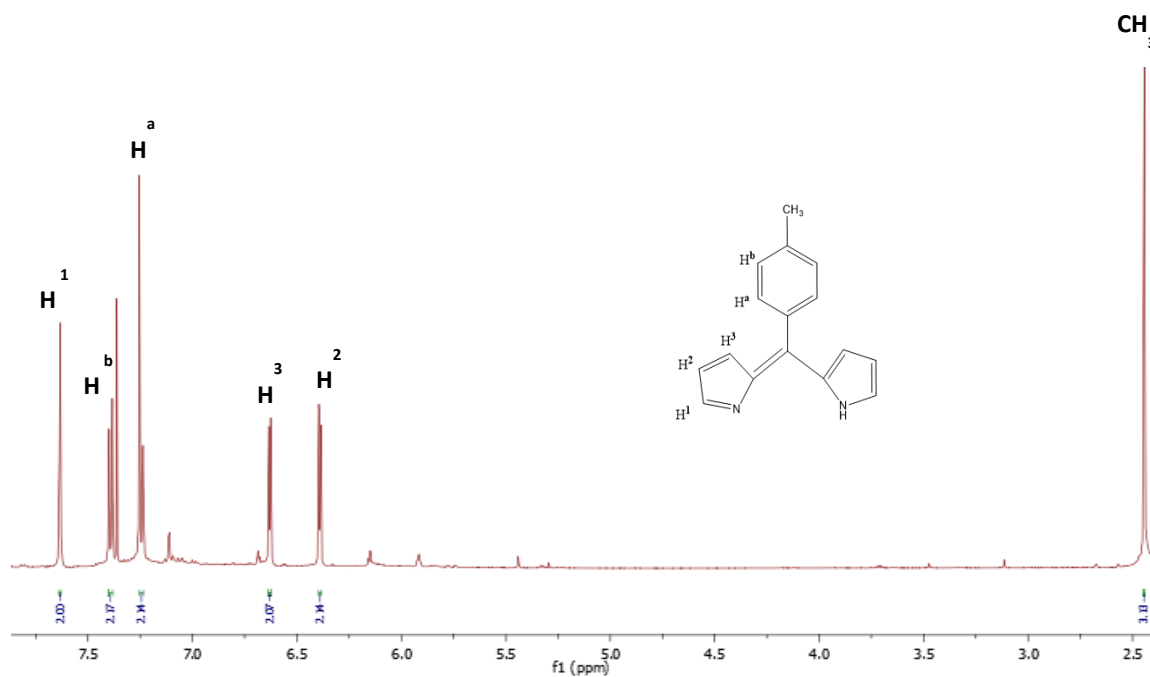


Figura E1.3. Espectro de RMN ¹H del compuesto T35602 – dipirrin.

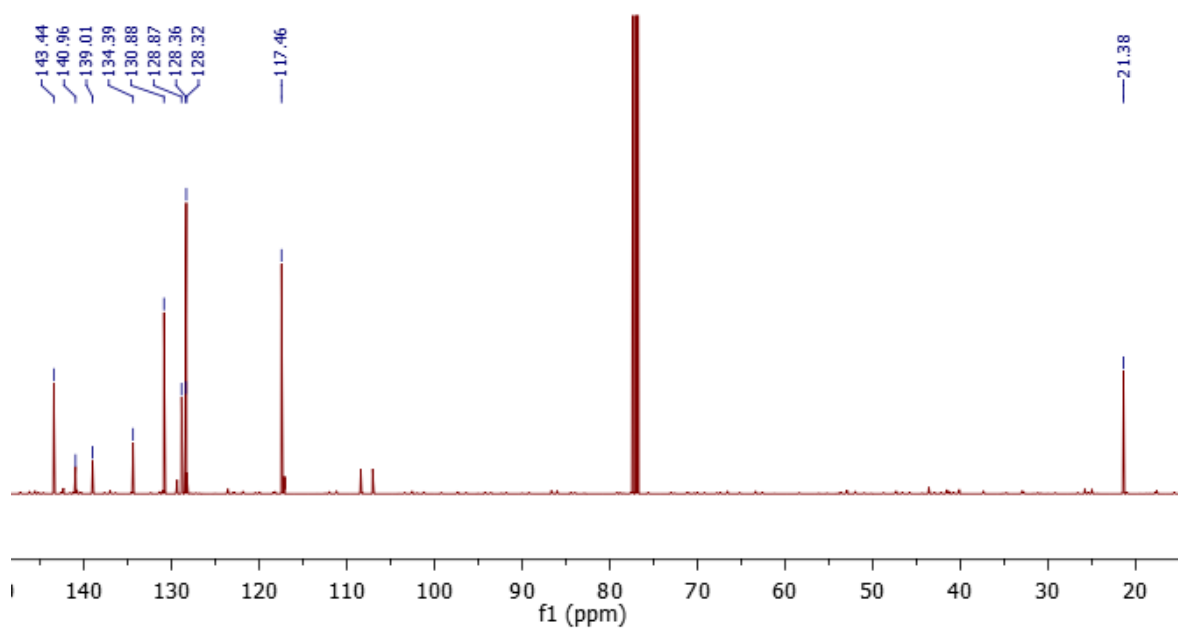


Figura E1.4. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto T35602 – dipirrin.

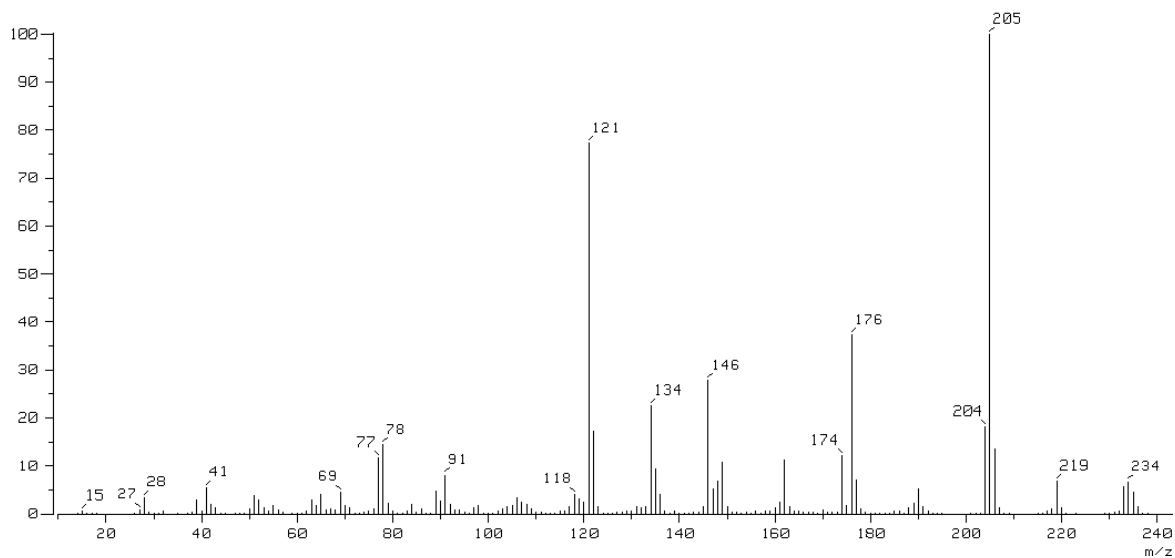


Figura E1.5. Espectro de masas del compuesto T35602 – dipirrin.

APÉNDICE F

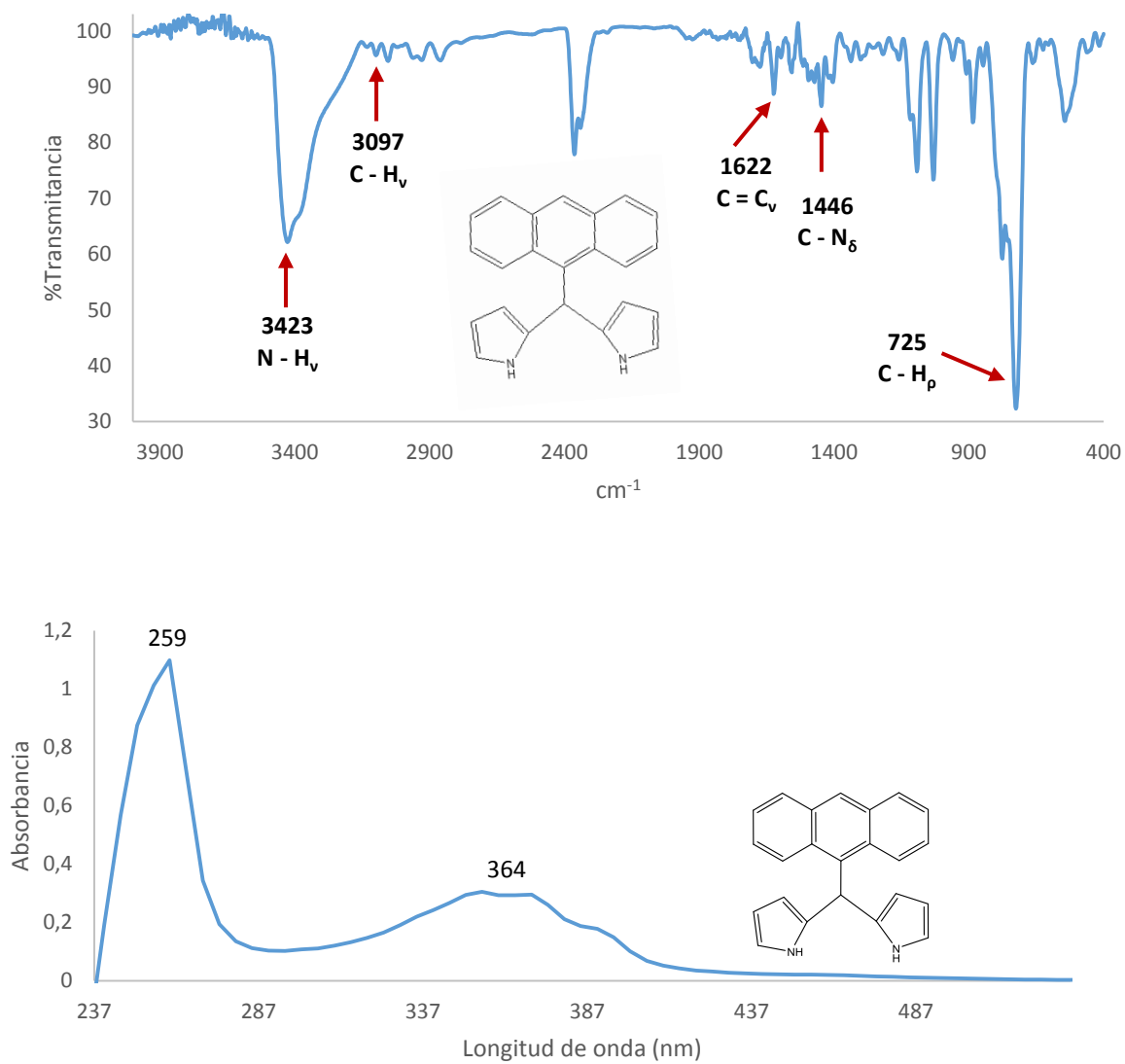


Figura F1.1. Espectro de IR del compuesto 10603.

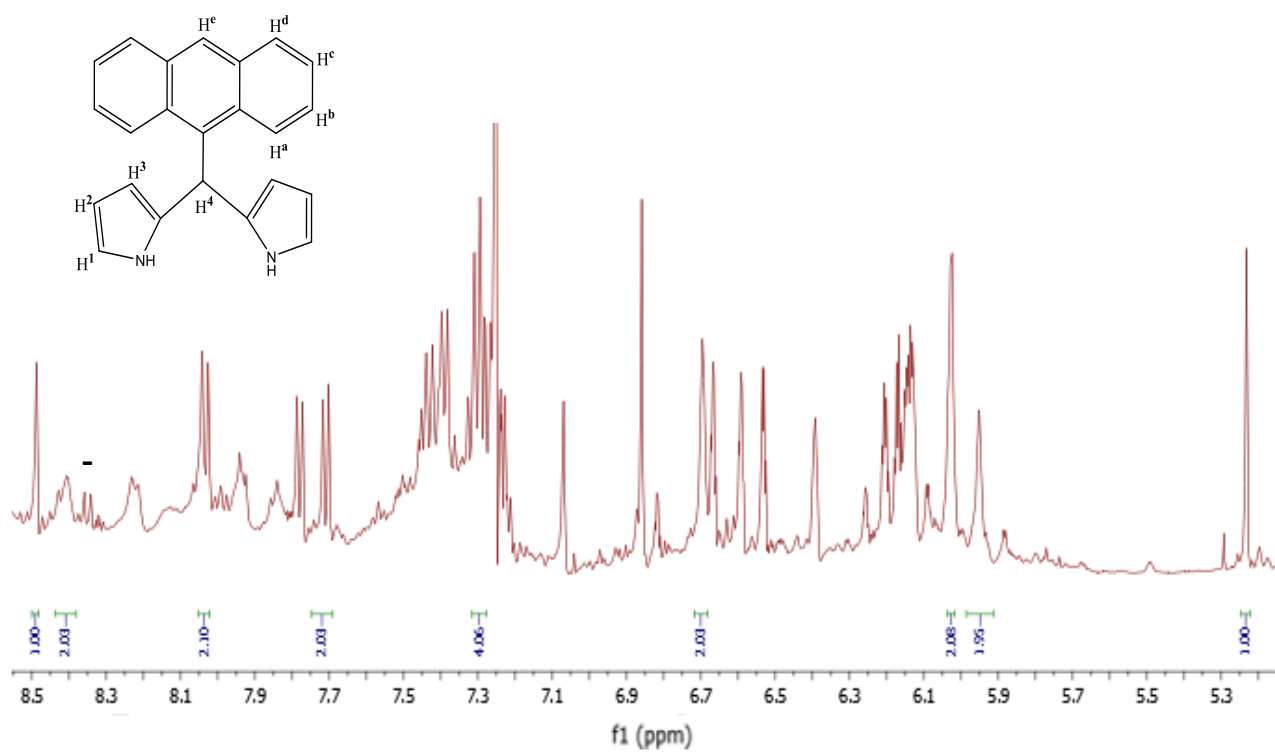


Figura F1.2. Espectro de UV - Vis del compuesto 10603.

Figura F1.3. Espectro de RMN ^1H del compuesto 10603.

Figura F1.4. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 10603.

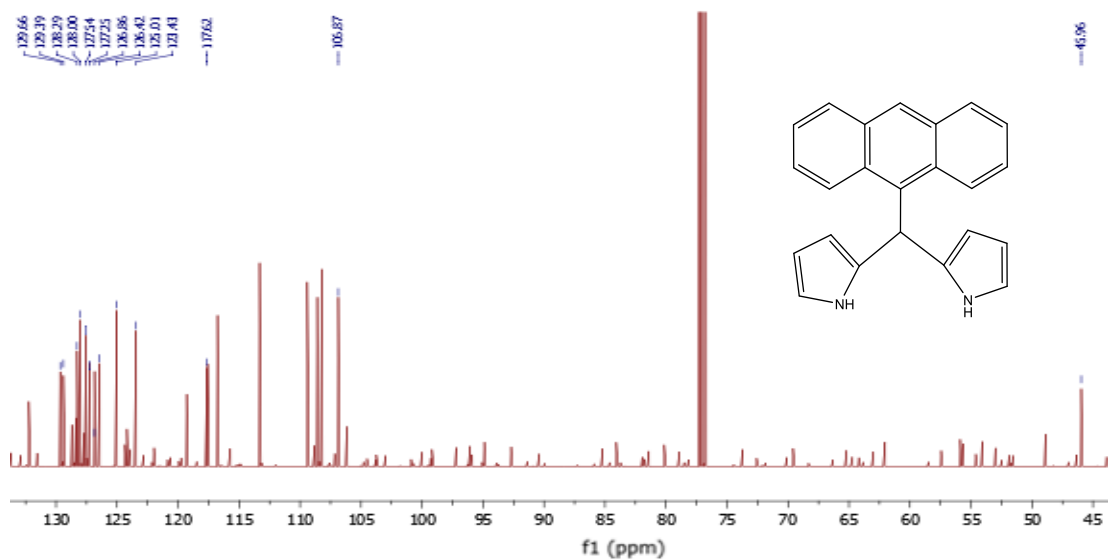
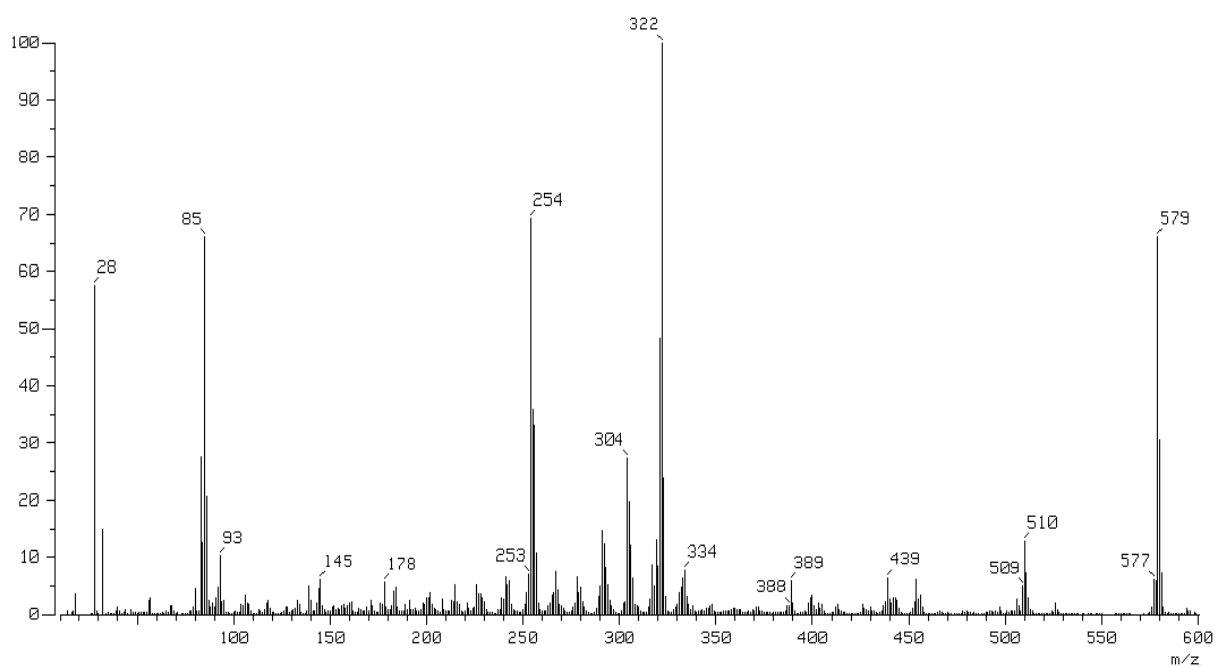


Figura F1.5. Espectro de masas del compuesto 10603.

APENDICE G

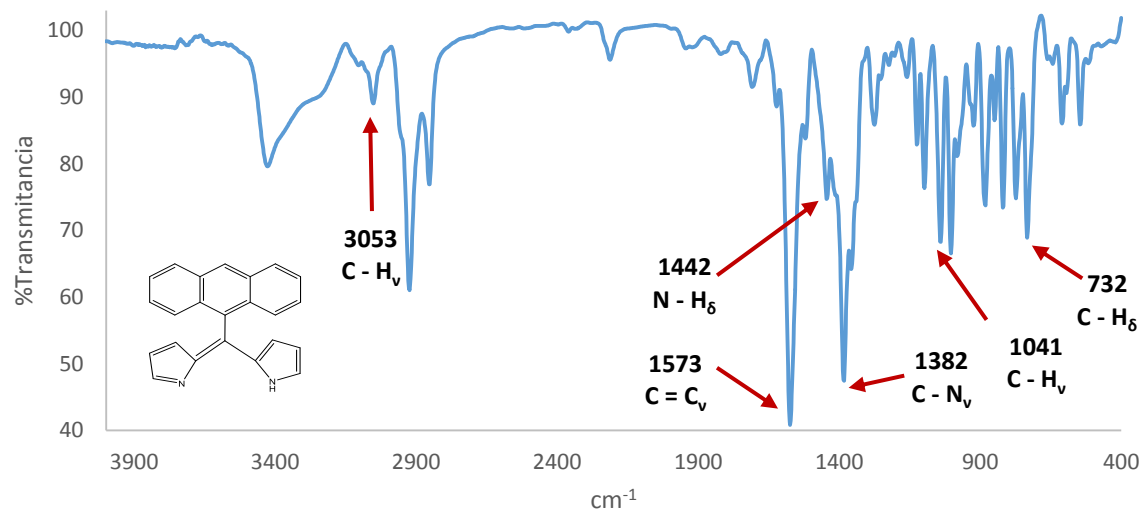
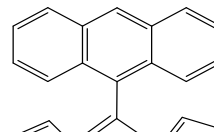


Figura G1.1. Espectro de IR del compuesto 10603 – dipirrin



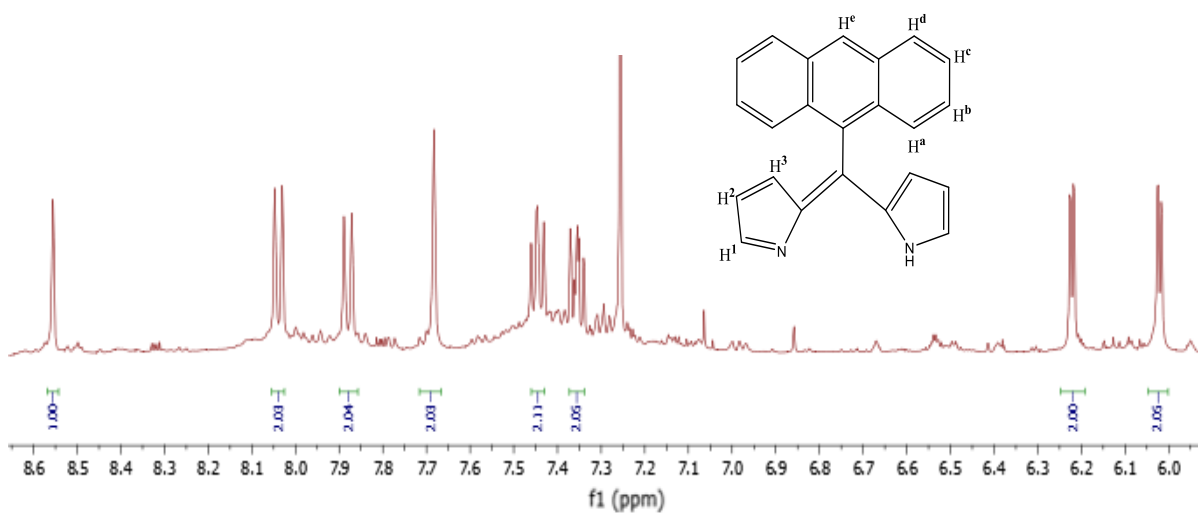


Figura G1.2. Espectro de UV - Vis del compuesto 10603 - dipirrin.

Figura G1.3. Espectro de RMN ^1H del compuesto 10603 - dipirrin.

Figura G1.4. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 10603 – dipirrin.

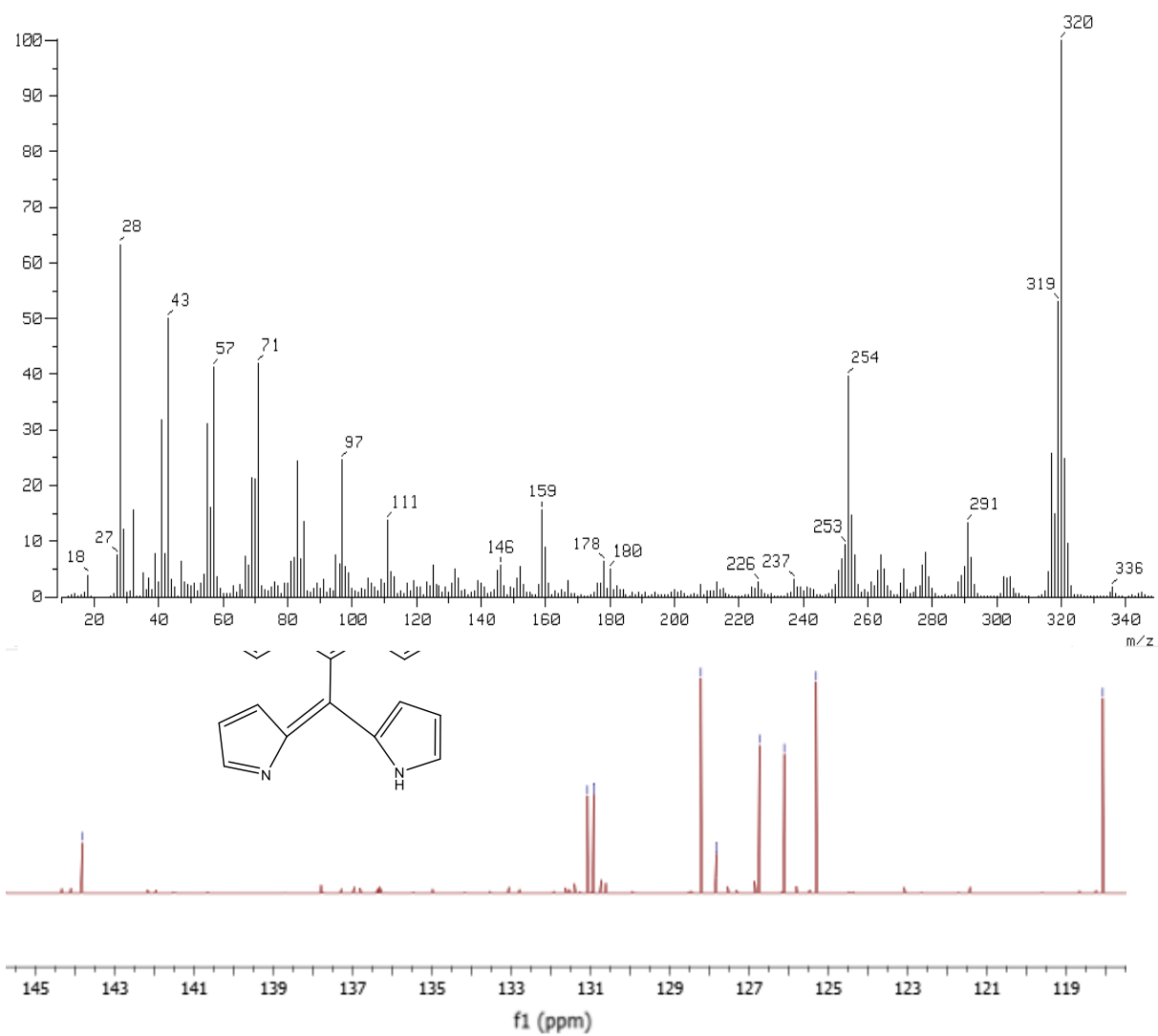


Figura G1.5. Espectro de masas del compuesto 10603 - dipirrin.