



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Síntesis, caracterización y estudio de la actividad
fotocatalítica de colorantes basados en BODIPYs
asimétricos

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: Chacón Bautista, Lucía

Tutor/a: Pérez Ruiz, Raúl

Cotutor/a: Jiménez Molero, María Consuelo

Director/a Experimental: Álvarez Gutiérrez, Daniel

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mis dos tutores: Raúl Pérez Ruiz y María Consuelo Jiménez Molero, por haberme permitido formar parte de este proyecto, por contar conmigo en su departamento y por abrirme las puertas del laboratorio tratándome siempre como una más. Como no, a Dani Álvarez Gutiérrez, por enseñarme hasta el más mínimo detalle con tanta paciencia y repetirme las cosas las veces que fuese necesario con tal de que aprendiera.

Además, al resto de compañeros del laboratorio, en especial a Ainhoa y Angie, por hacer también algún día que otro de profesoras experimentales, por las veces que las he molestado para preguntar dónde estaba el material que me hacía falta y por aportar esa chispa tan necesaria con su música.

Parece que fue ayer cuando empecé este bonito Grado, cuando conocí a Gema, a Patri, a Carlos, a Laura, a Dani... Nos encontrábamos en el curso 2020/2021, en medio de una pandemia y la verdad que fue una situación cuanto menos difícil, en la que, aun prácticamente sin conocernos, nos tocó ser buenos compañeros, apoyarnos y ayudarnos entre todos para poder sacar la carrera adelante. Os agradezco de corazón cada uno de vuestros granitos de arena. Sobre todo, a Gema, por todo lo que me ha aportado a lo largo de estos cuatro años. Parecía que nunca íbamos a llegar hasta aquí.

Sin embargo, hoy, cuatro años después, me encuentro escribiendo estos agradecimientos a punto de convertirme en Ingeniera Química. Es por ello también quiero dar mil gracias a mis amigos de toda la vida, que han recorrido en un segundo plano este camino junto a mí. Han hecho que encuentre el equilibrio entre el mundo académico y el del ocio, ayudándome a despejarme cuando más lo necesitaba con los paseos de Tomás, los audios de Nerea, los dramas compartidos con Bárbara, y cómo olvidar las tardes que Belén y Álvaro me traían chuches para afrontar los exámenes. En fin, gracias infinitas a vosotros y también a los que no estáis mencionados.

Por otro lado, quisiera mencionar a mis profesores de instituto, que me orientaron y animaron para estudiar este Grado, y sus conocimientos me han sido muy útiles para asentar conceptos básicos que he ido utilizando en muchas asignaturas. Así pues, gracias a Rubén, Rafa, Óscar y David, que considero que fueron los principales de la rama que elegí: científico-tecnológica.

Por último, pero para nada menos importante, debo acordarme de mi familia. Por haber hecho posible que estudiase en Valencia estando a casi doscientos kilómetros de mi casa, y aun así no parar de intentar hacerme sentir en mi hogar desde la distancia. A mi madre, por tratar miles de veces de hacer que yo misma confiase en mí. Por hacerme todas esas infusiones que son mano de santo. Y por hacerme ver que no pasa nada por no llegar siempre a la excelencia. A mi tío José, por hacer de taxista desde Valencia a mi pueblo cuando ya pensaba que me tocaría quedarme un fin de semana más sola. Y, como no, a mi pareja. Felipe, gracias por todas las visitas, por darme siempre ese empujón que me faltaba algún día que otro, y en general por acompañarme siempre sin pedirte nada a cambio.

Qué afortunado es aquel que está bien rodeado. De nuevo, os doy las gracias a todos. Hoy puedo decir que estoy a punto de lograrlo.

RESUMEN

Actualmente, la fotocatalisis empleando luz visible como fuente de energía está considerada como una de las herramientas más punteras de la síntesis orgánica. Esto es debido a la evolución continua del diseño de nuevos fotocatalizadores que son capaces de absorber luz en la región del visible.

En este trabajo fin de grado, el objetivo principal va a ser la síntesis de unos nuevos fotocatalizadores basados en la estructura del BODIPY. Una vez aislados y caracterizados, se estudiarán sus propiedades fotoquímicas y fotofísicas. La información que se obtenga será de gran importancia para su posterior aplicación a una transformación química. A priori, estos compuestos podrían actuar como buenos fotooxidantes, por lo que una reacción modelo podría ser la obtención de sulfóxidos a partir de sus tioéteres precursores.

Palabras clave: Síntesis, Caracterización, Actividad Fotocatalítica, Luz Visible, BODIPYs asimétricos.

RESUM

Actualment, la fotocàtalsis emprant llum visible com a font d'energia és considerada com una de les ferramentes més capdavanteres de la síntesi orgànica. Això és degut a l'evolució contínua del disseny de nous fotocatalisadors que són capaços d'absorbir llum a la regió del visible.

En aquest treball fi de grau, l'objectiu principal serà la síntesi d'uns nous fotocatalisadors basats en l'estructura del BODIPY. Una vegada aïllats i caracteritzats, s'estudiaran les seues propietats fotoquímiques i fotofísiques. L'informació que s'obtinga serà de gran importància per a la seua posterior aplicació a una transformació química. A priori, estos compostos podrien actuar com a bons fotooxidants, per la qual cosa una reacció model podria ser l'obtenció de sulfòxids a partir de les seues tioèters precursors.

Paraules clau: Síntesi, Caracterització, Activitat Fotocatalítica, Llum Visible, BODIPYs asimètrics.

ABSTRACT

Currently, photocatalysis using visible light as an energy source is considered one of the most advanced tools in organic synthesis. This is due to the continuous evolution in the design of new photocatalysts capable of absorbing light in the visible region.

In this degree's final project, the main objective will be the synthesis of new photocatalysts based on the BODIPY structure. Once isolated and characterized, their photochemical and photophysical properties will be studied. The information obtained will be of great importance for its subsequent application in a chemical transformation. In advance, these compounds could act as good photooxidants, so a model reaction could be the production of sulfoxides from their precursor thioethers.

Keywords: Synthesis, Characterization, Photocatalytic Activity, Visible Light, Asymmetric BODIPYs.

ÍNDICE GENERAL

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Memoria
- Presupuesto

ÍNDICE GENERAL

DOCUMENTO 1: MEMORIA

1. OBJETIVOS.....	1
2. MOTIVACIÓN.....	2
3. JUSTIFICACIÓN.....	3
4. INTRODUCCIÓN TEÓRICA	4
5. NORMATIVA.....	22
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	23
7. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	40
8. RELACIÓN DEL PROYECTO CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE.....	58
9. CONCLUSIONES.....	59
10. BIBLIOGRAFÍA	60

DOCUMENTO 2: PRESUPUESTO

1. INTRODUCCIÓN DEL PRESUPUESTO.....	1
2. CUADRO DE MANO DE OBRA	1
3. CUADRO MAQUINARIA	2
4. CUADRO DE MATERIALES	3
5. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS.....	6
6. PRESUPUESTO PARCIAL	12
7. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL, POR CONTRATA Y BASE DE LICITACIÓN.....	13

DOCUMENTO 1:
MEMORIA

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1.	OBJETIVOS.....	1
2.	MOTIVACIÓN.....	2
3.	JUSTIFICACIÓN.....	3
4.	INTRODUCCIÓN TEÓRICA	4
4.1.	ANTECEDENTES. CONTEXTO HISTÓRICO	4
4.2.	CONCEPTOS DE FOTOFÍSICA Y FOTOQUÍMICA	4
4.2.1	Procesos fotoquímicos: estado excitado singlete y triplete.....	5
4.2.2	Procesos fotofísicos. Diagrama de Jablonski.....	6
4.2.3	Parámetros fotofísicos y fotoquímicos	9
4.3.	FOTOCATÁLISIS CON LUZ VISIBLE	9
4.4.	COLORANTES COMO FOTOCATALIZADORES	11
4.5.	BODIPYs	12
4.5.1	Estructura química	12
4.5.2	Características	13
4.5.3	Principales aplicaciones	14
4.6.	TÉCNICAS INSTRUMENTALES	15
4.6.1	Técnicas espectroscópicas.....	15
4.6.1.1	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	16
4.6.1.2	Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible	16
4.6.1.3	Espectroscopía de emisión en estado estacionario	17
4.6.1.4	Espectroscopía de fluorescencia de tiempo resuelto	17
4.6.2	Técnicas cromatográficas	18
4.6.2.1	Cromatografía de capa fina (TLC).....	18
4.6.2.2	Cromatografía en columna	19
4.6.2.3	Cromatografía de gases	20
5.	NORMATIVA.....	22
6.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	23
6.1.	SÍNTESIS DE LOS BODIPY	23
6.1.1	Síntesis del NC-BDP-Br	23
6.1.2	Síntesis del CF ₃ (o)-BDP-Br.....	27
6.1.2.1	Optimización de la síntesis del CF ₃ (o)-BDP-Br.....	31
6.1.3	Síntesis del CF ₃ (m)-BDP-Br	34

6.1.3.1 Optimización de la síntesis del CF ₃ (m)-BDP-Br.....	35
6.2. EXPERIMENTOS DE FOTOCATÁLISIS.....	38
7. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	40
7.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS BODIPY	40
7.1.1 Fotocatalizador NC-BDP-Br	40
7.1.2 Fotocatalizador CF₃(o)-BDP-Br	50
7.2. EXPERIMENTOS DE FOTOCATÁLISIS.....	51
8. RELACIÓN DEL PROYECTO CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE.....	58
9. CONCLUSIONES.....	59
10. BIBLIOGRAFÍA.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 3.1.</i> Principios de la Química Verde de Anastas y Warnes	3
<i>Figura 4.1.</i> Esquema ilustrado de procesos fotoquímicos y fotofísicos.....	5
<i>Figura 4.2.</i> Estados excitados singlete y triplete y orbitales HOMO y LUMO en función de la energía.....	6
<i>Figura 4.3.</i> Ejemplo de diagrama de Jablonski ⁷	7
<i>Figura 4.4.</i> Ciclos de oxidación y reducción de fotocatalisis con luz visible	10
<i>Figura 4.5.</i> Transferencia electrónica fotoinducida (PET).....	11
<i>Figura 4.6.</i> Relación entre luz absorbida y color observado.....	11
<i>Figura 4.7.</i> Colorantes orgánicos derivados del 1H-pirrol-2-carboxaldehído	12
<i>Figura 4.8.</i> Esqueleto general de un BODIPY.....	13
<i>Figura 4.9.</i> Estructuras resonantes del BODIPY y numeración según IUPAC.....	13
<i>Figura 4.10.</i> Técnicas instrumentales utilizadas en este TFG.....	15
<i>Figura 4.11.</i> Equipo de RMN utilizado; 400 MHz	16
<i>Figura 4.12.</i> Espectrofotómetro utilizado para medir las bandas de absorción	17
<i>Figura 4.14.</i> Equipo utilizado para la medida del tiempo de vida de fluorescencia	18
<i>Figura 4.15.</i> Cromatografía de columna.....	20
<i>Figura 4.16.</i> Cromatógrafo de gases/masas	21
<i>Figura 6.1.</i> BODIPYs sintetizados en este TFG	23
<i>Figura 6.2.</i> Reacción de obtención del primer compuesto intermedio 1c.....	24
<i>Figura 6.3.</i> Reacción de obtención del segundo compuesto intermedio 1e.....	25
<i>Figura 6.4.</i> Reacción de obtención del tercer compuesto intermedio 1f.....	26
<i>Figura 6.5.</i> Reacción de obtención del NC-BDP-Br.....	27
<i>Figura 6.6.</i> Fotocatalizador NC-BDP-Br disuelto en DCM	27
<i>Figura 6.7.</i> Reacción de obtención del complejo intermedio 2c.....	28
<i>Figura 6.8.</i> Subproductos de la primera reacción de la síntesis del CF ₃ (o)-BDP-Br con masa distinta al 2c	28
<i>Figura 6.9.</i> Columna para la separación del compuesto 2c	29
<i>Figura 6.10.</i> Compuestos secos separados en la segunda columna de purificación del 2c.....	29
<i>Figura 6.11.</i> Reacción de obtención del segundo compuesto intermedio 2e	30
<i>Figura 6.12.</i> Reacción de obtención del tercer compuesto intermedio 2f.....	30
<i>Figura 6.13.</i> Reacción de protección del aldehído del compuesto 1b con metanol con HCl como ácido	31
<i>Figura 6.14.</i> Reacción de protección del aldehído del compuesto 1b con metanol con ácido p-Toluenosulfónico	31

<i>Figura 6.15.</i> Montaje Dean-Stark	32
<i>Figura 6.16.</i> Reacción de bromación del pirrol mediante el empleo de NBS.....	33
<i>Figura 6.17.</i> PASO 1 de síntesis de CF ₃ (o)-BDP-Br con el nuevo reactivo	33
<i>Figura 6.18.</i> Reacción PASO 1 de la síntesis del CF ₃ (m)-BDP-Br.....	34
<i>Figura 6.19.</i> Producto obtenido del PASO 1 de la síntesis del CF ₃ (m)-BDP-Br	34
<i>Figura 6.20.</i> Dímero de tiofenol con CF ₃ en posición meta	35
<i>Figura 6.21.</i> Reacción PASO 1 del CF ₃ (m)-BDP-Br con el pirrol bromado	35
<i>Figura 6.22.</i> Segunda alternativa al PASO 1 del CF ₃ (m)-BDP-Br.....	36
<i>Figura 6.23.</i> Tercera alternativa al PASO 1 del CF ₃ (m)-BDP-Br	36
<i>Figura 6.24.</i> Montaje con embudo de adición en frío.....	36
<i>Figura 6.25.</i> Tercera alternativa al PASO 1 del CF ₃ (m)-BDP-Br	37
<i>Figura 6.26.</i> Reacción modelo de fotocatalisis.....	38
<i>Figura 6.27.</i> Experimentos de irradiación con luz verde	39
<i>Figura 7.1.</i> Espectro de protón del NC-BDP-Br.....	41
<i>Figura 7.2.</i> Espectro de ¹³ C del NC-BDP-Br.....	42
<i>Figura 7.3.</i> Espectro de protón del compuesto 2f.....	50
<i>Figura 7.4.</i> Reacción modelo de fotocatalisis.....	51
<i>Figura 7.5.</i> Resultado de la TLC previa a los ensayos de fotocatalisis.....	51
<i>Figura 7.6.</i> TLC a t = 0 h y t = 1 h de los tres primeros experimentos	52
<i>Figura 7.7.</i> TLC a t = 1 h de los experimentos 4, 5 y 6	52
<i>Figura 7.8.</i> TLC resultado del experimento 9, en ausencia de luz.....	53
<i>Figura 7.9.</i> TLC resultado del experimento en ausencia de fotocatalizador.....	53
<i>Figura 7.10.</i> TLC resultado de 25 minutos de irradiación	54
<i>Figura 7.11.</i> TLC resultado del último bloque de experimentos.....	54
<i>Figura 7.12.</i> Espectro de protón del experimento óptimo	56
<i>Figura 7.13.</i> Mecanismo de catálisis foto-redox para la oxidación del 9,10-Dimetilantraceno en presencia del NC-BDP-Br activado con luz visible	57

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 7.1.</i> Disolventes de estudio y acrónimos	40
<i>Tabla 7.2.</i> Máximos de absorción UV-Visible en cada disolvente para el NC-BDP-Br	43
<i>Tabla 7.3.</i> Máximos de emisión en cada disolvente para el NC-BDP-Br	45
<i>Tabla 7.4.</i> Energías de singlete en los once disolventes para el NC-BDP-Br	46
<i>Tabla 7.5.</i> Rendimientos cuánticos de fluorescencia del NC-BDP-Br en diversos disolventes..	47
<i>Tabla 7.6.</i> Tiempos de vida de fluorescencia del NC-BDP-Br en cada disolvente	48
<i>Tabla 7.7.</i> Constante de fluorescencia del NC-BDP-Br en cada disolvente.....	49
<i>Tabla 7.8.</i> Resumen de propiedades fotofísicas del NC-BDP-Br.....	50
<i>Tabla 7.9.</i> Resumen de ensayos de optimización de la reacción de fotocatalisis	55



1. OBJETIVOS

Los BODIPYs son unos colorantes de origen orgánico con alta eficiencia en el campo de la fotocatalisis al ser capaces de absorber luz en el rango del visible y de ser más respetuosos con el medio ambiente que otros catalizadores convencionales, al no contener metales pesados. Por ello, el diseño y la síntesis de nuevos BODIPYs está en continuo desarrollo con el fin de encontrar las mejores condiciones para que sean lo más eficaces posibles cuando actúen como fotocatalizadores.

Los objetivos de este Trabajo de Fin de Grado, basado en los mencionados fotocatalizadores son los que se exponen a continuación:

- Síntesis de tres fotocatalizadores nuevos basados en la estructura del BODIPY (4-4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno). Para ello, se pondrán en marcha una serie de reacciones con su correspondiente seguimiento y con la posterior purificación de los productos mediante el uso de técnicas cromatográficas.
- Caracterización de los diversos compuestos sintetizados mediante diferentes técnicas, entre las que se destaca la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ^1H y de carbono ^{13}C .
- Estudio de las propiedades fotofísicas de los BODIPYs en once disolventes distintos, que permitirán obtener parámetros como las bandas en las que absorbe y emite cada compuesto, rendimiento cuántico de fluorescencia, tiempo de vida de fluorescencia, constante de fluorescencia y energía de singlete, en cada uno de los disolventes de estudio.
- Comprobación de la actividad fotocatalítica de los nuevos BODIPYs sintetizados mediante reacciones modelo haciendo uso de luz visible, concretamente con excitación a $\lambda = 532 \text{ nm}$ (LEDs de luz verde). Además, proposición de un mecanismo de reacción basado en la catálisis foto-redox.
- Por último, optimización de la aplicación desarrollada, mediante el diseño de un conjunto de experimentos llevados a cabo en diferentes condiciones que traten de reducir la cantidad de BODIPY utilizado, el tiempo de reacción necesario, y haciendo uso de disolventes menos perjudiciales para el medio ambiente.



2. MOTIVACIÓN

El principal motivo por el que he decidido centrarme en este proyecto para elaborar mi Trabajo Final de Grado es la estrecha relación que tiene con la Química Orgánica y con el entorno del laboratorio. Este campo me ha llamado siempre la atención, desde que estudiábamos la formulación básica en bachillerato. Este interés fue cobrando más importancia a lo largo de mis estudios universitarios, especialmente en el momento de cursar la asignatura de Análisis y Determinación Estructural en Química Orgánica, lo que me hizo plantearme el hecho de hablar con las profesoras que imparten la asignatura para trabajar durante el segundo cuatrimestre en algo relacionado con ello, hasta solicitar el presente TFG.

Por ello, consideré la realización de este Trabajo como una gran oportunidad para reforzar los conocimientos teóricos adquiridos a lo largo del grado, así como para aprender infinidad de cosas más sobre los métodos experimentales en laboratorios de Química Orgánica y las técnicas más utilizadas.

De hecho, el máster al que me he matriculado para cursar el año que viene pertenece a la rama de la farmacia y de la formulación en Química Orgánica, por lo que este trabajo podría ser una manera de adentrarme todavía más en este mundo, sirviendo como introducción a la manera de trabajar en el laboratorio.

Por otra parte, es importante destacar que la fotoquímica y fotofísica apenas se explican en este tipo de carreras y, para los alumnos que nos gusta la Química y consideramos que no se tiene la suficiente formación sobre ella en este Grado, puede ser una rama específica en la que focalizar posteriores estudios. Además, me resulta de interés el hecho de poder utilizar catalizadores que se activen con luz visible en lugar de otro tipo de energía más costoso, así como que se puedan ahorrar materias primas ya que unos activadores del catalizador muy comunes son los metales, y de esta forma no son necesarios, pudiendo así contribuir con los Objetivos de Desarrollo Sostenible desde un punto de vista del diseño de los mencionados catalizadores.

También me enorgullece el hecho de desarrollar estructuras orgánicas nuevas que puedan tener aplicaciones en campos como la Medicina, Biología y muchos otros, pudiendo aportar así mi granito de arena a investigaciones de este tipo.

En último lugar, cabe mencionar que las asignaturas que, para mí, personalmente, han sido de mayor utilidad para comprender los procesos que componen tanto la parte experimental como la teórica han sido Química (primer curso), Química Orgánica, Química-Física y Cinética Química y Catálisis (segundo curso), Análisis y determinación estructural en Química Orgánica y Proyectos de Ingeniería Química (cuarto curso). Especial mención también al grupo de asignaturas de Experimentación en Análisis Químico y en Ingeniería Química, que han proporcionado sobre todo la rutina de protocolo a seguir en los diversos laboratorios.

3. JUSTIFICACIÓN

Es innegable que las actividades realizadas por el ser humano y las emisiones que estas generan al medio ambiente han supuesto una creciente preocupación por la comunidad científica en los últimos años. Existen numerosas corrientes dedicadas a la búsqueda de fuentes de energía limpias, renovables y de bajo o nulo impacto ambiental, como es la energía solar.

El Sol tiene un gran potencial energético, siendo la principal fuente de calor de la Tierra. Emite radiación desde aproximadamente 250 nm hasta 2500 nm, rango que se conoce con el nombre de espectro solar. Abarca, por tanto, parte del UV, el visible y el infrarrojo. La mayoría de los compuestos orgánicos absorben luz perteneciente al rango del UV, y no en el visible. Esto es una desventaja, puesto que la luz ultravioleta es más energética que la visible.

Desde el punto de vista de la Química Verde, cuyos principios son 12 y fueron definidos por Anastas y Warnes¹, se intentan fabricar compuestos utilizando materias primas renovables y que estén diseñados para la eficiencia energética. Aquí es donde cobra importancia la síntesis de catalizadores con alta eficiencia fotocatalítica y que absorban luz en la región del visible. Los primeros fotocatalizadores, además, contenían metales pesados como Rutenio e Iridio. Por tanto, los avances en este campo, combinando lo anteriormente dicho, se basan en evitar el uso de metales pesados y conseguir la activación del catalizador con el empleo de luz visible, en lugar de UV, lo que los hará mucho más respetuosos con el medio ambiente, objetivo principal de este TFG.



Figura 3.1. Principios de la Química Verde de Anastas y Warnes

El descubrimiento de colorantes de origen orgánico con propiedades fotofísicas y fotoquímicas apropiadas para utilizarlos como fotocatalizadores es relativamente nuevo y está cobrando cada vez más importancia desde el punto de vista sintético. Por lo tanto, es necesario investigar en este tema y crear compuestos respetuosos con el medio ambiente, y una alternativa con altas expectativas es la síntesis de BODIPYs con una estructura versátil para incorporar grupos orgánicos de interés que puedan modificar las propiedades fotofísicas del compuesto, entre las que destaca la excelente fluorescencia.

Por todo ello y por el interés en el medio ambiente y en los objetivos de desarrollo sostenible que genera el Grado en Ingeniería Química, se ha elegido este proyecto.



4. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

4.1. ANTECEDENTES. CONTEXTO HISTÓRICO

La interacción luz-materia es un proceso que existe desde hace millones de años en organismos relativamente sencillos como son las algas y las plantas. Para estos tipos de seres vivos, el fenómeno es comúnmente conocido como fotosíntesis.

La fotosíntesis consiste en llevar a cabo una reacción química en la cual los reactivos son dióxido de carbono y agua. Dicha reacción es catalizada por la luz del sol (y es aquí donde entra el prefijo “foto-”), de manera que se obtienen como productos oxígeno y el alimento necesario para el desarrollo de los organismos, como en algunos casos es la glucosa.²

Aunque la fotosíntesis natural haya estado a lo largo de los siglos tan presente en la naturaleza, no fue hasta 1967 que se descubrió cómo reproducirla de forma artificial; hecho que se produjo en el laboratorio del Dr. Honda. Así, junto a Fujishima (estudiante doctoral), observaron que al introducir dióxido de titanio (TiO_2) en agua en presencia de luz solar, el agua se descomponía mediante una reacción fotocatalizada a oxígeno e hidrógeno, dando lugar a lo que se denomina actualmente como fotosíntesis artificial. Más tarde, en 1972, ambos publicaron un artículo sobre esto en la revista *Nature*, momento a partir del cual se comenzó a conocer su descubrimiento como “efecto Honda-Fujishima”.³

Esto sería suficiente para continuar con posteriores investigaciones utilizando el TiO_2 y otros semiconductores como fotocatalizadores para la degradación de sustancias orgánicas disueltas en agua,⁴ con numerosas implicaciones beneficiosas para el medio ambiente, así como un sinfín de aplicaciones más.

Hoy en día, este campo está en plena investigación, desde el área de diseño de nuevos materiales fotocatalizadores hasta diversas aplicaciones y la optimización de lo anteriormente dicho.

4.2. CONCEPTOS DE FOTOFÍSICA Y FOTOQUÍMICA

En primer lugar, la fotofísica estudia todos los fenómenos relacionados con la absorción y emisión de luz, los estados cuánticos de los átomos y/o las moléculas y los cambios involucrados en estas por el efecto de la luz, ya sea ultravioleta, visible o infrarroja. Mediante la excitación de un compuesto por el efecto de estas radiaciones, es capaz de elevarse desde el estado fundamental hasta el conocido como estado excitado, y al volver a relajarse se da lugar a fenómenos físicos importantes como la fluorescencia y la fosforescencia, términos que se definirán en apartados posteriores y que se estudian mediante diagramas espectroscópicos (se ilustrarán en las Figuras 4.1. y 4.3.).

La fotoquímica, por otra parte, es un proceso que ocurre cuando la materia absorbe o emite luz, perteneciente también al rango UV, visible o infrarrojo, y esta energía intercambiada se aprovecha para producir una reacción química. De esta manera, al permanecer temporalmente en el estado excitado, la molécula en cuestión presenta mayor reactividad respecto de la que tenía al principio. El interés de la fotoquímica es, por tanto, el estudio de esas reacciones relacionadas con la energía luminosa. Esta materia se rige por dos leyes. La primera de ellas (Grotthuss-Draper) indica que para que exista una reacción fotoquímica, la energía debe ser absorbida por la molécula. La segunda (Stark-Einstein) establece que, por un fotón de luz absorbido, solo se podrá activar una molécula para la reacción posterior.⁵

Además, se presenta en la Figura 4.1 el siguiente esquema complementario a las explicaciones que se harán en los dos siguientes puntos a modo de introducción acerca de la respuesta de una molécula ante la absorción de luz, con las vías que se pueden tomar:

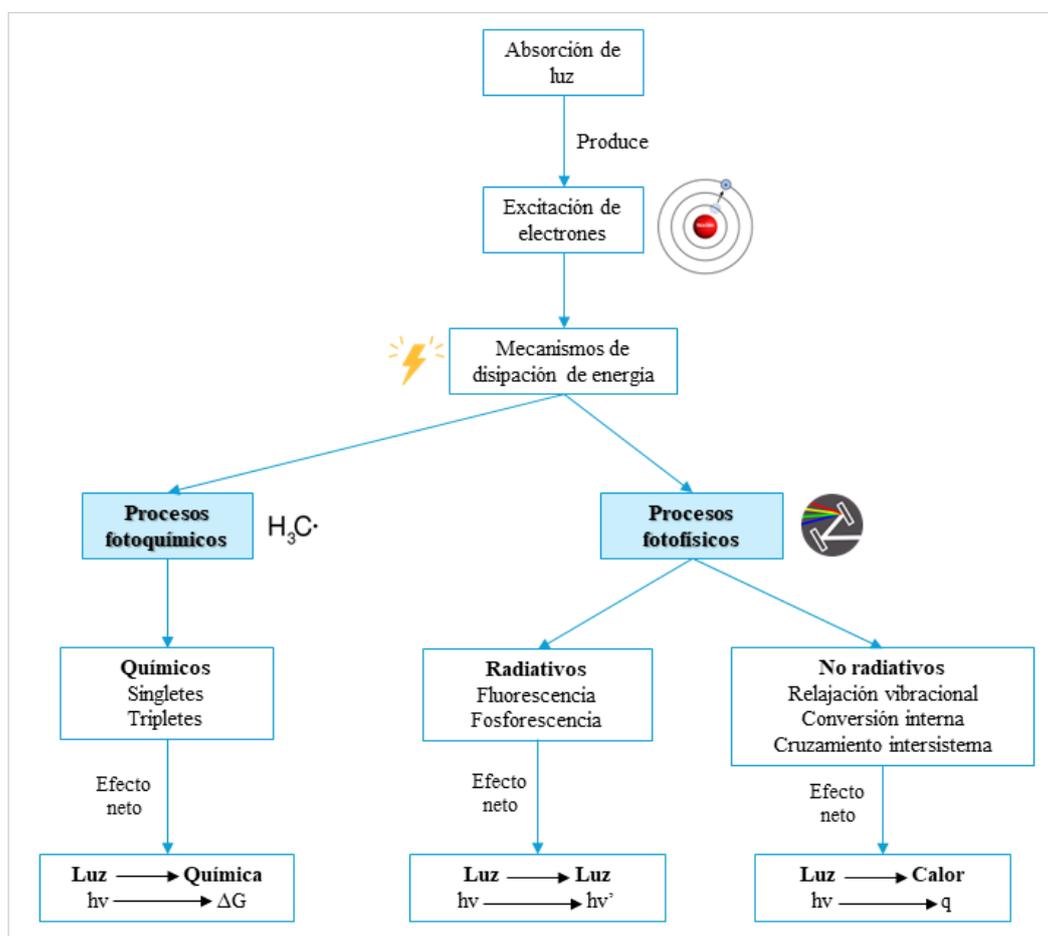


Figura 4.1. Esquema ilustrado de procesos fotoquímicos y fotofísicos

4.2.1 Procesos fotoquímicos: estado excitado singlete y triplete

Primeramente, es importante nombrar la teoría de orbitales moleculares (TOM), ya que es fundamental para la comprensión de los términos que se van a tratar en este apartado. Dicha teoría explica cómo se distribuyen los electrones en las moléculas y destaca, de entre todos los orbitales, dos de gran importancia. En primer lugar, el HOMO (siglas procedentes del inglés, con significado: *Highest Occupied Molecular Orbital*), que se refiere al último nivel ocupado (o el orbital más alto ocupado) por electrones con la mayor energía. El segundo es el LUMO (también del inglés, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), haciendo referencia al primer nivel vacío, es decir, al orbital vacío con menor energía. Para tener una idea más visual de los términos HOMO y LUMO, véase la Figura 4.2.

También, según el principio de exclusión de Pauli, dos electrones de una molécula no pueden tener los cuatro números cuánticos idénticos. Esto se traduce en que, para dos electrones de un mismo orbital, los espines de ambos deben ser contrarios, constituyendo ambos un par apareado.

Por otro lado, se definirá el espín total (S) como la suma del momento angular de los espines correspondientes a cada uno de los electrones de un orbital; y la multiplicidad del espín al resultado $2S+1$. Esto es relevante a la hora de nombrar los estados singlete y triplete, como se verá a continuación.

Siguiendo con el principio de exclusión de Pauli, a la molécula cuyo orbital más energético tiene dos electrones apareados y que no ha recibido ninguna alteración externa, se dice que está en estado singlete fundamental (S_0), ya que la mayoría de las moléculas orgánicas presentan un estado electrónico basal singlete.⁶ En él, los electrones estarán apareados en el orbital HOMO. Por tanto, se daría un caso de diamagnetismo para ese par de electrones, rechazando cualquier campo magnético externo. Si la molécula recibe y absorbe la suficiente energía, uno de estos electrones puede excitarse y pasar al siguiente nivel energético, es decir, al orbital LUMO. Dependiendo de la forma en que evolucione su espín, pueden ocurrir dos cosas:

- Si el espín conserva su orientación (equivalente a que mantenga su signo vectorialmente hablando), se encontrará en un estado de singlete excitado (S_1). La suma de números de espín para los dos electrones, que siguen estando apareados a pesar de encontrarse en orbitales distintos, será $S = -1/2 + 1/2 = 0$. La multiplicidad del espín, según lo explicado anteriormente $= 2 \cdot 0 + 1 = 1$; de ahí que reciba la denominación de **singlete**. Al no haber variado ningún número cuántico de espín, el resultado sería el mismo que para el estado singlete fundamental.
- Si, por el contrario, el electrón cambia su momento angular con respecto al que tenía en el estado singlete fundamental, se estará hablando de un estado triplete excitado (T_1). En este caso, ambos electrones estarán desapareados, teniendo el mismo momento angular. Por tanto, $S = +1/2 + 1/2 = 1$. La multiplicidad del espín $= 2 \cdot 1 + 1 = 3$; y por ello se le nombra **triplete**. Aquí, a diferencia del estado singlete, se presentaría el fenómeno de paramagnetismo, dando lugar a un momento neto distinto de cero para la molécula.

Atendiendo al principio de multiplicidad de Hund, que predice el ordenamiento de los electrones en estado fundamental en los orbitales atómicos, será más estable, y por tanto tendrá menor energía aquel que contenga un mayor número de electrones desapareados. Esto ocurre en el estado de triplete excitado, donde se ha comentado que los dos espines se sitúan de manera paralela. Dicho de otro modo, será menos energético y por tanto más estable el estado triplete excitado que el singlete excitado.

La siguiente Figura ilustra las explicaciones ofrecidas en este punto de manera más esquemática:

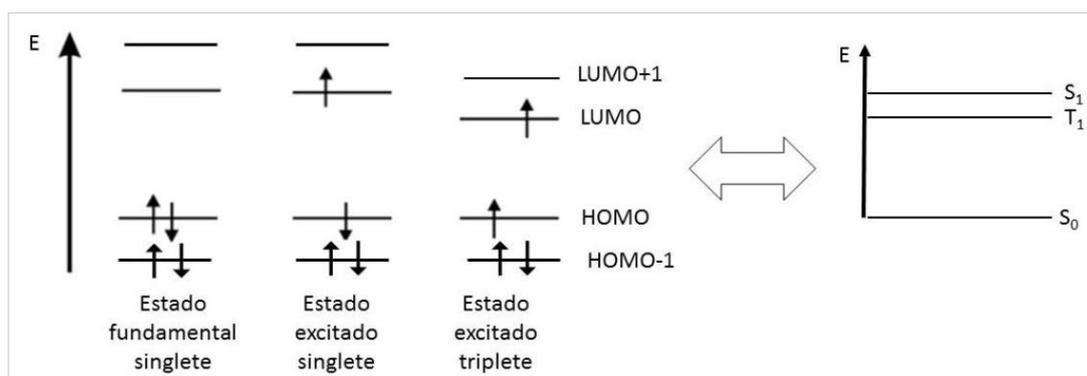


Figura 4.2. Estados excitados singlete y triplete y orbitales HOMO y LUMO en función de la energía.

4.2.2 Procesos fotofísicos. Diagrama de Jablonski

El Diagrama de Jablonski es un diagrama que ilustra los estados vibracionales y electrónicos y las transiciones entre ellos, lo que sirve para visualizar los procesos que ocurren a nivel vibracional y electrónico en una molécula cuando esta primero absorbe luz y luego la emite en forma de luz o calor.

Le dio nombre el físico polaco Aleksander Jablonski, cuyos estudios se centraron en la fotofísica y la espectroscopía molecular.

Se expone un diagrama de Jablonski en la Figura 4.3:

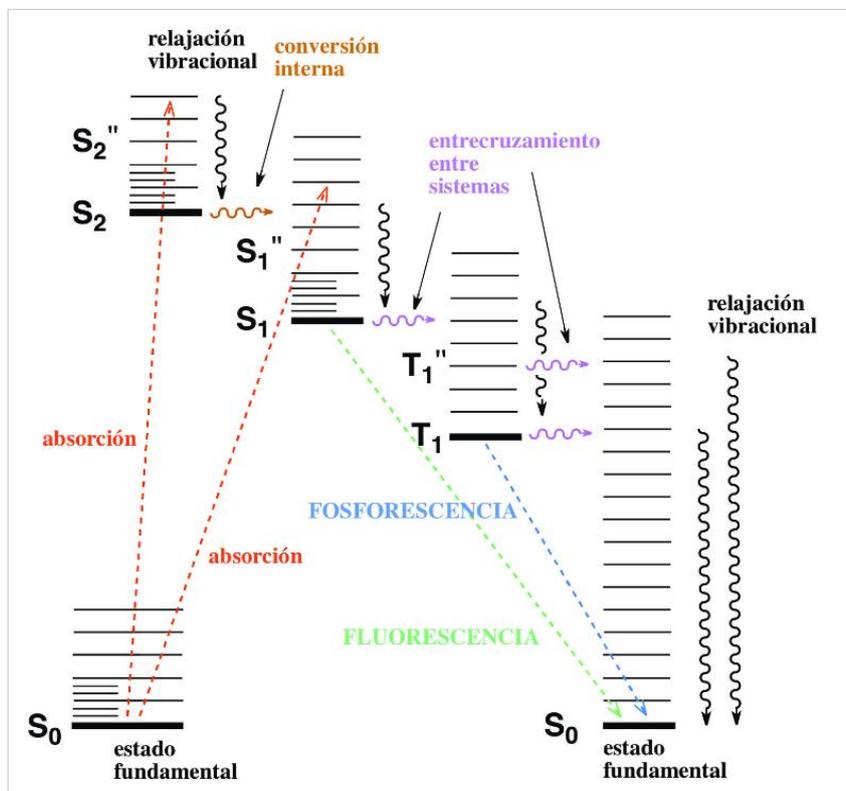


Figura 4.3. Ejemplo de diagrama de Jablonski⁷

Este diagrama reúne las formas en las que la luz interacciona con la materia, pasando por los numerosos estados electrónicos mencionados y ocurriendo diferentes transiciones entre ellos que originan procesos fotofísicos distintos en función de la relación materia-luz. Dichos procesos se van a comentar en esta sección.

En primer lugar, cuando una molécula recibe y absorbe luz ($+h\nu$) pasará del estado fundamental en el que se encontraba al comienzo (S_0) a un estado de singlete excitado. Según la magnitud de la radiación que reciba, será capaz de saltar a un estado cuántico de mayor o menor energía (S_n , siendo n un número entero mayor que 0). En cualquier caso, al presentar en estos estados excitados menor estabilidad y por tanto mayor reactividad que en el fundamental, el tiempo en el que el electrón se puede mantener en el LUMO es limitado. De esta manera, la molécula ha absorbido una cantidad de energía que debe devolver al medio para volver a encontrar su estabilidad. Hay que recordar que, centrando la atención en los procesos fotofísicos, se está descartando el hecho de que haya reacción química.

Puede ocurrir que la retorne de forma radiativa (mediante ondas) o no radiativa, caso en el que se estaría hablando de transferencia de calor. Cabe destacar que la transición más susceptible de ocurrir es aquella que suceda más rápido, minimizando así el tiempo en el que la molécula se mantenga en el estado excitado, puesto que esta situación se ha dicho que es más inestable.



Dentro de un mismo estado excitado, la molécula podrá devolver cierta energía hasta su estado vibracional más bajo mediante relajación vibracional, suponiendo este el primer ejemplo de transición no radiativa, con la consecuente transmisión de calor.

De otra forma, podrá también descender hasta el siguiente estado excitado a través de lo que se conoce como conversión interna. Por ejemplo, se daría al pasar del estado S_2 al S_1 , según la nomenclatura de la Figura 4.3. Este es un proceso isoenergético, por lo que se representa con una línea horizontal, teniendo la energía en el eje de ordenadas. Según la regla de Kasha⁸, la molécula se relajará rápidamente al estado excitado de menor energía (respetando la multiplicidad de espín) S_1 . Dado que solo se espera emisión de un estado excitado, el espectro de emisión de una molécula será independiente de la longitud de onda de excitación, aunque hay excepciones a esta regla.

En el momento en que se produzca un cambio de multiplicidad, se dará lugar a la tercera y última transición no radiativa: el cruzamiento intersistema o entrecruzamiento entre sistemas. Se engloban aquí el paso de singlete excitado (S_1) a triplete excitado (T_1), o de triplete excitado a singlete fundamental (S_0). Esto se debe al solapamiento de niveles vibracionales, es decir a la igualdad de energía entre algunos niveles vibracionales de estos estados, aunque se den con menor probabilidad por el hecho de ser transiciones prohibidas.

Por otra parte, se tienen las transiciones radiativas, de gran relevancia e interés en fotofísica. Estas implican la emisión de fotones ($-h\nu$), de manera que devuelven parte de su energía en forma de radiación electromagnética. Concretamente, se destacan la fluorescencia y la fosforescencia.

En cuanto a la fluorescencia, esta se da por relajación radiativa cuando no hay cambio de espín; por ejemplo, se tiene cuando se decae del singlete excitado (S_1) al fundamental (S_0), que es lo más común. La característica más propia de este fenómeno es que la emisión sucede inmediatamente después a la absorción, por lo que se deja de emitir en cuanto se elimina la fuente de radiación, y consecuentemente el tiempo en el que sucede es corto. El principal motivo de esto es que, al no ser transiciones prohibidas, se producen de manera rápida.

Con respecto a la fosforescencia, es el otro tipo de transición radiativa, que ocurre por relajación desde el estado triplete excitado (T_1) hasta el singlete fundamental, o de manera general, cuando sí que sucede un cambio de espín. La principal diferencia con respecto a la fluorescencia es que existe un retraso temporal entre la absorción y la emisión de fotones. Por lo tanto, una vez se retira la fuente excitante, sigue emitiendo fosforescencia durante un tiempo determinado. Esto se debe a que la transición desde un estado a otro con cambio de espín es prohibida, y por tanto requiere de más tiempo que en una transición no prohibida.

Por último, es importante mencionar que los procesos fotofísicos se combinan a menudo. Por tanto, cuando una sustancia absorbe un fotón, no necesariamente lo emite a la misma longitud de onda que lo absorbió; sino que además de darse, por ejemplo, fluorescencia o fosforescencia, también ocurre primero la relajación vibracional u otros modos de transición no radiativa. Dado que las transiciones no radiativas (en concreto la relajación vibracional y la conversión interna) son más rápidas que las transiciones radiativas, una molécula excitada a un estado S_n , se relajará rápidamente al nivel vibracional más bajo del S_1 (regla de Kasha), perdiendo parte de su energía. Por lo tanto, existirá un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda en el espectro electromagnético de la radiación emitida frente a la absorbida. La diferencia entre los máximos de absorción y emisión se conoce como *desplazamiento de Stokes*.

No obstante, hay casos en los que la radiación se emite a la misma longitud de onda que se absorbió. Esto se conoce como *radiación de resonancia*.



4.2.3 Parámetros fotofísicos y fotoquímicos

Se definen los siguientes parámetros fotofísicos relevantes que se utilizarán posteriormente:

- El **coeficiente de absorción molar** (ϵ) es la forma de expresar la cantidad de luz que absorbe una especie en disolución, y es directamente proporcional al nivel de absorción de luz de la sustancia a una cierta longitud de onda (λ). Se mide en $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ y se puede calcular haciendo uso de la ley de Lambert-Beer, que se presenta a continuación:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (ec. 1)$$

Donde l es la longitud de la celda de medición (en cm) y C es la concentración del analito en la disolución (en M, o mol/L).

- El **rendimiento cuántico** hace referencia a la cantidad de fotones que emite una muestra con respecto al número de fotones que esta absorbe. Se representa comúnmente con la letra griega Φ . Cuanta más facilidad tenga la molécula para emitir fotones en forma de fluorescencia o fosforescencia, más cercano a la unidad será su rendimiento. Esta se suele determinar comparando con sustancias de referencia o patrón cuyo rendimiento cuántico de fluorescencia/fosforescencia es conocido. Queda definida matemáticamente en la siguiente ecuación:

$$\Phi = \frac{Núm_{fotones\ emitidos}}{Núm_{fotones\ absorbidos}} \quad (ec. 2)$$

- En cuanto al **tiempo de vida de fluorescencia/fosforescencia**, es el tiempo necesario para que la concentración de estados excitados singletes o tripletes (o la intensidad de emisión de fluorescencia o fosforescencia, respectivamente) se reduzca a $1/e$ de su valor inicial.
- **Energía de singlete**: energía del nivel vibracional más bajo del primer estado singlete excitado respecto al nivel vibracional más bajo del estado singlete fundamental.

Tras estas descripciones, se denotarán las siguientes relacionadas con la fotoquímica:

- **Desactivación o quenching**: disminución de la intensidad de la emisión de una molécula por la acción de transferencia de energía (choques), reacciones en las que participe la molécula u otros procesos.¹⁰ Este fenómeno es reversible.
- El **fotoblanqueo** o *photobleaching*, por su parte, tiene lugar cuando un fotón daña químicamente una molécula, y esta disminuye irreversiblemente la capacidad de absorber luz a una longitud de onda concreta. Es irreversible, a diferencia del anterior.

4.3. FOTOCATÁLISIS CON LUZ VISIBLE

Como primera definición, según el Glosario de términos utilizados en fotoquímica de la IUPAC (tercera edición), la fotocatalisis es el “*cambio en la velocidad de una reacción química o de su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia -el fotocatalizador- que absorbe la luz y está involucrada en la transformación química de los reactivos*”.¹¹ Si solo se centra la atención en la región del visible, se estará hablando de fotocatalisis con luz visible. El efecto de la luz consigue una transferencia electrónica entre compuestos de manera rápida que en otras condiciones no se produciría, o en cualquier caso sería muy complicado, y además en cantidades pequeñas de reactivos.

Durante los últimos años, se ha buscado la manera de utilizar la energía limpia del sol para activar moléculas, y es así como nació la fotocatalisis redox. Supone un método barato y, lo que es más importante, respetuoso con el medio ambiente.

A continuación, se muestra en la Figura 4.4 el esquema que siguen la mayoría de los mecanismos de las reacciones fotocatalíticas redox:

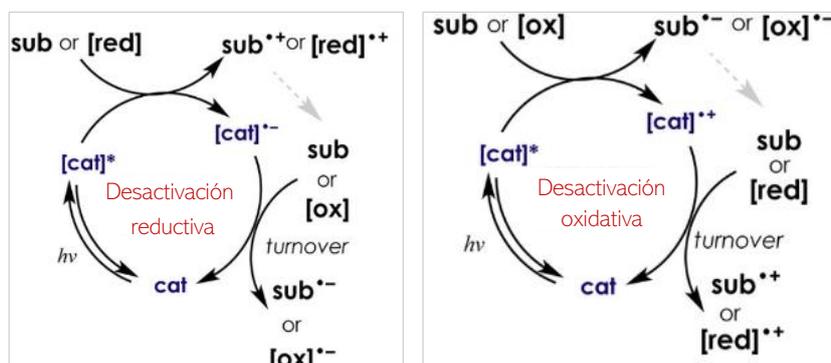


Figura 4.4. Ciclos de oxidación y reducción de fotocatalisis con luz visible

Ambos ciclos se distinguen entre ellos por la dirección primaria de la transferencia del electrón respecto del catalizador cat^* , que se encuentra en estado excitado. Por tanto, si el catalizador cat^* se desactiva cediendo un electrón a un sustrato sub o a un oxidante $[ox]$ del medio, este se reducirá dando lugar a la desactivación oxidativa (derecha de la Figura 4.4.). Si el catalizador cat^* se desactiva en este caso captando un electrón que toma del sustrato sub o de un reductor $[red]$, se oxidará, generándose el ciclo de desactivación reductiva (parte izquierda de la Figura 4.4). La regeneración del catalizador implica la reducción del $[cat]^{+-}$ que había sido oxidado durante el ciclo oxidativo y la oxidación del $[cat]^{+-}$ reducido en el ciclo de reducción.¹²

Los ciclos anteriores están basados en la transferencia electrónica fotoinducida (PET, del inglés *photoinduced electron transfer*) que se produce cuando un electrón excitado se transfiere desde un dador hacia un aceptor. Para ello, primeramente, se debe excitar el electrón desde el estado fundamental hasta otro de mayor energía, generando un hueco en el lugar en que se encontraba antes de ser excitado, y que puede ser ocupado por un dador de electrones. Mientras, el electrón que ahora está excitado y tiene más energía puede ser transferido a un aceptor.

En la Figura 4.5 se muestra el proceso de PET esquematizado, siendo D el dador, A el aceptor y teniendo a la derecha sus respectivas situaciones tras la transferencia (dador reducido y aceptor oxidado).

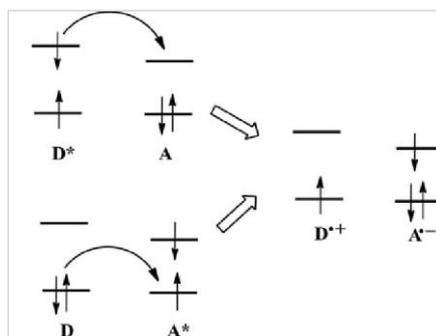


Figura 4.5. Transferencia electrónica fotoinducida (PET)

Cabe destacar que una vez que las moléculas están en su estado excitado, estas poseen buenas propiedades como oxidantes y reductores.

4.4. COLORANTES COMO FOTOCATALIZADORES

Se establece que las sustancias coloreadas son aquellas que absorben longitudes de onda pertenecientes a la región visible del espectro electromagnético. Dependiendo de la franja de longitudes de onda que absorban, presentarán uno u otro color, siendo este el complementario al que corresponda dicha franja (véase Figura 4.6).¹³ Para recibir la notación de colorante, además, debe poder transmitir ese color al medio al cual se aplica.

λ de la luz absorbida (nm)	Zona del espectro visible	Color observado
400-430	Violeta, añil	Amarillo
430-470	Azul	Naranja
470-500	Azul, verde	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-540	Verde, amarillo	Violeta
540-590	Amarillo	Añil
590-610	Naranja	Azul
610-700	Rojo	Verde

Figura 4.6. Relación entre luz absorbida y color observado

Estructuralmente hablando, los sistemas de dobles enlaces conjugados facilitan el acercamiento entre los diversos niveles de energía, lo que hace que las moléculas sean capaces de absorber radiación a mayores longitudes de onda, al ser estas menos energéticas. Esto es lo que ocurre en muchas de las sustancias orgánicas, originando un amplio conjunto de colorantes orgánicos.

El color se debe a la combinación de dos grupos moleculares. El primero de ellos, el **cromóforo**, es el encargado de absorber a ciertas longitudes de onda, y por tanto el que proporciona en sí mismo el color. El segundo, o **auxocromo**, que no tiene por qué estar siempre, confiere otras propiedades a la molécula, como acidez, basicidad o la mayor o menor reactividad. Sin embargo, también interviene de manera secundaria en el color mediante la modificación de parámetros como la intensidad.

En la Figura 4.7 se pueden observar 8 colorantes orgánicos derivados del 1*H*-pirrol-2-carbaldehído (compuesto central recuadrado) que están en auge de investigación, junto con sus vías de obtención a partir de la molécula nombrada:

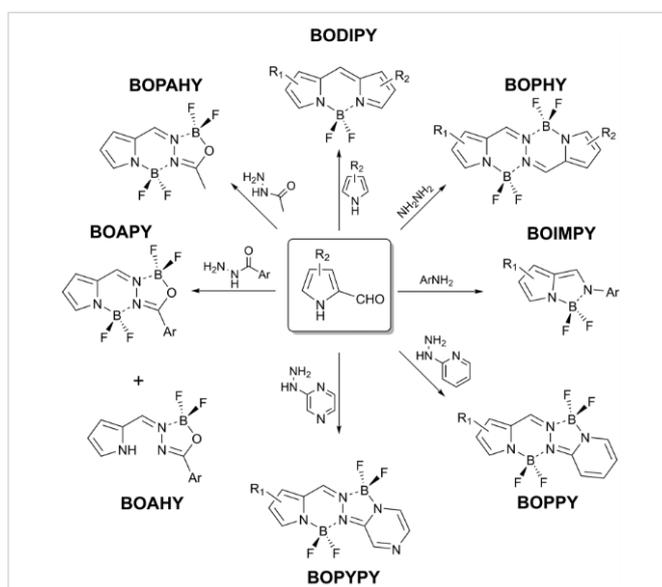


Figura 4.7. Colorantes orgánicos derivados del 1H-pirrol-2-carboxaldehído

De entre todos estos, el presente trabajo se centrará en el BODIPY cuyas características y propiedades se detallarán en la sección correspondiente.

Sin embargo, existen también otros colorantes con propiedades fotocatalíticas, entre los que se encuentran los xantenos,¹⁴ los derivados de acridinio,¹⁵ las flavinas¹⁶ o las antraquinonas.¹⁷

4.5. BODIPYs

Actualmente, se están aplicando los colorantes orgánicos como potentes fotocatalizadores en síntesis orgánica por su excelente compromiso con el medio ambiente. La familia de los BODIPYs (acrónimo de boro-dipirrometenos) es un conjunto de colorantes orgánicos que presentan una serie de características estructurales y ópticas interesantes que los hace óptimos en diversos terrenos. De hecho, han emergido como alternativa más sostenible a otros fotocatalizadores derivados de complejos de metales de transición, aumentando de manera considerable el número de publicaciones sobre estos en los últimos años.

La estructura base fue descubierta en 1968 de manera accidental por parte de Treibs y Kreuzer, mientras estaban llevando a cabo otras reacciones orgánicas.¹⁸ Sin embargo, se empezaron a sintetizar derivados de este, así como a estudiar sus características a partir de la década de 1980.

4.5.1 Estructura química

El esqueleto de cualquier BODIPY está compuesto por una estructura de 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno, la cual se puede ver en la Figura 4.8:

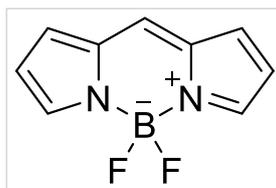


Figura 4.8. Esqueleto general de un BODIPY

Esta base, formada por un núcleo de boro-dipirrina, relativamente fácil de obtener y de forma barata presenta una elevada versatilidad en cuanto a la introducción de diferentes grupos orgánicos que permiten modificar las propiedades fotofísicas y químicas de estos. Además, el sistema de dobles enlaces conjugados permite la deslocalización de la carga a lo largo de la estructura plana, lo que origina una naturaleza fundamentalmente apolar en la que se aprecia resonancia. Esto, junto a su simetría, confiere a la molécula una rigidez y una estabilidad característica. A continuación, se exponen las formas resonantes, así como la numeración según la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) de sus principales átomos:

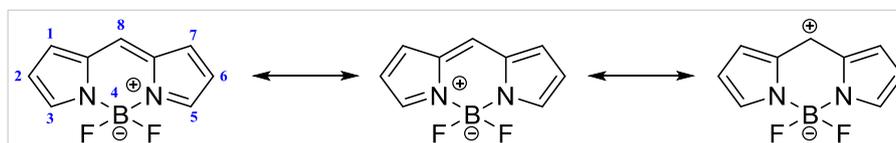


Figura 4.9. Estructuras resonantes del BODIPY y numeración según IUPAC

Algunas de las reacciones más comunes llevadas a cabo sobre el núcleo de boro-dipirrina son: i) la S_EAr (sustitución electrofílica aromática), especialmente favorecida en los carbonos 2 y 6; ii) la S_NAr (sustitución nucleofílica aromática), dada con mayor probabilidad en los carbonos 3 y 5 aunque también posible en los carbonos 1, 7 y 8; iii) la halogenación que supuso en 1990 la primera reacción de post funcionalización del núcleo del BODIPY con la introducción de dos átomos de Br en las posiciones 2 y 6, por parte de Boyer y sus colaboradores.¹⁹ No obstante, también se pueden realizar muchas otras.²⁰

Gracias a su flexibilidad, se diseñan tan variados BODIPYs a partir de su esqueleto básico, buscando aplicaciones concretas como la absorción de luz a determinada longitud de onda. O incluso la colocación estratégica de ciertos grupos que le proporcionan diferentes propiedades ácido o base, todo según la utilidad para la que estén destinados.

Los BODIPYs en los que se centrará este trabajo son asimétricos, lo que quiere decir que a un lado y a otro de la estructura de boro-dipirrina se unirán grupos orgánicos diferentes, como serán halógenos o anillos aromáticos con diferentes sustituyentes. Las estructuras finales concretas que se han sintetizado se detallarán en el apartado 6: “*Procedimiento experimental*”.

4.5.2 Características

En primer lugar, una de las características principales de los BODIPY es que presentan excelentes propiedades fluorescentes en el visible del espectro electromagnético, o bien en zonas cercanas a este como son la ultravioleta o el alto infrarrojo. Esto es debido a la combinación de un alto rendimiento cuántico de fluorescencia y de un elevado coeficiente de absorción molar intensificado en la región visible. Así pues, su tiempo de vida de fluorescencia resulta del orden de nanosegundos. También se caracterizan por tener un desplazamiento de Stokes pequeño, es decir, que no hay mucha diferencia entre la longitud de onda a la que se absorbe la luz y a la que la molécula la emite. Además, esto se puede ajustar con la introducción de grupos orgánicos en ciertas posiciones para absorber o emitir en zonas de



interés, debido a la versatilidad de la molécula, y a su facilidad de modificación. Además, su estructura le proporciona gran fotoestabilidad, es decir, una vez la molécula absorbe la luz no se daña con facilidad.

Otra característica de interés relacionada con la anterior es que no solo presentan estabilidad química y fotoquímica, sino que esta se mantiene tanto en estado sólido como en solución, lo que puede extrapolarse a diversos disolventes que no destruirían el potencial de la molécula, pudiendo así trabajar con un rango mayor de estos.

4.5.3 Principales aplicaciones

Entre los numerosos campos en los que los BODIPY son de utilidad, destacan los siguientes:

- **Medicina:**

Se están utilizando diversos derivados de BODIPY en tratamientos contra el cáncer, que sigue siendo una de las enfermedades más comunes y desafiantes en auge de investigación por el fracaso que suponen ciertas terapias convencionales, con bajos resultados en muchos casos difíciles de tratar. Los boro-dipirrometenos pueden llegar a detectar especies reactivas que forman parte del cuerpo y que pueden provocar cáncer, anticipándose a su desarrollo. Además, se ha demostrado que ciertos derivados con alta selectividad hacia las células cancerosas son capaces de acumularse en estas, activarse con luz y llegar a tener efectos letales para ellas, destruyéndolas, mientras que no lo harían en células sanas.²¹

También, como marcadores fluorescentes para conseguir imágenes de manera relativamente rápida de ciertos tejidos infectados por hongos o microorganismos patógenos, por su alta permeabilidad en células (resulta fácil que entren en ellas). Un ejemplo es la introducción de BODIPYs en tejido pulmonar humano para interceptar infecciones por parte de *Aspergillus fumigatus*.²² un causante de neumonía con una tasa de mortalidad en torno al 40%.

- **Biología:**

Por el alto rendimiento cuántico de estas estructuras, cercano al 80% y en muchos casos superior, la mayor parte de la energía absorbida se emite como fluorescencia, proporcionando mucho brillo. Así, se pueden emplear BODIPYs introduciéndolos en células para ser capaces de identificar moléculas, proteínas o ácidos nucleicos concretos, de manera que por la alta emisión resulta más fácil detectarlos que otros tipos de marcadores orgánicos²¹. Esto también es muy útil para observar procesos celulares, ayudando a la investigación en este campo ya que, al final, funcionan como sondas fluorescentes.

- **Celdas solares:**

Esta aplicación pasa por emplear compuestos orgánicos en la parte activa de una celda fotovoltaica.²³ Para ello se requiere gran absorción en la región del visible, así como afinidad por el semiconductor inorgánico que se coloque y es aquí donde entran los BODIPYs. Debido a que, además de cumplir el primer requisito con creces, resulta fácil incorporarlos sobre dióxido de titanio, uno de los semiconductores inorgánicos más altamente utilizado. Así, se daría lugar a una CSSC (Celda Solar Sensibilizada por Colorantes), en creciente investigación durante los últimos años.

Para llegar a utilizar celdas completamente formadas por estos compuestos orgánicos, se debería llegar a altos rendimientos de transformación de energía solar en energía eléctrica, así como la disminución de la degradación para encontrar la rentabilidad económica a nivel industrial frente a los métodos usados hasta ahora, lo que aún no se ha conseguido al cien por cien, aunque es un comienzo de cambio muy interesante ante las celdas tradicionales.

- **Detección de contaminantes:**

Existen ciertos compuestos como fluoruros, cianuro y sus derivados, que pueden ser emitidos a través de fármacos, venenos o industrias como la metalurgia, el sector del plástico o la minería, y que presentan un problema medioambiental grave a nivel de intoxicaciones y contaminación de agua potable, entre otros. Por tanto, su control y eliminación del medio son vitales para garantizar la seguridad del entorno.

Se han desarrollado ciertos derivados de BODIPYs que funcionan como sensores colorimétricos ante estos compuestos, haciendo posible su fácil detección y teniendo como otra ventaja su bajo coste.²⁴

Con la introducción de enlaces O-Si en el BODIPY se puede conseguir la captación de HF, reteniendo uno de los contaminantes mencionados. Por otra parte, se aprovecha la alta reactividad del ion cianuro (CN⁻) hacia grupos de carbonos electropositivos para poder detectar este ion mediante el cambio de hibridación que produce en el BODIPY con el cual reacciona, pudiendo así interceptar el otro contaminante del que se ha hablado.

- **Fotocatálisis:**

Este resulta un campo muy interesante y se podría decir que el uso de BODIPYs como fotocatalizadores está todavía en su infancia ya que es bastante novedoso. Haciendo una rápida revisión del estado del arte sobre esta aplicación, el uso de fotocatalizadores basados en esta estructura no está muy extendido. Es por este motivo que se ha decidido investigar en este tema y centrar el estudio de este TFG en ello.

No obstante, las aplicaciones mencionadas siguen en creciente desarrollo puesto que el descubrimiento de los BODIPYs es relativamente reciente, como se ha dicho, y más aún sus utilidades concretas. Por tanto, el futuro se enfoca en la mejora de las propiedades de estas moléculas, así como en los aumentos de rendimientos de los procesos involucrados en sus usos.

4.6. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

En este apartado, se detallarán las técnicas instrumentales que se han utilizado durante el procedimiento experimental para la caracterización de productos y subproductos, así como para el seguimiento de las numerosas reacciones puestas en marcha para la síntesis. Se han esquematizado las técnicas utilizadas para lograr una visión panorámica de estas en la siguiente Figura:

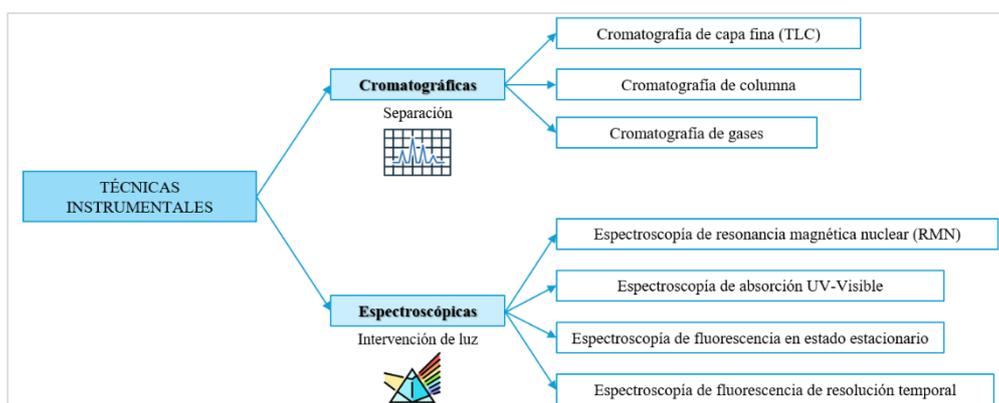


Figura 4.10. Técnicas instrumentales utilizadas en este TFG

4.6.1 Técnicas espectroscópicas

Las técnicas espectroscópicas son aquellas en las que el compuesto a analizar (analito) se somete a procesos de absorción, emisión o luminiscencia.



4.6.1.1 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) sirve para el estudio del átomo a nivel del núcleo. Los principios físicos de esta técnica se basan en que los núcleos atómicos ven desdoblados sus niveles de energía al aplicarles un campo magnético externo. A continuación, un pulso de radiofrecuencia excita los núcleos a un nivel energético superior. Finalmente, la relajación de los núcleos atómicos produce la emisión de ondas de radiofrecuencia (frecuencia de Larmor). Para ello, los átomos deben tener número impar de protones, neutrones o ambos, puesto que estos presentarán un momento angular neto distinto de cero y producirán una señal que se puede amplificar y digitalizar, dando lugar al espectro correspondiente.

Es especialmente útil para la caracterización de compuestos orgánicos. Los átomos sobre los que se ha aplicado esta técnica son ^1H y ^{13}C , aunque se puede realizar sobre otros como ^{19}F y ^{15}N . Como disolvente para el análisis se ha utilizado cloroformo deuterado (CDCl_3).

Concretamente, el equipo de RMN utilizado en este trabajo, el cual se puede ver en la Figura 4.11, se sitúa en la planta baja del Departamento de Química (edificio 5M) y cuenta con un campo magnético de 400 MHz, que proporciona una precisión elevada para la caracterización de los compuestos deseados. Se trata de un espectrómetro de la marca *Bruker*, modelo *Avance III*.



Figura 4.11. Equipo de RMN utilizado; 400 MHz

4.6.1.2 Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible

Consiste en la irradiación de una muestra en disolución con un rango de longitudes de onda pertenecientes a las regiones del ultravioleta y del visible. El espectrofotómetro detecta, de todos los fotones emitidos, los que no son absorbidos por la muestra, sino que la atraviesan, por lo que realmente mide la transmitancia del analito.

Así, se puede medir con exactitud y de manera rápida las bandas de absorción de un compuesto orgánico disuelto con una concentración conocida; determinando la longitud de onda a la que se encuentra el máximo de absorción, parámetro de interés en posteriores experimentos.

Se ha utilizado para conocer las bandas de absorción de los fotocatalizadores sintetizados en un conjunto de disolventes ya que, según la naturaleza y polaridad de estos, las bandas pueden variar ligeramente. La concentración de las disoluciones preparadas es del orden de 10^{-5} M y 10^{-6} M, que se introducen en una cubeta de 1 cm x 1 cm. Las disoluciones elaboradas con cada disolvente deberán tener la misma concentración para poder ser comparadas entre ellas.

El espectrofotómetro utilizado ha sido *Jasco V-630 de doble haz para muestras líquidas* en el rango de 220-800 nm de longitud de onda, y se puede apreciar en la Figura 4.12:



Figura 4.12. Espectrofotómetro utilizado para medir las bandas de absorción

4.6.1.3 Espectroscopía de emisión en estado estacionario

Este tipo de espectroscopía se aplica para conocer, por ejemplo, el rendimiento cuántico de fluorescencia (mencionado en el apartado de parámetros fotofísicos). Se utiliza posteriormente al de absorción, debido a que uno de los modos de funcionamiento consiste en irradiar la muestra a la longitud de onda en la que la molécula presenta el máximo de absorción, y ese valor se obtuvo en el equipo anterior. Así, se excitarán las moléculas decayendo después a cualquier nivel de vibración del estado fundamental, y por tanto emitiendo fotones a diferente longitud de onda, generando un rango de estas que es recogido y procesado por el fluorímetro para dar lugar a un espectro de emisión. Esto se puede hacer excitando a la longitud de onda que se quiera, no necesariamente a la máxima de absorción, aunque solo tendrá sentido hacerlo en un rango en el que se sepa que la molécula absorbe.

El otro modo de funcionamiento permite obtener el espectro de excitación de una molécula, que resulta ser el proceso inverso al anterior. Se excita la molécula a un rango de longitudes de onda (no a una), y solo se recoge la emisión de la molécula a una longitud de onda (no en todo el rango de emisión) que se indica previamente en el Software que controla el equipo.

El fluorímetro con el que se han generado estos espectros es el de la Figura, pertenece a la serie de *Edinburg Instruments*, y dentro de la marca es el *Spectrofluorometer FS5*.

4.6.1.4 Espectroscopía de fluorescencia de tiempo resuelto

Esta técnica permite la obtención del parámetro fotofísico del tiempo de vida de fluorescencia. Para ello, se irradia la muestra disuelta en el disolvente de interés con LEDs que emiten a la longitud de onda de concretamente 407 nm, ya que el LED que se corresponde con el máximo de absorción de los compuestos (532 nm aproximadamente), no se encontraba disponible, y ese era el más cercano. Por



Figura 4.13. Espectrofotómetro utilizado para la medida de fluorescencia en estado estacionario

consiguiente, como en esa frecuencia el compuesto no absorbe tanto, se decide concentrar las disoluciones para obtener un espectro con el menor ruido posible.

Por otra parte, se utilizan un filtro para evitar detectar la luz emitida por la lámpara. En este caso se utiliza un filtro que solo deja pasar las ondas cuya longitud es mayor a 420 nm.

En la siguiente Figura se muestra el equipo utilizado para la medición, modelo *EasyLife X OBBC*:



Figura 4.14. Equipo utilizado para la medida del tiempo de vida de fluorescencia

4.6.2 Técnicas cromatográficas

Forman parte de este grupo aquellas técnicas cuyo fundamento principal es el de separar los componentes de una mezcla, ya sea cualitativamente para obtener información de utilidad, o cuantitativamente, lo que suele utilizarse más comúnmente para cantidades mayores que se quieren conservar.

4.6.2.1 Cromatografía de capa fina (TLC)

La TLC (del inglés, *Thin Layer Chromatography*) es una de las técnicas más utilizadas en química orgánica para el análisis tanto cualitativo como cuantitativo (en menor medida) de compuestos o mezclas de estos, debido principalmente a la facilidad y la rapidez con la que se realiza.

El fundamento de esta técnica es la interacción entre las moléculas del analito con el eluyente y la fase estacionaria, que normalmente es sílice sobre una placa delgada de aluminio (de dimensiones 2 cm x 5 cm en este caso) y depende de la polaridad, siendo más retenidos por la fase estacionaria (que es polar) los compuestos más polares. Dichas interacciones se dan entre los enlaces Si-OH del adsorbente (en caso de que la fase estacionaria sea sílice), y los del eluyente y las moléculas del analito, originando el fenómeno de adsorción mediante enlaces de hidrógeno y otras fuerzas intermoleculares. Dependiendo de lo fuertes que sean estas, el analito ascenderá una distancia mayor o menor, originando diferente R_f (se define como R_f la distancia recorrida en la placa por una sustancia entre la distancia recorrida por frente del eluyente) teniendo en cuenta que, si se tiene una mezcla, cada compuesto con estructura química diferente tendrá un R_f distinto; de ahí la utilidad cualitativa de esta técnica.

Posteriormente, una vez seco el eluyente de la placa, se observa en una lámpara de radiación ultravioleta que emite luz a 254 nm, longitud de onda a la cual la mayoría de los compuestos orgánicos con enlaces conjugados absorbe. La sílice contiene un indicador fluorescente que emite fluorescencia de color verde a esa longitud de onda. Por tanto, al haber compuestos en la placa, estos absorben la luz, evitando que el indicador de la sílice pueda emitir, y viéndose consecuentemente una mancha oscura. También puede



usarse un revelador como el permanganato de potasio (oxidante fuerte) en caso de que bajo lámpara UV no se aprecien los compuestos. Este se reduce a óxido de manganeso al oxidar las moléculas a analizar, y se observa de color amarillo o marrón.

Funcionalmente, se suelen colocar las sustancias con un capilar delgado aproximadamente a 1cm del borde de la placa, donde se dibuja una línea a lápiz para saber de dónde parte el analito y poder calcular posteriormente el Rf. Dicha placa se introduce en una cubeta con un eluyente adecuado, que asciende por capilaridad, recorriendo la capa fina y estableciendo la separación de los compuestos como se ha explicado. Las mezclas de eluyentes más utilizadas en este trabajo son combinaciones de hexano con acetato de etilo, y de hexano con diclorometano, puesto que favorecen la separación adecuada de los compuestos a tratar y son disolventes comunes.

Para el seguimiento de reacciones, cabe destacar que resulta especialmente útil la incorporación de patrones, que son compuestos conocidos y ya caracterizados, junto al crudo de la reacción para poder comparar el Rf de estos con los componentes de la mezcla, y ver así si se tiene productos o si se han agotado los reactivos, en cualquier caso.

4.6.2.2 Cromatografía en columna

Pertenece, junto a la anterior, a las técnicas de cromatografía líquida. El fundamento teórico es el mismo que el anterior, a diferencia de que este tipo de cromatografía se utiliza para la separación cuantitativa de los compuestos.

En este caso, la preparación consiste en una columna de vidrio más o menos grande, a la cual se le introduce una sustancia que retenga el contenido (algodón o esponja junto a una pequeña cantidad de arena), y posteriormente se rellena con sílice empapada en el eluyente, para evitar burbujas de aire que alteren el proceso de separación. También es distinta la forma de colocar la mezcla a separar, que se disuelve en un disolvente adecuado junto con celite, que funciona de adsorbente, y llevando a rotaevaporar esto, constituyendo así lo que se conoce como pastilla sólida, con la posterior introducción a la columna encima de la sílice.

A medida que se añade eluyente, y se abre la llave de la columna, los compuestos descienden por ella hasta llegar abajo y se van recogiendo en tubos de ensayo a los cuales se les realiza la técnica anterior (TLC) para poder analizar la efectividad de la separación. Es muy típico asimismo el uso de “eluyentes en gradiente”, que van de menor a mayor polaridad, según las necesidades de cada mezcla, para favorecerla, y el uso de bombas manuales o eléctricas para acelerar el proceso.

En la Figura 4.15 se puede apreciar la técnica de la cromatografía de columna:



Figura 4.15. Cromatografía de columna

4.6.2.3 Cromatografía de gases

El fundamento es similar al de las dos anteriores. La principal diferencia es que la muestra se volatiliza previamente, por lo que los componentes a separar deben ser lo suficientemente volátiles y térmicamente estables para no descomponerse con el aumento de temperatura.

Dentro del cromatógrafo, que supone un aparato ya complejo, se tiene un horno con la columna cuyo diámetro es del orden de décimas de milímetro, y tiene varias decenas de metros de largo. Un gas portador, que representa lo que sería el eluyente en el resto de las técnicas cromatográficas, transporta los componentes desde el lugar donde se introducen (inyector) hasta el detector, elemento final. El interior de la columna contiene la fase estacionaria donde se producen las interacciones mencionadas con la consiguiente separación. No obstante, aunque la polaridad influya, el factor principal de separación es el punto de ebullición de los compuestos, que tendrán menor tiempo de retención (saldrán antes) cuanto menor sea este.

Se trata de una técnica muy sensible, por lo que la concentración de la muestra es muy pequeña, aunque depende de cada cromatógrafo. Por ello, al utilizar una mínima cantidad, resulta de utilidad, aunque sea destructiva.

Cuando los compuestos llegan al detector por su consecuente tiempo de retención, producen una señal más o menos intensa según su concentración y su factor de respuesta, dando lugar a un cromatograma, que se interpreta con ayuda de un software. Dicho detector es un FID (“Flame Ionization Detector”), que percibe los iones producidos en la combustión de los compuestos orgánicos.

Cabe destacar que, muchas veces, se utiliza esta técnica seguida de una espectrometría de masas, funcionando ambas en conjunto. La espectrometría de masas, a rasgos generales, utiliza un filamento incandescente que ioniza una muestra, de manera que los iones son separados según su masa y carga, llegando a un detector, capaz de cuantificarlos. Así, se sabe la masa de una molécula y de los fragmentos en los que se divide al ser ionizada, o de un conjunto de estas presentes en una muestra que puede haber sido antes separada mediante la cromatografía de gases. Esta combinación es muy interesante cuando se tienen mezclas y se quieren separar para saber el número de sustancias presentes y conocer la masa de cada una de estas.



Se muestra en la siguiente Figura una imagen del cromatógrafo de gases/masas utilizado, modelo *Agilent, 5977C GC/MSD*:



Figura 4.16. Cromatógrafo de gases/masas



5. NORMATIVA

La normativa seguida para la realización de este trabajo ha sido extraída del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). Se citan a continuación los Reales Decretos tenidos en cuenta durante la parte experimental, los cuales están enfocados en el correcto tratado y gestión de residuos y en la seguridad y los riesgos de operar en un laboratorio:

- Real Decreto 1802/2008, del 3 de noviembre, por el que se modifica el Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas, aprobado por el Real Decreto 363/1995, del 10 de marzo, con la finalidad de adaptar sus disposiciones al Reglamento (CE) n.º 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo (Reglamento REACH).
- Real Decreto 1801/2003, del 26 de diciembre, sobre seguridad general de los productos.
- Real Decreto 773/1997, del 30 de mayo, sobre disposiciones mínimas de seguridad y salud relativas a la utilización por los trabajadores de equipos de protección individual.
- Real Decreto 486/1997, del 14 de abril, por el que se establecen las disposiciones mínimas de seguridad y salud en los lugares de trabajo.
- Real Decreto 1215/1997, del 18 de julio, por el que se establecen las disposiciones mínimas de seguridad y salud para la utilización por los trabajadores de los equipos de trabajo.
- Real Decreto 393/2007, del 23 de marzo, por el que se aprueba la norma básica de autoprotección de los centros, establecimientos y dependencias dedicados a actividades que puedan dar origen a situaciones de emergencia.
- Real Decreto 374/2001, del 6 de abril, sobre la protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo.
- Real Decreto 656/2017, del 23 de junio, por el que se aprueba el Reglamento de Almacenamiento de Productos Químicos y sus Instrucciones Técnicas Complementarias MIE APQ 0 a 10.
- Real Decreto 39/1997, del 17 de enero, por el que se aprueba el Reglamento de los Servicios de Prevención.
- Real Decreto 1070/2012, del 13 de Julio, por el que se aprueba el plan estatal de protección civil ante riesgo químico.
- Real Decreto 833/1988, del 20 de julio, por el que se aprueba el Reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos.
- Ordenanza de saneamiento municipal de la ciudad de Valencia.
- Ley 5/2013. Por la que se modifican la Ley 16/2002, Prevención y Control Integrados de la Contaminación y la Ley 22/2011, Residuos y suelos contaminados.
- Real Decreto 606/2003, del 23 de mayo, por el que se modifica el Real Decreto 849/1986, del 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los Títulos preliminares, I, IV, V, VI y VII de la Ley 29/1985, del 2 de agosto, de Aguas.

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En primer lugar, cabe destacar que se han sintetizado tres colorantes fotocatalizadores de tipo BODIPY asimétricos (con distintos sustituyentes a ambos lados), para posteriormente estudiar sus propiedades fotofísicas y fotocatalíticas:

Las estructuras sintetizadas se exponen en la siguiente Figura:

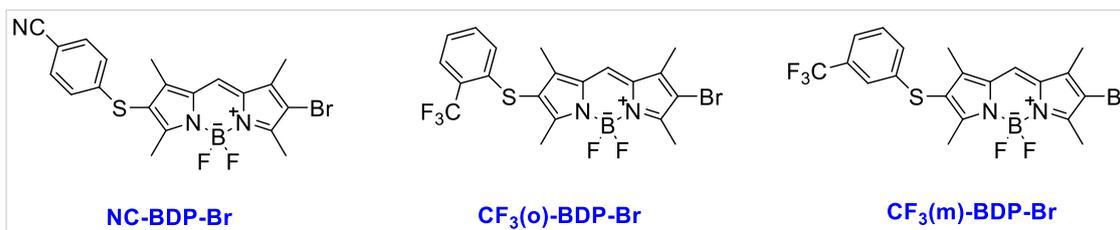


Figura 6.1. BODIPYs sintetizados en este TFG

La principal diferencia entre ellos es el sustituyente del anillo aromático y la posición que ocupa respecto al átomo de azufre que hace de puente entre el anillo y el núcleo del BODIPY, mientras que las similitudes son la presencia de un átomo pesado, de bromo en este caso en la posición 6 y los cuatro metilos de las posiciones 1, 3, 5 y 7. La denominación que se les ha dado responde a su estructura de izquierda a derecha. Por tanto, el **NC-BDP-Br** presenta el átomo de bromo, los cuatro metilos y un tioéter que hace de puente entre el anillo aromático y la parte central (*BDP*); con un sustituyente en *para* respecto al sulfuro formado por un grupo nitrilo. Por otra parte, el **CF₃(o)-BDP-Br** cuenta también con el bromo y los metilos, y con un sustituyente de tipo CF₃ en el anillo aromático en *orto* respecto al sulfuro, en este caso. Para finalizar, el **CF₃(m)-BDP-Br** es muy parecido al anterior, a excepción del CF₃, que se encuentra en *meta* en relación al sulfuro.

6.1. SÍNTESIS DE LOS BODIPY

Para comenzar, se han sintetizado las tres estructuras señaladas en la Figura 6.1 partiendo tanto de reactivos existentes en el mercado como de otros que han sido también obtenidos en laboratorio, y se irán comentando a lo largo de la sección.

6.1.1 Síntesis del NC-BDP-Br

La síntesis de este BODIPY se compone de 4 pasos para los cuales se indica toda la información pertinente a continuación.

PASO 1: en esta primera parte se obtiene el compuesto **1c** (ver Figura 6.2) a partir de los siguientes reactivos:

- 4-Mercaptobenzonitrilo (**1a**)
- 3,5-Dimetil-1*H*-pirrol-2-carbaldehído (**1b**)
- Dimetil sulfóxido (DMSO, CH₃SOCH₃); disolvente
- Yoduro de cobre (I) (CuI); actúa de catalizador

Mediante estos compuestos se lleva a cabo la reacción que se muestra en la Figura 6.2. También se indican en esta las condiciones de operación: temperatura (110 °C), tiempo (20 h) y presencia de argón para crear atmósfera inerte (Ar). Así, se obtiene el primer compuesto intermedio previo a la obtención del BODIPY NC-BDP-Br, nombrado como **1c** para su simplificación:

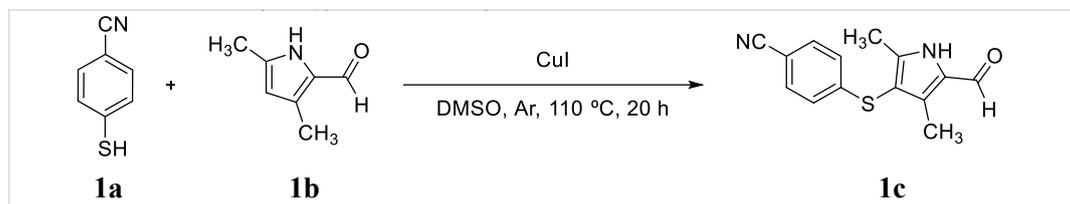


Figura 6.2. Reacción de obtención del primer compuesto intermedio **1c**

Para el desarrollo de la reacción se mezclan en un matraz Schlenk de fondo redondo 2,614 mmol (353,4 mg) del compuesto **1a**; 1,046 mmol (128,8 mg) del compuesto **1b**; 6 mL del disolvente (DMSO) en presencia de 497,9 mg del catalizador (CuI). Se coloca una placa calefactora con un baño de silicona encima, siendo la temperatura regulada por un termopar programado a 110°C, donde se coloca el matraz con un imán en el interior para proporcionar agitación constante que asegure la homogeneización de la mezcla. Además, se adiciona un tubo refrigerante utilizando agua corriente para condensar los líquidos que puedan destilar con el incremento de temperatura.

Después, se realizan tres ciclos de vacío-argón para asegurar que no quede aire dentro del matraz y que se tiene una atmósfera inerte como se requiere para la reacción. Por último, se cubre con papel de aluminio el matraz puesto que el 4-mercaptobenzonitrilo es sensible a la luz y en presencia de esta podría descomponerse, hecho que se debe evitar.

El seguimiento de esta reacción se realiza por TLC, utilizando dos patrones para cada uno de los reactivos (**1a** y **1b**), y poniendo estos junto a un toque con el crudo de la reacción para comprobar si se han agotado los reactivos, lo que indicaría que la reacción ha finalizado. Pasadas las 20 h desde la puesta en marcha de la reacción, se tiene el compuesto **1c** disuelto en DMSO, entre otros subproductos que no resultan de interés.

Para separarlo, se realiza una extracción con agua destilada (que arrastra lo no orgánico y el DMSO) filtrando a vacío en un Kitasato, resultando un residuo de color negro. Posteriormente, mediante un filtro de pliegues se lleva a cabo el segundo filtrado, que consiste en la adición de acetona (CH₃COCH₃) para disolver el producto de interés y el resto orgánico, quedando retenido el catalizador, que tiene estado sólido y por tanto no pasa el filtro. Cabe destacar que no se ha realizado una extracción clásica en embudo de decantación por la facilidad de emulsión de la mezcla entre el agua y el DMSO, lo que dificultaría la separación. Se añade sulfato de magnesio (MgSO₄) para eliminar las trazas de agua que hayan podido quedar, y se realiza un tercer filtrado también en filtro de pliegues para eliminarlo. Se lleva al rotavapor la disolución orgánica formada con la acetona para evaporar esta y se deja secar a vacío durante una noche.

Las TLC realizadas al finalizar la reacción indican que hay más de un producto, por lo que se debe aislar el **1c**, lo que se hace mediante cromatografía de columna. Como disolvente, para garantizar la separación de los compuestos, se emplea un gradiente creciente de polaridad desde hexano puro, menos polar, hasta una mezcla 6/4 de hexano (Hex)/acetato de etilo (AcOEt), mucho más polar. Se guardan las fracciones que contienen productos (análisis por TLC), a las cuales se les realiza un espectro de resonancia magnética nuclear para asegurarse de que se ha obtenido el producto **1c** purificado.

Finalmente, se obtiene el compuesto **1c** (4-((5-formil-2,4-dimetil-1*H*-pirrol-3-il)tio)benzonitrilo) con un rendimiento del 33 %.

PASO 2: consiste en una reacción en la que interviene como reactivo el producto anteriormente aislado, **1c**, además de otros existentes en el mercado. Se presentan a continuación los reactivos:

- 4-((5-Formil-2,4-dimetil-1*H*-pirrol-3-il)tio)benzonitrilo (**1c**)
- 2,4-Dimetil-1*H*-pirrol (**1d**), Sigma Aldrich
- Ácido bromhídrico (HBr)
- Metanol (MeOH)

En la Figura 6.3 se muestra la correspondiente reacción junto con las condiciones de operación. En este caso se ha reducido el tiempo de reacción a 2 h, se realiza a temperatura ambiente (t.a.) y no es necesario una atmósfera inerte. La reacción da lugar al segundo compuesto intermedio para la formación del BODIPY, el cual se ha nombrado como **1e**.

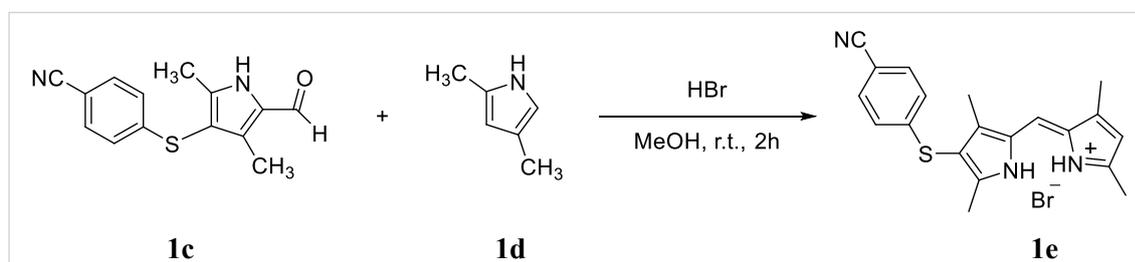


Figura 6.3. Reacción de obtención del segundo compuesto intermedio **1e**

Para la puesta en marcha, se han disuelto 0,3425 mmol del compuesto obtenido en el paso 1 (**1c**), que son 87,8 mg, junto a los mismos moles del **1d**, que suponen 35,3 μ L (compuesto en estado líquido a temperatura ambiente), en 5 mL de metanol a los que se le han adicionado 500 μ L de ácido bromhídrico. Todo ello colocado en un vial que hará de reactor con imán en el interior sobre placa agitadora, para proporcionar la agitación constante durante las dos horas.

Transcurrido ese tiempo, se realiza un filtrado con metanol frío sobre Kitasato a vacío. Las aguas madres (compuestos restantes disueltos en metanol) son de color negro, por lo que puede quedar algo de reactivo o haberse formado algún subproducto. Mientras, el producto **1e**, retenido en el filtro, presenta un color naranja vivo. Se deja varios minutos a vacío para secarlo completamente. En este caso no se realiza separación por cromatografía de columna puesto que el único compuesto restante en el filtro es el de interés.

Para conseguir extraer el producto del filtro se rasca con una espátula directamente de este, y se guarda en un vial para hacer la posterior caracterización, que se confirma por RMN, como se verá posteriormente. El rendimiento de obtención de **1e** es de un 67 %.

PASO 3: en esta fase, se obtendrá ya la propia estructura central del BODIPY, a falta de bromar, que se verá en el siguiente paso. Los reactivos de esta tercera reacción, entre los que se encuentra el segundo compuesto intermedio **1e**, son:

- (Z)-2-((4-((4-Cianofenil)tio)-3,5-dimetil-1*H*-pirrol-2-il)metileno)-3,5-dimetil-2*H*-pirrol-1-ium bromuro (**1e**)
- Dietil eterato de trifluoruro de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)

- Trietilamina (Et₃N)
- Diclorometano (DCM)

La Figura 6.4 contiene la información relativa a la reacción para obtener el último compuesto intermedio, denominado como **1f**. La duración es de 3 h, a temperatura ambiente (t.a.) en condiciones aeróbicas.

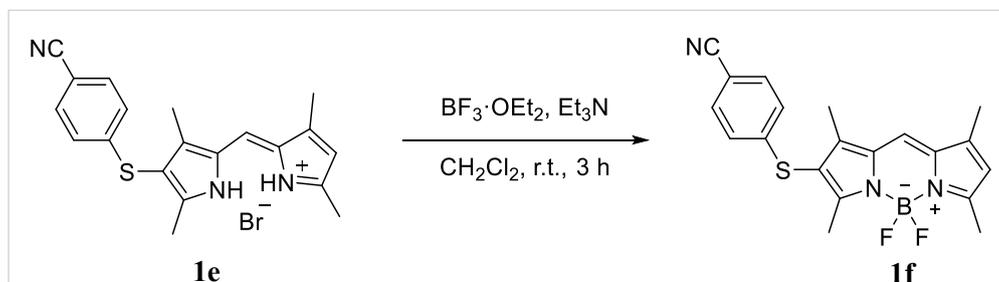


Figura 6.4. Reacción de obtención del tercer compuesto intermedio **1f**

En 5 mL de DCM se disuelven 84,7 mg del intermedio **1e**, junto a 252,3 μ L de BF₃·OEt₂ (que proporciona el boro difluorado) y 283,3 μ L de Et₃N. Se coloca también un imán y se pone en agitación constante. Puesto que el **1e** es un compuesto con color, absorbe luz, y por tanto se cubre el reactor con papel de aluminio para evitar que el contacto con la luz genera una posible descomposición del **1e**.

Pasado el tiempo de reacción, como siempre previamente habiendo comprobado por TLC que los reactivos se han agotado, se realiza una extracción clásica en embudo de decantación. Primero, se añade al crudo una porción de disolución acuosa saturada de NH₄Cl (cloruro de amonio), ácido débil que facilita la solubilidad de la trietilamina en la fase acuosa; después, se lava con agua varias veces para eliminar el cloruro de amonio restante hasta que se tenga un pH = 7, lo que indica que ya no quedan restos de esta sal; por último, se lava con salmuera para retirar los restos de agua que hayan podido quedar y se recoge la fase orgánica, que contendrá el producto **1f**. Como en otras ocasiones, se secan las trazas de agua con sulfato de magnesio y se utiliza un filtro de pliegues para retirar este sólido, se rotaevapora y se deja secar a vacío.

Por TLC se observa más de un compuesto, por lo que se realiza una cromatografía de columna utilizando una pipeta Pasteur debido a la poca cantidad de producto existente (que funciona de columna pequeña), utilizando una mezcla 5/5 hex/DCM ya que este eluyente separa correctamente los productos.

Tras la separación y caracterización del tercer intermedio, se tiene un rendimiento del 12 % con respecto al **1f**.

PASO 4: formación del **NC-BDP-Br**. Reacciona el intermedio **1f**, y se broma para la obtención del BODIPY. Los reactivos son los siguientes:

- 4-((5,5-Difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-5 λ^4 ,6 λ^4 -dipirrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborin-2-il)tio)benzonitrilo (**1f**)
- N-Bromosuccinimida (NBS)
- Diclorometano (DCM)

La reacción y sus condiciones se muestran en la Figura 6.5:

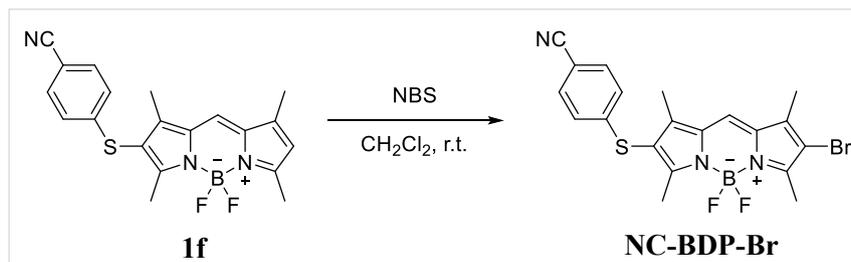


Figura 6.5. Reacción de obtención del NC-BDP-Br

Se mezclan en un matraz de fondo redondo 8,6 mg del compuesto **1f**, y 4,8 mg de NBS (aportará el bromo), junto con 100 mL de diclorometano y un imán para proporcionar la agitación. La reacción se favorece con luz, aportada por un flexo de luz blanca, y a temperatura ambiente o con el simple calor que aporta la lámpara.

Ocurre una rápida reacción radicalaria en la posición 6 del núcleo del BODIPY, dando lugar finalmente al **NC-BDP-Br**, producto final de esta parte de la síntesis. Se realiza una extracción en embudo de decantación realizando lavados con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (tiosulfato de sodio que elimina los restos de halógenos, en este caso bromo), NaHCO_3 (bicarbonato de sodio, base débil para desprotonar la succinimida formada como producto secundario y llevarla a la fase acuosa), agua y salmuera. Al igual que en el resto de los pasos, se seca con sulfato de magnesio, se lleva a rotavapor y se termina de secar a vacío. Por último, para la purificación se lleva a cabo una cromatografía de columna utilizando hexano/DCM 7/3 como eluyente, donde se aísla el BODIPY y queda preparado para su caracterización, presentando un color rosa/naranja fluorescente.

La cantidad de fotocatalizador **NC-BDP-Br** obtenido es igual a 10,4 mg, lo que supone un 38 % de rendimiento obtenido en la cuarta reacción. El producto se guarda en nevera cubierto con papel de aluminio para evitar el contacto con la luz. En la siguiente Figura se muestra una imagen del BODIPY disuelto en DCM, el cual presenta un tono rosa fluorescente:

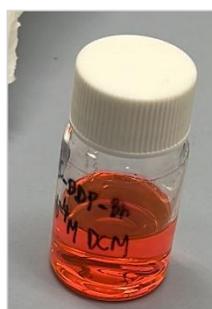


Figura 6.6. Fotocatalizador NC-BDP-Br disuelto en DCM

6.1.2 Síntesis del $\text{CF}_3(\text{o})$ -BDP-Br

Los pasos en los que se divide la síntesis son los mismos que en el caso anterior, a diferencia de que como el anillo aromático sustituyente del BODIPY es distinto, consecuentemente los compuestos intermedios también lo son. Cabe destacar que algunas metodologías como las extracciones o las columnas, que han sido efectuadas exactamente de la misma manera que en la síntesis del **NC-BDP-Br**, no se detallarán tanto para no resultar esta parte tan repetitiva, sino que se aludirá directamente a ellas.

Se explican a continuación las partes en las que se ha desarrollado la síntesis:

PASO 1: obtención del complejo intermedio **2c**. Se muestran los reactivos comerciales utilizados, destacando que algunos de ellos ya se han utilizado anteriormente y se denotarán de la misma manera:

- 3,5-Dimetil-1*H*-pirrol-2-carbaldehído (**1b**)
- 2-(Trifluorometil)bencenotiol (**2a**)
- Dimetil sulfóxido (DMSO); disolvente
- Yoduro de cobre (I) (CuI); actúa de catalizador

Se indica la reacción y sus condiciones en la siguiente Figura:

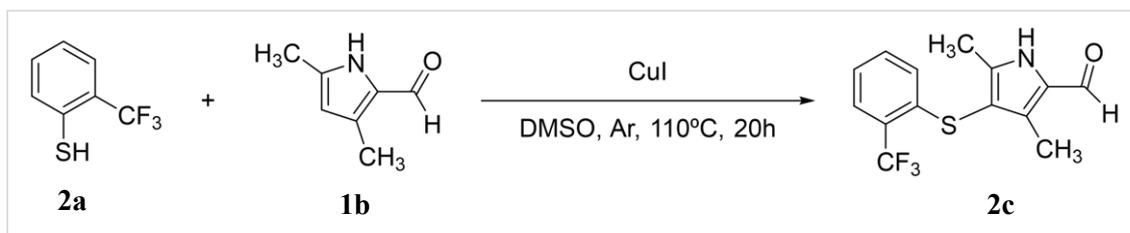


Figura 6.7. Reacción de obtención del complejo intermedio **2c**

Como primera prueba, se utiliza la misma cantidad de equivalentes (uno en este caso) para los reactivos **2a** y **1b**, y 1,5 veces de catalizador. Esto supone la mezcla de 300 mg de pirrol (**1b**) junto a 434,7 mg del tiol (**2a**); se disuelven en 18 mL de DMSO y se adicionan 697 mg del catalizador (CuI). La reacción se lleva a cabo en matraz Schlenk de fondo redondo con agitación constante y placa calefactora para proporcionar la temperatura necesaria. Para evitar posibles oxidaciones de los reactivos si estuviesen en contacto con el oxígeno del aire, se realiza bajo atmósfera inerte, generada con argón.

Se sigue la reacción por cromatografía de capa fina. Pasadas unas 24 h se observan varios productos, no uno solo como debería haber ocurrido en el mejor de los casos (el **2c**), por lo que se decide optar por la técnica conjunta de GC/MS (cromatografía de gases seguida de espectrometría de masas) sobre el crudo de reacción, para separar todos los productos obtenidos y cuantificar su masa. Se observan dos picos predominantes con masa distinta al compuesto deseado **2c**, y dos de igual masa, por lo que se intuye que uno de ellos será el producto, obtenido de manera minoritaria.

Los dos subproductos de distinta masa al **2c**, confirmados posteriormente por RMN, son:

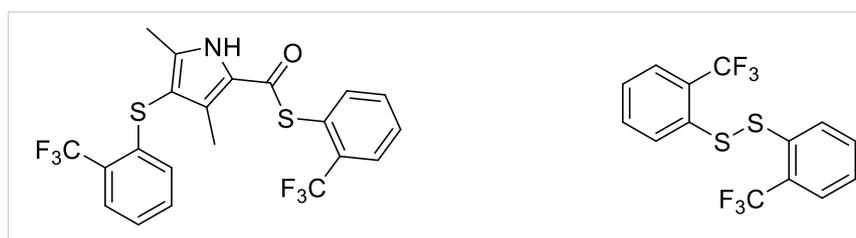


Figura 6.8. Subproductos de la primera reacción de la síntesis del CF₃(o)-BDP-Br con masa distinta al **2c**

Para separar el producto **2c**, se realiza una columna con eluyente en gradiente desde hexano puro hasta hex/AcOEt 7/3. En la siguiente Figura se puede observar una imagen del montaje correspondiente a la primera columna, donde se aprecia detrás de esta la bomba de mano para aportarle presión:



Figura 6.9. Columna para la separación del compuesto **2c**

Por RMN, se observa que no se ha obtenido puro, sino mezclado junto a otro subproducto en una de las fracciones, por lo que se descarta la otra y se procede a repetir la columna en este caso con una mezcla 95/5 de DCM/AcOEt (diclorometano – acetato de etilo). Con este nuevo eluyente se consiguen separar dos nuevas fracciones, observando primero una de color marrón y después otra roja, las cuales se preparan para su posterior caracterización por RMN, y poder finalmente obtener el producto **2c**, que se correspondía con la segunda fracción. En la siguiente Figura se pueden apreciar dos viales con sendos productos de las fracciones secos, para ser pesados y cuantificados:



Figura 6.10. Compuestos secos separados en la segunda columna de purificación del **2c**

De los 730 mg que debían obtenerse del **2c**, se han conseguido 32,1 mg, lo que supone un rendimiento para este paso de algo más del 4 %, relativamente poco. De estos, se separan 5 mg para poder realizar una RMN de ^{13}C , que complementa a la de ^1H .

PASO 2: se obtendrá en esta etapa el segundo compuesto intermedio, nombrado como **2e** para su simplificación. Se presentan a continuación los reactivos:

- 1,3-Dimetil-4-((2-(trifluorometil)fenil)tio)-1*H*-pirrol-2-carbaldehído (**2c**)
- 2,4-Dimetil-1*H*-pirrol (**1d**), Sigma Aldrich
- Ácido bromhídrico (HBr)
- Metanol (MeOH)

La reacción correspondiente que se lleva a cabo es:

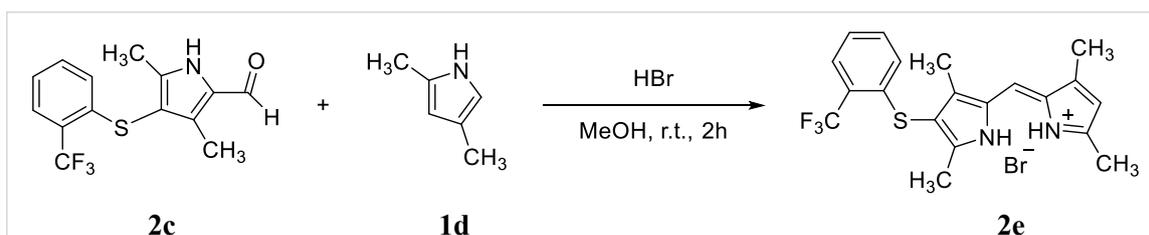


Figura 6.11. Reacción de obtención del segundo compuesto intermedio 2e

Se produce en condiciones similares a la del PASO 2 de la síntesis del primer BODIPY, siendo la única diferencia las cantidades utilizadas de cada reactivo. En este caso se emplean los 27 mg restantes del producto intermedio **2c**; 8,6 mg del **1d**, que suponen los mismos equivalentes que del **2c**; 100 μ L de HBr; por último, 1 mL de MeOH, que se utiliza para lavar el vial en el que se encontraba el compuesto **2c** (véase Figura 28, el vial de la derecha), y evitar así la pérdida de este reactivo.

Se siguen los mismos pasos que en la reacción mencionada (PASO 2 de obtención del **NC-BDP-Br**), para obtener el producto **2e** con un rendimiento del 44 %, significativamente mayor que en la anterior etapa. El producto también es naranja y se confirma que la estructura es la correcta por RMN. Se guarda en nevera cubierto con papel de aluminio para evitar la absorción de luz al ser coloreado, ya que será el reactivo principal de la siguiente reacción.

PASO 3: se sintetizará el último compuesto intermedio, que contiene el BODIPY casi completo, a falta de bromar. Se ha nombrado como **2f**, siguiendo con la nomenclatura utilizada hasta ahora. Se hace uso de los siguientes reactivos para su formación:

- (Z)-2-((3,5-Dimetil-4-((2-(trifluorometil)fenil)tio)-1H-pirrol-2-il)metileno)-3,5-dimetil-2H-pirrol-1-ium bromuro (**2e**)
- Dietil eterato de trifluoruro de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)
- Trietilamina (Et_3N)
- Diclorometano (DCM)

La reacción de síntesis del producto **2f**, junto a sus condiciones, es:

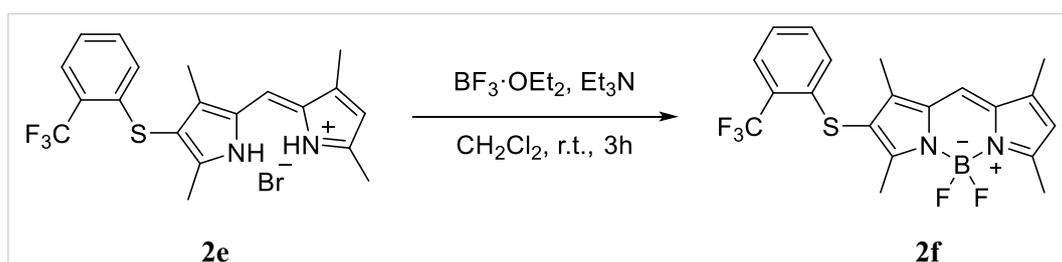


Figura 6.12. Reacción de obtención del tercer compuesto intermedio 2f

Para ella, se utilizan 10 equivalentes tanto de Et_3N como de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, frente a 1 equivalente del **2e**, para asegurar que se encuentren en exceso y obtener así el compuesto **2f** con el mayor rendimiento posible, ya que la cantidad obtenida del **2e** es pequeña. Así pues, se emplean los 13,1 mg conseguidos de **2e** en el paso anterior, 35,4 μ L de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 39,6 μ L de Et_3N y 2 mL de DCM, que se ponen a reaccionar durante 3h, tal y como se indica en la Figura 6.12.

Se realiza una extracción en embudo de decantación para obtener los compuestos formados, ya que no solo se ha obtenido el **2f**, a pesar de las proporciones de reactivos utilizadas. Por TLC se averigua que el eluyente que separa a estos es hexano/DCM 5/5, por lo que la columna posteriormente realizada se hace con el mismo eluyente. Es así como se aísla el intermedio **2f**, que se obtiene con un rendimiento del 11 %.

Se pesa un vial vacío, posteriormente se adiciona el **2f** seco, y se vuelve a pesar. Se obtiene por diferencia un total de 1,4 mg del BODIPY sin bromar (compuesto **2f**).

Debido a la poca cantidad obtenida por los rendimientos tan bajos en los pasos anteriores, se decide dejar sin bromar esa cantidad, e intentar fabricar más de este desde el principio. Esto se debe a que, aunque en el paso que falta se obtuviera un rendimiento del 100 %, la cantidad no sería suficiente para realizar los análisis fotofísicos del **CF3(o)-BDP-Br**.

6.1.2.1 Optimización de la síntesis del **CF3(o)-BDP-Br**

Como se ha comentado, los ínfimos rendimientos de las reacciones de síntesis de este BODIPY provocan que se obtenga una cantidad muy inferior a la que se desea tanto para caracterizar el fotocatalizador como para realizar los experimentos restantes. Por ello, se proponen algunas ideas para intentar mejorar el proceso de síntesis.

- Protección del aldehído del compuesto **1b**:

Puesto que en el PASO 1 se obtienen numerosas estructuras formadas sobre el aldehído, se decide protegerlo siguiendo la reacción que se presenta a continuación:

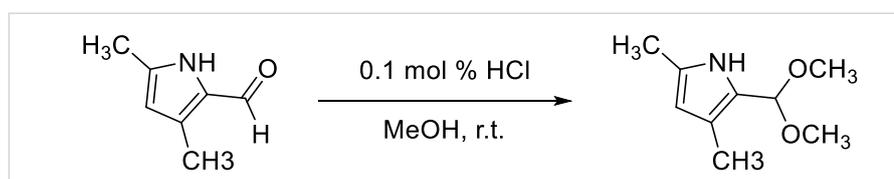


Figura 6.13. Reacción de protección del aldehído del compuesto **1b** con metanol con HCl como ácido

Aunque por capa fina parece que se obtiene un producto distinto al reactivo de partida a la hora y media de la puesta en marcha, se decide confirmar por RMN, donde se ve que realmente el compuesto que se tiene es el **1b**. Por tanto, **la protección con metanol no funciona**.

Otra opción encontrada en la bibliografía²⁵ es utilizar ácido p-toluenosulfónico en lugar de ácido clorhídrico como en la anterior reacción, y etilenglicol. Con esto, se hace reaccionar según se indica en la siguiente Figura:

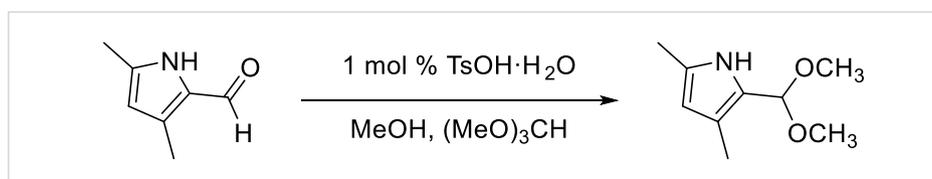


Figura 6.14. Reacción de protección del aldehído del compuesto **1b** con metanol con ácido p-Toluenosulfónico

El montaje utilizado es un Dean-Stark, que utiliza una columna de destilación fraccionada y un tubo de recogida del agua, que en principio debería destilar, ya que se ha calentado a 125 °C (temperatura suficiente para evaporar el agua, pero no el etilenglicol). Dicho montaje se puede ver en la siguiente Figura:

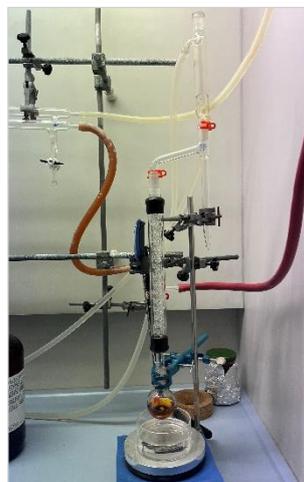


Figura 6.15. Montaje Dean-Stark

Nada más poner en marcha la reacción se forman dos fases. La más densa, de color rojo; la menos densa, de color amarillo. A los 15 minutos, se observa un cambio del color rojo a morado/rosado y del color amarillo a verde oscuro, que se debe al efecto de la temperatura. Tras el paso de aproximadamente 20 horas, se realiza una extracción como las anteriores ya comentadas, con disolución de NaHCO_3 saturada, agua y salmuera. Posteriormente, se tratan de separar los compuestos hallados en la fase orgánica por cromatografía de columna utilizando como eluyente hexano/ AcOEt 8/2. Principalmente, se obtiene un compuesto predominante de color verde que puede deberse a la descomposición de alguno de los productos por efecto de la sílice. No obstante, por RMN se sigue apreciando el protón del aldehído, por lo que **se concluye que la reacción no ha funcionado**. El motivo principal es la destilación del etilenglicol en lugar del agua, que causa que este no llegue a reaccionar con el pirrol, como cabría esperar.

Con la mencionada columna cromatográfica se recupera aproximadamente el 30 % del pirrol de partida, que se reciclará como reactivo en la siguiente reacción.

En un segundo intento, se replica la reacción anterior, pero con más cantidad de reactivos, y calentando a mayor temperatura, para intentar destilar esta vez el agua. Suceden los mismos cambios físicos que antes, y se decide realizar un GC/MS para tratar de averiguar qué productos se tienen en el matraz. Principalmente es pirrol (el reactivo) por lo que, de nuevo, **no se consigue la protección**.

El último intento que se hace con respecto a la protección utiliza las mismas cantidades que la segunda vez, pero en este caso no se calienta tanto, para ver si el problema es que, al calentar, se descompone alguno de los reactivos y por ello no es efectiva la reacción. Por capa fina, transcurridas 20 horas, se compara el crudo de reacción con el pirrol como patrón, y se ve que es lo que contiene el reactor, luego **tampoco ha reaccionado**.

- Bromación de la posición 4 del compuesto **1b**:

Con esto se quiere lograr el hecho de facilitar la introducción del 2-(trifluorometil)benzenotiol (compuesto **2a**) en la posición 4 del pirrol (compuesto **1b**), que es el carbono que tiene libre en el anillo. La reacción para ello procede de bibliografía²⁶ y se expone en la siguiente Figura:

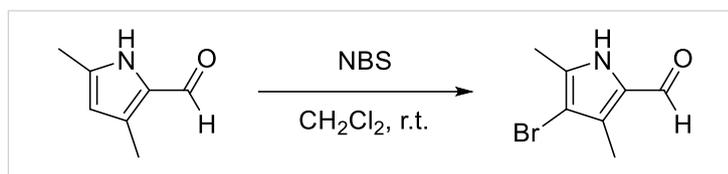


Figura 6.16. Reacción de bromación del pirrol mediante el empleo de NBS

Como se indica en la Figura 6.16, se produce a temperatura ambiente, utilizando diclorometano como disolvente. El NBS, también conocido como N-Bromosuccinimida, es el portador del bromo.

Se hace uso de un flexo común de luz blanca para aportar la luz necesaria que inicie la reacción. A los pocos minutos, se observa un cambio de color, que puede ser indicativo del fin de la reacción.

Para comprobarlo, se hace una TLC con eluyente hexano/AcOEt 7/3, que permite diferenciar un nuevo producto del pirrol (reactivo de partida). Se extrae en embudo de decantación como en el resto de los casos, con la diferencia de que primero se utiliza una disolución acuosa de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) para eliminar los restos de halógenos, en este caso bromo.

Se realiza una RMN para confirmar que ha desaparecido el protón de la posición 4, y efectivamente se confirma que esta reacción **funciona, obteniendo un rendimiento del 84 %**.

- PASO 1 del $\text{CF}_3(\text{o})\text{-BDP-Br}$ utilizando el pirrol bromado:

Se prueba si efectivamente, este nuevo reactivo funciona mejor que el pirrol sin bromo. Se repite el PASO 1, por tanto. La reacción correspondiente, se presenta a continuación:

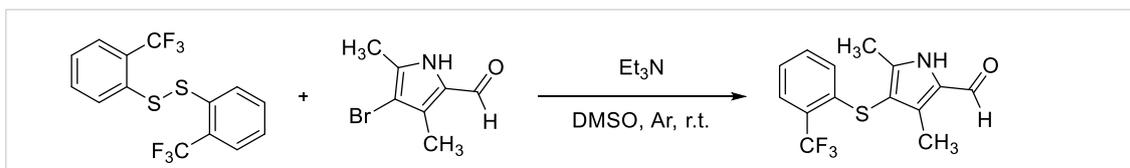


Figura 6.17. PASO 1 de síntesis de $\text{CF}_3(\text{o})\text{-BDP-Br}$ con el nuevo reactivo

El dímero se obtuvo como subproducto cuando se intentó volver a sintetizar desde cero este BODIPY. Además, el reactivo con el monómero estaba agotado, por lo que se aprovecha el dímero, ya que se tenía purificado. A las dos horas y media, se comprueba por TLC si hay productos. Sí los hay, pero también bastantes reactivos, así que se deja hasta el día siguiente. Entonces, se realiza un GC/MS, donde se comprueba que el producto se ha obtenido en una proporción tan pequeña que ni siquiera merece la pena purificarlo. El principal problema se cree que es la dimerización del tiofenol.

6.1.3 Síntesis del CF₃(m)-BDP-Br

Las etapas para esta síntesis son las mismas que para los otros dos BODIPYs. También se han encontrado dificultades, como se verá. No obstante, se comentarán las reacciones puestas en marcha, ya que forman parte del procedimiento experimental.

PASO 1: obtención del primer compuesto intermedio **3c**. Es similar al anterior, pero con el grupo CF₃ del anillo en meta. Reactivos:

- 3,5-Dimetil-1*H*-pirrol-2-carbaldehído (**1b**)
- 3-(Trifluorometil)benzenotiol (**3a**)
- Dimetil sulfóxido (DMSO); disolvente
- Yoduro de cobre (I) (CuI); actúa de catalizador

La reacción con dichos reactivos es la que se presenta a continuación:

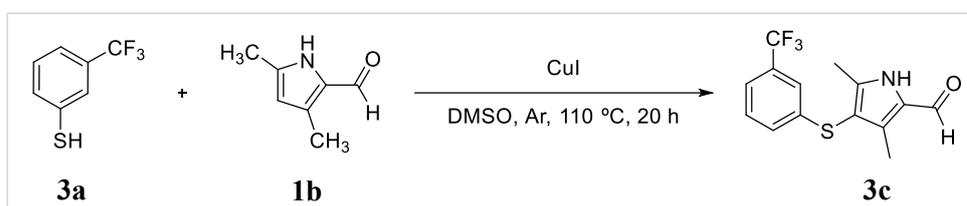


Figura 6.18. Reacción PASO 1 de la síntesis del CF₃(m)-BDP-Br

Se utilizan 300 mg del pirrol (**1b**); además, 1085 mg del **3a**, puesto en exceso 2,5 veces; del catalizador, se pesan 1160 mg; por último, 18 mL de DMSO. El montaje es similar a los anteriores, en matraz Schlenk para poder proporcionar la atmósfera inerte.

Tras las 20 horas, se realiza una extracción, de la misma forma que con el NC-BDP-Br. Posteriormente, se separa del resto de productos por columna, en la cual se utiliza como eluyente hexano/AcOEt 9/1. Lo que se cree que es el producto, puesto que no coincide ni con el patrón del pirrol ni con el de tiol, sale mezclado en una de las fracciones junto con estos dos. Por tanto, se vuelve a realizar otra columna, esta vez con la misma mezcla de eluyente, pero a proporción 50/1 de hexano/AcOEt, que es mucho menos polar y facilita la separación. Tras secar el disolvente, y hacer una RMN, se ve que el producto no es el **3c**, sino el que se muestra a continuación:

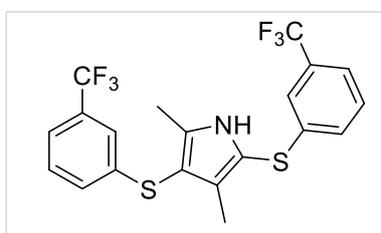


Figura 6.19. Producto obtenido del PASO 1 de la síntesis del CF₃(m)-BDP-Br

Por tanto, además de que el rendimiento de obtención de este producto es del 7 %, que es bajo, no es el deseado.

Se decide repetir el primer paso de la síntesis a otra proporción de reactivos, para intentar la obtención del compuesto **3c**. De nuevo, 300 mg de pirrol, pero esta vez con 434,7 mg de tiol, para poner los mismos equivalentes de ambos. Después, de nuevo los 1160 mg de CuI y los 18 mL de DMSO. Tras la extracción y purificación, la cantidad de **3c** es insignificante. Mayoritariamente se obtiene el dímero del tiofenol, al igual que ocurría con el -orto. Como este compuesto se nombrará un número considerable de veces, para su mejor visualización se expone en la siguiente Figura:

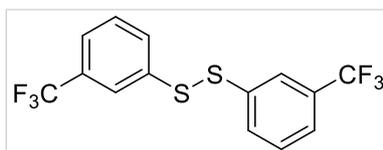


Figura 6.20. Dímero de tiofenol con CF₃ en posición meta

6.1.3.1 Optimización de la síntesis del CF₃(m)-BDP-Br

Básicamente, se sigue la misma línea que para el BODIPY anterior. La primera propuesta de mejora es:

- PASO 1 del CF₃(m)-BDP-Br utilizando el pirrol bromado con trietilamina y sin calentar:

Como se obtuvo el pirrol con la posición 4 bromada anteriormente en cantidad suficiente, y además la reacción era rápida y con alto rendimiento (superior al 80 %), se prueba a llevar a cabo el primer paso de la siguiente forma:

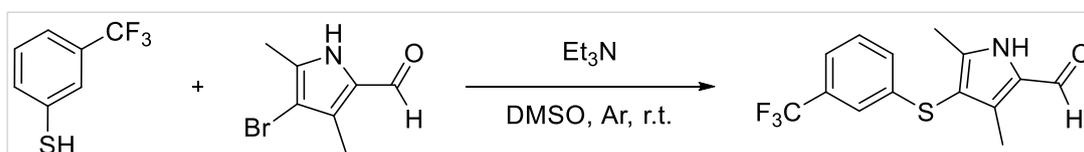


Figura 6.21. Reacción PASO 1 del CF₃(m)-BDP-Br con el pirrol bromado

Cada cierto tiempo, se van haciendo TLC. Al ver que apenas se consumen los reactivos, se añade 1,1 equivalente de sosa (NaOH), base más agresiva cuyo objetivo es facilitar el intercambio del bromo de la posición 4 por el tiol en forma de sulfuro. Al ver que no ocurre nada, se decide incorporar el mismo catalizador que se utilizaba en el PASO 1 con el reactivo original: yoduro de cobre, del cual se añade en cantidad 10 % molar y se pone a calentar el montaje. Sin embargo, como la cantidad de reactivos restantes es considerable tras otro cierto tiempo, se deja hasta el día siguiente.

Pasadas 21 horas, se hace un GC/MS al crudo, donde se ve que no hay nada de producto **3c** y que el tiofenol ha vuelto a dimerizar. Lo que puede ser más susceptible de estar ocurriendo es que dimerice al mínimo efecto de la temperatura, es decir, en cuanto se saca de la nevera el reactivo **3a**. Se trabaja otra alternativa, que se explica a continuación.

- Ruptura homolítica del dímero de tiofenol mediante irradiación con luz blanca:

La reacción correspondiente, procedente de bibliografía²⁷, se muestra en la siguiente Figura:

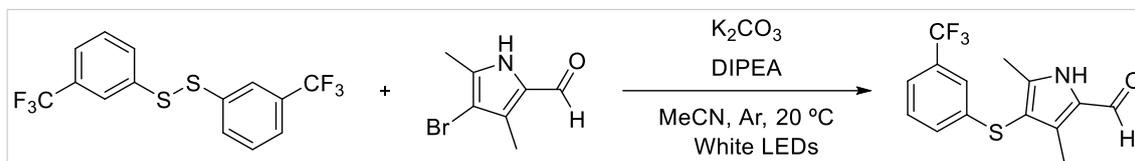


Figura 6.22. Segunda alternativa al PASO 1 del CF3(m)-BDP-Br

En teoría, esta reacción debería suceder entre 2 horas y 2 horas y media y, a pesar de que se aprecia un leve cambio de color desde rojo a anaranjado, por TLC, comparando con los reactivos, se ve que no se ha obtenido nada diferente a estos. A las 24 horas, por la técnica GC/MS, se puede ver que hay seis compuestos diferentes, pero ninguno de ellos con la masa correspondiente al **3c** (que son 299 g/mol). Por tanto, **se rechaza esta opción**, ya que no reacciona a lo que se desea.

- Planteamiento del PASO 1 con el pirrol bromado, yoduro de cobre y calentando:

Consiste en llevar a cabo la primera parte exactamente igual que se hizo al principio, a excepción del pirrol, que se utiliza el que se modificó con NBS para bromar la posición 4. Por tanto, la reacción se expone en la Figura 6.23:

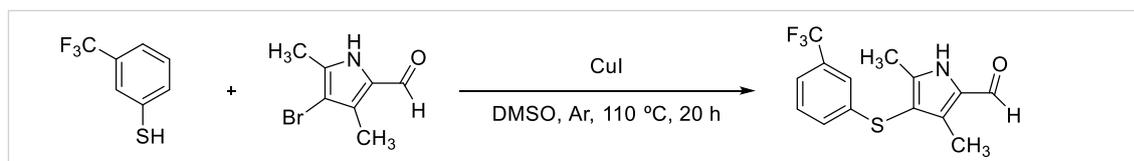


Figura 6.23. Tercera alternativa al PASO 1 del CF3(m)-BDP-Br

Para evitar la dimerización del 3-(Trifluorometil)bencenotiol, que es lo que ha ocurrido la mayoría de las veces, se prepara un montaje que incluye un embudo de adición en frío. De esta manera, se añadirá gota a gota disuelto en el disolvente con el propósito de que reaccione rápidamente con el pirrol, y no tenga tiempo de darse el dímero, lo que también está ayudado por el frío. Mientras, el resto de los reactivos junto con la otra parte del disolvente se situarán dentro del reactor, junto al imán. Se muestra a continuación el montaje de la reacción de la Figura 6.24:

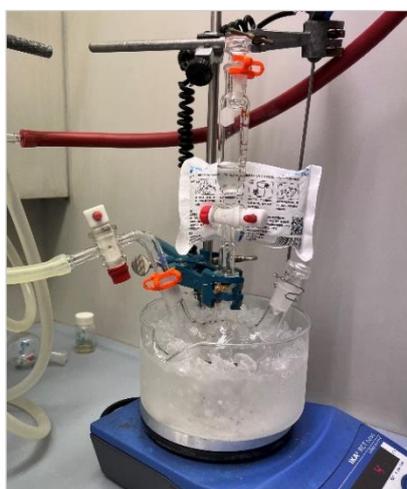


Figura 6.24. Montaje con embudo de adición en frío

En la Figura 6.24 se puede observar el matraz de tres bocas sobre un baño de hielo. Una de las bocas, la central, es a la que se conecta el embudo de adición, cubierto por una bolsa de color blanco, también con hielo. La boca izquierda, que contiene una goma con su llave correspondiente, se tiene para poder inertizar con argón. La última, la de la derecha, contiene un tapón con el que se accede rápidamente al reactor, puesto que el seguimiento se hace por capa fina.

Cabe destacar que, para no hacer un gasto innecesario de reactivos, como no se sabe si la reacción va a funcionar, se realiza a “pequeña escala”, es decir, utilizando 100 mg de pirrol, cantidad hasta cinco veces inferior a la que se ha gastado en otras reacciones.

Por TLC, nada más caer las primeras gotas de reactivo del embudo de adición, se ve que, al contrario de lo que debería ocurrir, ya se tiene el dímero, por lo que, otra vez más, esto no permite que reaccione con el pirrol. Entonces, se decide añadir el resto de golpe y, tras un tiempo considerable, **la reacción no funciona**.

Como última opción, antes de descartar por completo la síntesis de este BODIPY, se propone la que sigue:

- Protección del aldehído del pirrol:

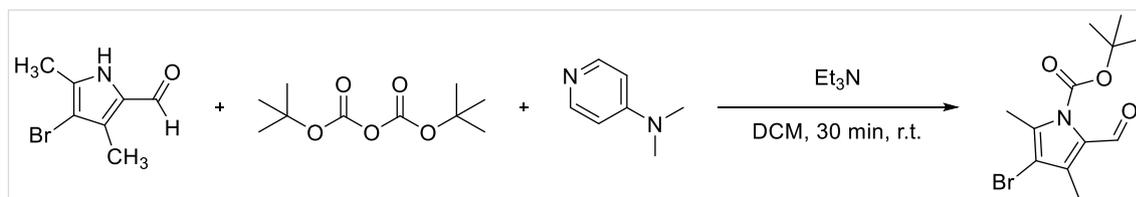


Figura 6.25. Tercera alternativa al PASO 1 del CF₃(m)-BDP-Br

Esta reacción, también se pone a pequeña escala y asimismo se sigue por TLC, como la anterior. A los pocos minutos de ponerla en marcha, se aprecia ya una mancha considerable que podría corresponderse con el producto. Se deja los 30 minutos que corresponden, y se aprecia que el pirrol ha desaparecido, lo que quiere decir que ese reactivo se ha consumido. Como se intuye que esta vez sí se ha obtenido el producto deseado, se realiza una extracción en embudo de decantación lavando con agua destilada (3 veces) y con salmuera (otras tres). Se hace RMN de ¹H al producto una vez filtrado y seco, y efectivamente es el deseado, obtenido con un rendimiento del 86 %.

Sin embargo, aunque la protección del aldehído funciona bien, lo que sigue es conseguir introducir el tiofenol en la posición del bromo, lograr desproteger lo que se ha protegido, y eso solo conformaría el PASO 1 de la síntesis, a falta de otros tres para conseguir el BODIPY completo. Por tanto, analizando los rendimientos del fotocatalizador anterior (CF₃(o)-BDP-Br) en los pasos restantes, no merece la pena continuar sintetizando, puesto que se necesitaría una cantidad bastante superior a la conseguida.

Consecuentemente, como se tiene un catalizador (el NC-BDP-Br) en cantidad suficiente para realizar el resto del trabajo, se decide continuar la caracterización y estudio de propiedades fotocatalíticas con él, y dejar a un lado la síntesis de los otros dos. No obstante, todo el proceso anterior, aunque no haya sido logrado con éxito, sigue formando parte del aprendizaje adquirido, ya que se han puesto en marcha un número considerable de reacciones, con sus *work-up* (purificaciones y aislamientos de productos) respectivas.

6.2. EXPERIMENTOS DE FOTOCATÁLISIS

Una vez se conocen las propiedades fotofísicas del catalizador sintetizado (NC-BDP-Br), se busca una aplicación práctica para este, que consiste en emplearlo como fotocatalizador en una reacción concreta que se detallará más adelante, a través del diseño de una serie de experimentos en los que se variarán diferentes condiciones para lograr también la optimización del proceso.

En primer lugar, la reacción en la que el NC-BDP-Br participa como fotocatalizador es la oxidación del 9,10-Dimetilantraceno para dar el correspondiente endoperóxido, se muestra en la siguiente Figura:

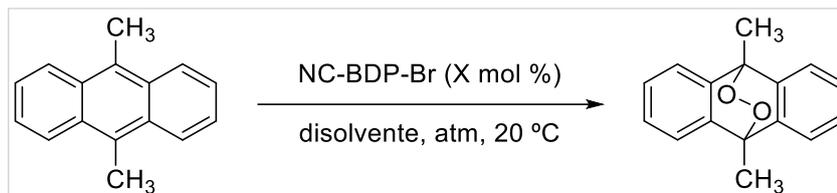


Figura 6.26. Reacción modelo de fotocatalisis

Siendo “X” el porcentaje molar en el que se añadirá el BODIPY; “disolvente” aquel en el que se encuentre disuelto este; “atm” la atmósfera en la que se realiza la reacción, bien sea en aire, o argón, dependiendo del experimento; se conserva la temperatura en todos los casos.

Además, la longitud de onda de irradiación es de 532 nm (verde, $\lambda = 500-550$ nm) ya que, según los experimentos llevados a cabo para conocer las propiedades fotofísicas, es el rango en el que el compuesto presenta el máximo de absorción, con variaciones ligeras dependiendo del disolvente, como se ha visto, pero en cualquier caso en torno a ella.

En todos los experimentos que se van a llevar a cabo, para poder compararlos entre ellos y realizar correctamente la optimización, se utilizará la misma cantidad de reactivo; concretamente 2,5 mg de 9,10-Dimetilantraceno. Además, el catalizador será incorporado a partir de una disolución de concentración 10^{-3} M del NC-BDP-Br en diclorometano, debido a que para las mínimas cantidades utilizadas presenta mucha más precisión el hecho de utilizar micropipetas que pesarlo directamente en una balanza. El método general a seguir es el siguiente:

En un vial tarado, que hará de reactor, se añaden los 2,5 mg de reactivo. Se etiqueta con el número de ensayo correspondiente y se coloca sobre él papel de aluminio para evitar la actuación de la luz una vez se incorpore el fotocatalizador. A continuación, se añade el volumen deseado de la disolución madre del BODIPY, dependiendo de la cantidad que se vaya a ensayar, con una microjeringa o una micropipeta que proporcionen la precisión que se requiere. Como la disolución contiene diclorometano, se deja evaporar en la campana por si pudiese interferir en la reacción. Así, solo se tendrán en el reactor el reactivo y el fotocatalizador, que es lo que se desea. Una vez evaporado completamente el diclorometano, se añade el disolvente de ensayo (solo se trabaja con acetonitrilo y etanol) y se realiza una capa fina previa para asegurar que no ha comenzado la reacción por acción de la luz y el oxígeno atmosférico que hayan podido entrar. Por último, se añade un imán que servirá de agitador, se tapa y se pone la reacción en marcha con las condiciones de trabajo de cada experimento. Se presenta a continuación una imagen de varios viales durante el tiempo de reacción siendo irradiados:



Figura 6.27. Experimentos de irradiación con luz verde

Los primeros ensayos tienen el objetivo de determinar la cantidad de fotocatalizador necesaria para lograr un rendimiento de obtención de producto del 100 %. Para ello, se ponen en marcha tres experimentos, en los cuales se utilizan los siguientes porcentajes molares de BODIPY con respecto al reactivo: 1 %, 5 %, 10 %; para lo que se emplean 122 μL , 610 μL y 1220 μL , respectivamente, de la disolución madre. El tiempo de reacción es de una hora, en condiciones de oxígeno atmosférico y con irradiación a 532 nm.

Como se verá en el apartado de discusión de resultados, para una cantidad de 1 % de catalizador, se obtiene un rendimiento del 100 %, por lo que se realizan otros tres experimentos similares, a diferencia de que se utilizará menor porcentaje molar, para comenzar con la optimización. Se toman, entonces, en otros tres viales, 61 μL , 24 μL y 12 μL de la disolución madre, que representan respectivamente, 0,5 %, 0,2 % y 0,1 %. Tras comprobar que con 0,5 % de BODIPY no se logra un rendimiento del 100 %, como sí ocurre con cantidades mayores, se decide que la cantidad óptima es 1 %, puesto que con menores proporciones sería necesario más tiempo, lo que tampoco es conveniente.

Por otra parte, para comprobar que son necesarios tanto el fotocatalizador, como el oxígeno, como la luz para que se dé la reacción, se preparan otros tres experimentos. El primero, en idénticas condiciones a los anteriores, pero sin adicionar catalizador (experimento 7). Otro, manteniendo siempre el vial cubierto de papel de aluminio para evitar la entrada de la luz, y manteniéndolo en oscuridad en un armario durante 24 horas (experimento 9). El último, realizando ciclos de vacío-argón para trabajar en todo momento con atmósfera inerte (experimento 12).

La última tanda de ensayos consiste en intentar la reducción del tiempo de reacción, así como el empleo de un disolvente más limpio. Así pues, utilizando un 1% de catalizador, se proponen tiempos de reacción de 25 min y 15 min, puesto que se intuye que la reacción ocurre de manera rápida. Cuando se comprueba que con 15 minutos es suficiente, se trabaja con etanol en lugar de acetonitrilo, ya que es un disolvente mucho más limpio con el medio ambiente, al poder ser metabolizado por muchos seres vivos, cosa que es impensable con acetonitrilo.

Cabe destacar que, para evaluar los resultados, se realizan TLCs antes y después del experimento. Esto se complementa con la realización de espectroscopía de RMN, en el caso de que la información proporcionada por las capas finas no sea suficiente. Se verá todo esto junto a la justificación de la elección de las mejores condiciones en el apartado 7.2.



7. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS BODIPY

La caracterización de los compuestos tiene como objetivo determinar si efectivamente se ha obtenido la estructura de cada fotocatalizador (en el caso de los dos que no se han terminado de sintetizar, se ha considerado caracterizar la estructura más avanzada) tras el aislamiento y purificación de estos. La principal técnica empleada ha sido la RMN de ^1H y ^{13}C . Por otra parte, la determinación de los parámetros fotofísicos, mediante el uso de los equipos mencionados en el apartado 4.6.1 y los cálculos necesarios.

Las propiedades fotofísicas se han estudiado en once disolventes diferentes, que se muestran junto a sus acrónimos y su momento dipolar en la siguiente Tabla:

Tabla 7.1. Disolventes de estudio y acrónimos

Disolvente	Acrónimo
Hexano	n-Hex
ciclohexano	c-Hex
1,4-Dioxano	1,4-Dioxano
Tetrahidrofurano	THF
Diclorometano	DCM
Acetato de etilo	AcOEt
Acetonitrilo	ACN
N,N-Dimetilformamida	DMF
Dimetilsulfóxido	DMSO
Metanol	MeOH
Acetonitrilo/agua 4/1	ACN/H ₂ O 4/1

NOTA: los datos de los espectrofotómetros han sido extraídos de estos como documentos de texto, y procesados mediante la herramienta de cálculo “Excel”, con la que se han obtenido todos los Gráficos que se mostrarán, además de algunos cálculos necesarios.

7.1.1 Fotocatalizador NC-BDP-Br

Este es el único fotocatalizador que se ha conseguido sintetizar completamente, por lo que se tiene el análisis completo para él. Se expone en los siguientes puntos toda la información recopilada sobre la caracterización de este compuesto.



- Espectroscopía de RMN ^1H

Se presenta en la siguiente Figura el espectro de protón para este nuevo BODIPY:

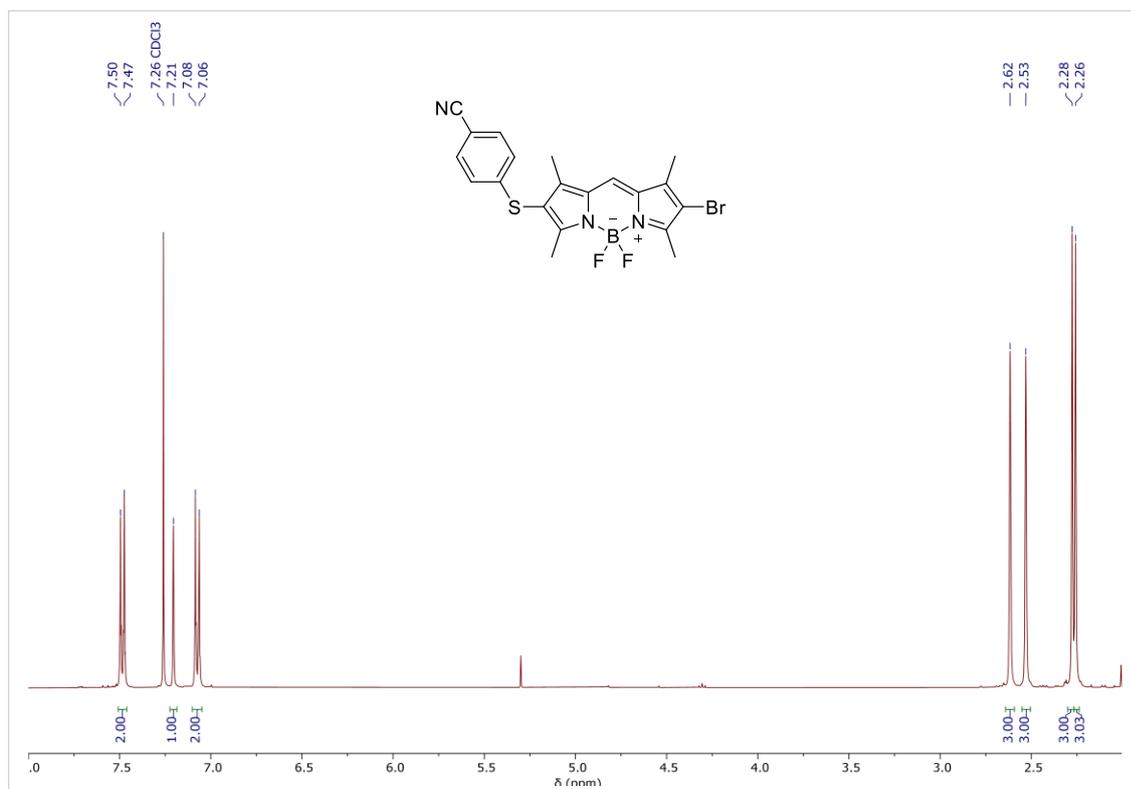


Figura 7.1. Espectro de protón del NC-BDP-Br

^1H NMR (401 MHz, CDCl_3) δ 7.48 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.21 (s, 1H), 7.07 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 2.62 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.26 (s, 3H).

Primero, el disolvente utilizado para este y el resto de los espectros que se van a ver es cloroformo deuterado (CDCl_3), el cual aparece referenciado en la Figura 47.

También, cabe destacar que se obtiene un total de 17 protones, lo que coincide con los hidrógenos existentes en la molécula. Además, en la parte derecha del espectro (entre 2 ppm y 3 ppm), se aprecian los cuatro picos correspondientes a los metilos. Además, el desplazamiento de los cinco protones restantes coincide con la zona aromática, hecho que tiene sentido.

Se puede intuir, por tanto, que la estructura obtenida es efectivamente el **NC-BDP-Br**.

- Espectroscopía de RMN ^{13}C

Adicionalmente, como se contaba con cantidad suficiente de este compuesto, se ha realizado un espectro de ^{13}C para comprobar con mayor exactitud la estructura del BODIPY. Se puede confirmar esto en la siguiente Figura:

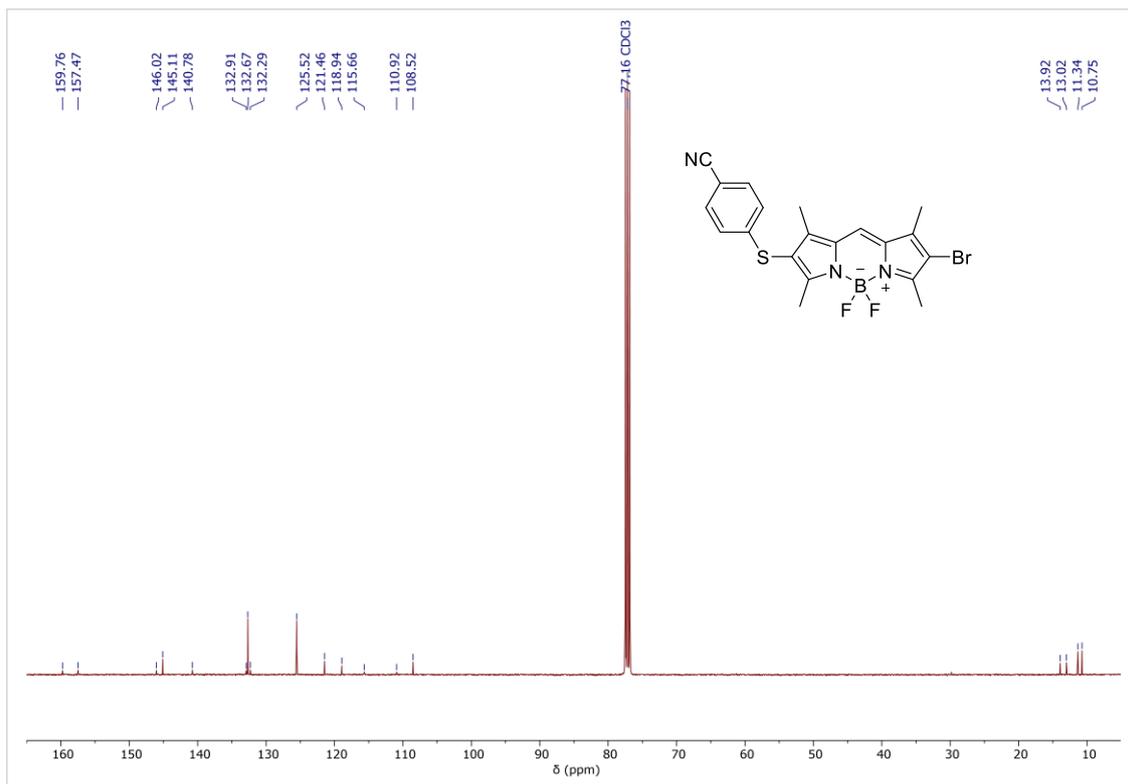


Figura 7.2. Espectro de ^{13}C del NC-BDP-Br

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 159.76, 157.47, 146.02, 145.11, 140.78, 132.91, 132.67, 132.29, 125.52, 121.46, 118.94, 115.66, 110.92, 108.52, 13.92, 13.02, 11.34, 10.75.

Cabe destacar que la altura de los picos es bajita ya que el espectro se ha realizado con poca cantidad de BODIPY. Algo que llama la atención es que se obtengan solamente 18 picos cuando la cantidad de carbonos de la molécula es 20. No obstante, en el anillo aromático, al presentarse simetría, los carbonos sin sustituyente son iguales dos a dos. Por lo tanto, efectivamente hay 18 tipos de carbonos distintos, lo que coincide con lo que se puede leer en el espectro.

Se puede confirmar, entonces, que la estructura obtenida es la deseada y que se ha conseguido sintetizar el **NC-BDP-Br**.

- Espectroscopía de ultravioleta-visible

Se muestra a continuación, el espectro de absorción del compuesto en el rango UV-visible, obtenido con el espectrofotómetro descrito en el apartado 4.6.1.2.

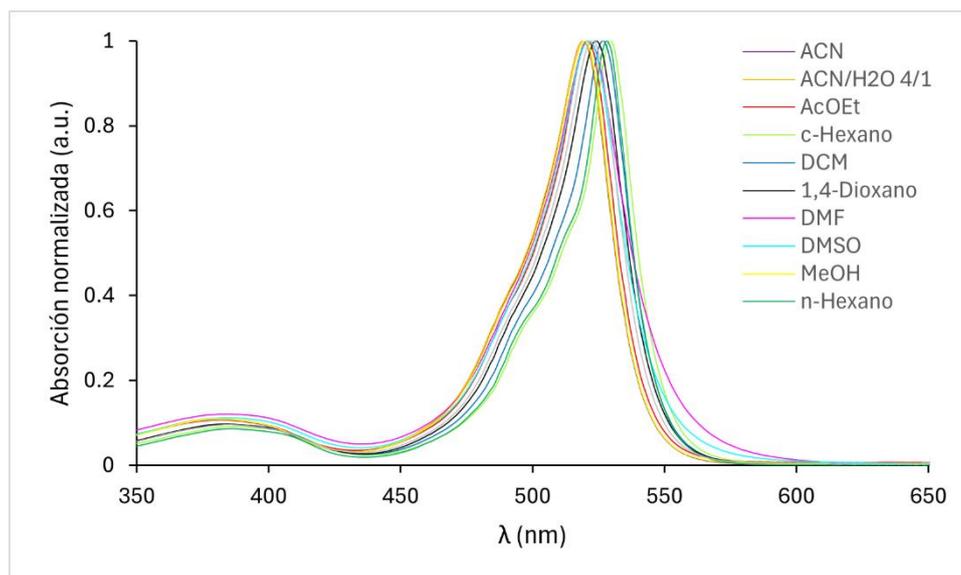


Gráfico 7.1. Espectro de absorción UV-Visible del NC-BDP-Br en los once disolventes

Como se puede apreciar en este Gráfico, la absorción varía un poco dependiendo del disolvente. Sin embargo, la forma es similar, presentando en todos los casos un máximo entre 520-530 nm. La longitud de onda correspondiente al máximo es de vital importancia para realizar el espectro de emisión en estado estacionario. Se indican para cada disolvente en la siguiente tabla:

Tabla 7.2. Máximos de absorción UV-Visible en cada disolvente para el NC-BDP-Br

Disolvente	$\lambda_{\text{máx abs}}$ (nm)
n-Hex	528
c-Hex	529
1,4-Dioxano	524
THF	523
DCM	527
AcOEt	521
ACN	519
DMF	521
DMSO	521
MeOH	520
ACN/H ₂ O 4/1	519

De la Tabla 7.2 se puede deducir que el máximo de absorción del compuesto se encuentra en la región del visible, concretamente en la zona del verde (500-550 nm). Esto justifica el color rosado del compuesto disuelto en los disolventes de estudio. Además, se confirma el objetivo que se perseguía para este fotocatalizador: activarlo plenamente con luz visible.

Además, es notorio el efecto solvatoocrómico, que hace referencia a la variación y emisión de un compuesto según el disolvente en el que se encuentre. Aunque no hay una tendencia clara en cuanto a la relación polaridad-máximo de absorción, se puede decir que el máximo lo presenta el ciclohexano, un disolvente de los menos polares, mientras que los mínimos se tienen en metanol y acetonitrilo, que



son bastante más polares. Así, a rasgos generales, se podría decir que el aumento de polaridad aumenta la energía necesaria para lograr la mayor absorción posible, disminuyendo por tanto la longitud de onda a la que se obtiene el máximo de absorción.

- Espectros de excitación (absorción) y emisión de fluorescencia en estado estacionario

Una vez obtenido el máximo de absorción para cada disolvente, se excita el compuesto en el espectrofluorímetro a esa determinada longitud de onda, para dar lugar al espectro de emisión.

En el Gráfico 7.2 se muestran los espectros de emisión normalizados del **NC-BDP-Br** en los disolventes de estudio:

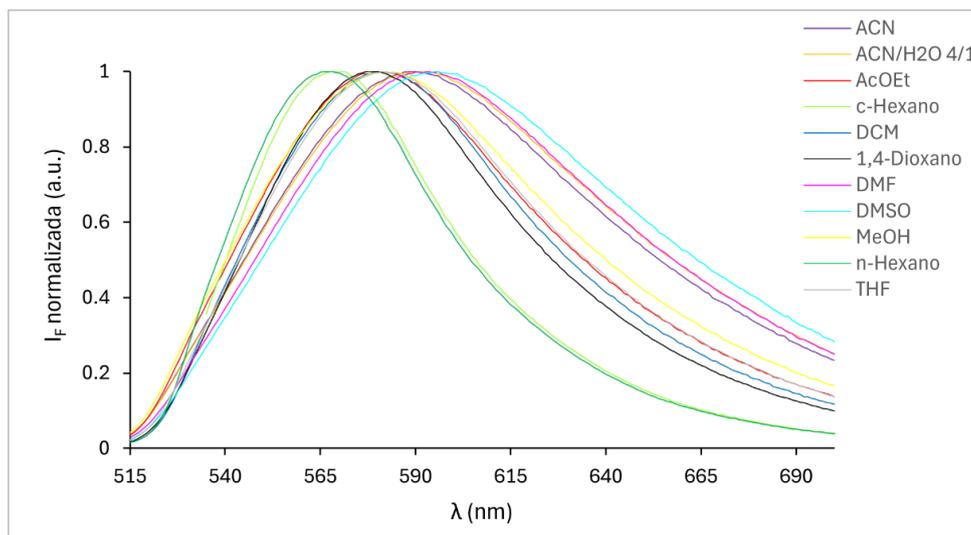


Gráfico 7.2. Espectros de emisión del NC-BDP-Br en los once disolventes

También aquí se puede observar el efecto solvatocrómico, en este caso la influencia de la polaridad del disolvente interaccionando con las moléculas de BODIPY para variar ligeramente el máximo de emisión. Para poder obtener un mejor análisis, se propone el siguiente Gráfico, en el que se presentan los espectros de absorción normalizada y de emisión normalizada:

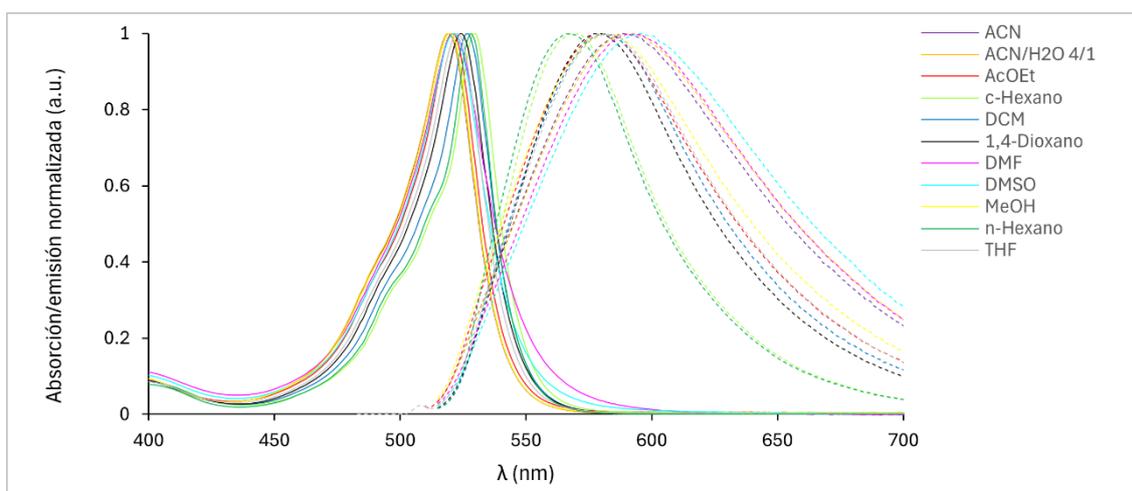


Gráfico 7.3. Espectros de absorción (en línea continua) y emisión (en línea a trazos) normalizadas para los once disolventes



En el Gráfico 7.3, se muestran los espectros de absorción y de emisión con el mismo color para cada uno de los disolventes. Ambos están normalizados para que sean comparables entre ellos y, también, porque su normalización es necesaria para obtener el parámetro que se explicará posteriormente: la energía de singlete.

Lo más importante que se puede deducir de la comparación entre ambos, es que el efecto solvatocrómico tiene más peso en la emisión, dando lugar a un rango más amplio para los máximos de emisión que en el caso de la absorción. Por otra parte, como cabía esperar, los máximos de emisión se producen a una mayor longitud de onda, y por tanto a menos energía, que los de absorción. Aunque quedó explicado en la introducción, se recuerda que es debido a que no toda la energía que se absorbe es emitida de forma radiativa, que es lo que recoge el espectro, sino que una parte también se disipa en forma de calor (relajación vibracional u otros fenómenos), siendo por tanto la emisión a menor energía.

Se recogen numéricamente los máximos de emisión en la Tabla 7.3:

Tabla 7.3. Máximos de emisión en cada disolvente para el NC-BDP-Br

Disolvente	$\lambda_{\text{máx em}}$ (nm)
n-Hex	568
c-Hex	568
1,4-Dioxano	578
THF	581
DCM	582
AcOEt	580
ACN	589
DMF	593
DMSO	595
MeOH	581
ACN/H ₂ O 4/1	592

- Energía de singlete (E_s)

Como se adelantó anteriormente, para obtener la energía de singlete es necesario graficar los espectros de absorción y emisión normalizados, y obtener el punto de intersección entre ambos, de la forma en que se muestra en el Gráfico 7.4 para el ciclohexano:

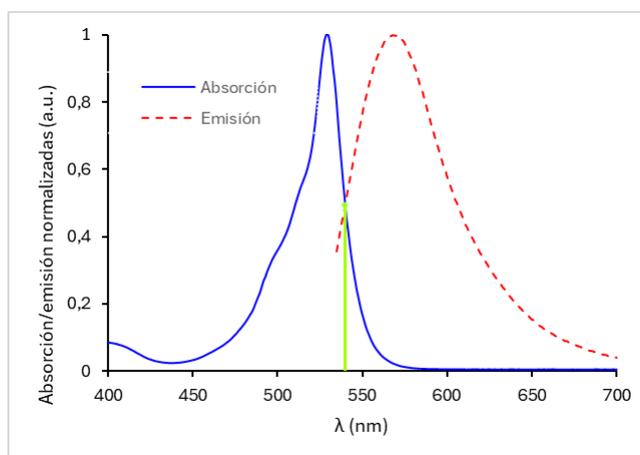


Gráfico 7.4. Espectros de emisión y absorción del NC-BDP-Br en ciclohexano



Una vez se tiene la longitud de onda del punto de corte (representada en el eje X gráficamente con color verde), se hace uso de la ecuación de Planck, que se expresa a continuación:

$$E_S = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (ec.3)$$

Donde:

- “h” es la constante de Planck, con valor $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- “c” es la velocidad de la luz en el vacío, con valor $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
- “λ” es la longitud de onda de la intersección, en este caso en nm

Por ejemplo, para el ciclohexano, donde el punto de corte se produce a una longitud de onda de 540 nm, aplicando la ecuación 3 y factores de conversión, se obtiene la energía de singlete en este disolvente de esta forma:

$$E_{S \text{ c-Hex}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} (\text{J} \cdot \text{s}) \cdot 2,998 \cdot 10^8 \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right) \cdot \frac{10^9 (\text{nm})}{1 (\text{m})}}{540 (\text{nm})} \cdot \frac{6,242 \cdot 10^{18} (\text{eV})}{1 (\text{J})}$$

$$E_{S \text{ c-Hex}} = 2,30 \text{ eV}$$

De la misma manera se calcula la energía del estado excitado singlete en cada uno de los disolventes de estudio, que se recogen en la Tabla 7.4:

Tabla 7.4. Energías de singlete en los once disolventes para el NC-BDP-Br

Disolvente	E_s (eV)
n-Hex	2,29
c-Hex	2,30
1,4-Dioxano	2,30
THF	2,31
DCM	2,30
AcOEt	2,31
ACN	2,31
DMF	2,29
DMSO	2,30
MeOH	2,32
ACN/H ₂ O 4/1	2,32

Como la longitud de onda de corte es diferente para cada disolvente, por ello también lo es la energía de singlete. No obstante, varía entre 2,29 eV y 2,32 eV, que es relativamente poco. Por último, se puede ver que la mayor se corresponde con los disolventes más polares.

- Rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_F)

Este parámetro se obtiene directamente con el Software propio del fluorímetro. Para ello, primero se analiza la respuesta del equipo ante únicamente el disolvente, que funciona como blanco. Después, se



introduce la cubeta con el BODIPY en ese disolvente, pudiendo así conocer el rendimiento cuántico de fluorescencia en cada uno de los disolventes.

Los espectros producidos varían un poco, como el resto, en función del disolvente. Sin embargo, la forma es bastante similar a la que se puede observar en el Gráfico, que se corresponde con la emisión del ciclohexano, y del NC-BDP-Br disuelto en este:

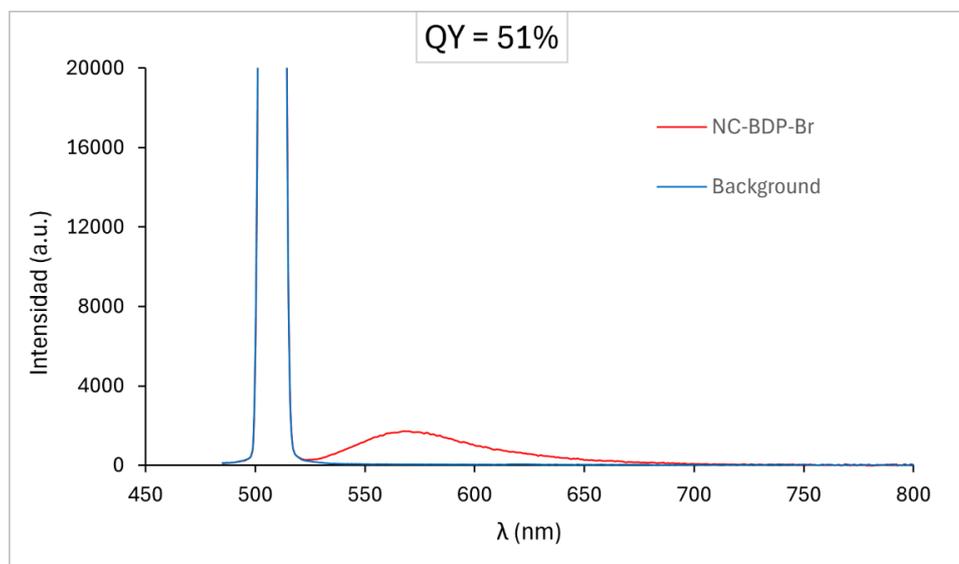


Gráfico 7.5. Espectro de emisión para el cálculo del rendimiento cuántico de fluorescencia en ciclohexano, donde se incluye la emisión de la lámpara y la del NC-BDP-Br

Repitiendo esto para cada disolvente, se obtienen los respectivos rendimientos cuánticos de fluorescencia. Se ha elaborado con ellos la Tabla 7.5:

Tabla 7.5. Rendimientos cuánticos de fluorescencia del NC-BDP-Br en diversos disolventes

Disolvente	Φ_F (%)
n-Hex	48
c-Hex	51
1,4-Dioxano	41
THF	27
DCM	39
AcOEt	34
ACN	17
DMF	14
DMSO	20
MeOH	25
ACN/H ₂ O 4/1	17

Como se puede observar en la Tabla 7.5, aunque la tendencia no es del todo clara, se puede deducir que los mayores rendimientos cuánticos de fluorescencia se dan en disolventes muy poco polares, como el n-hexano y el ciclohexano, y aparentemente van disminuyendo con el aumento de polaridad. Esto quiere

decir que, cuanto más polar es el disolvente, menos energía se emite en forma de fluorescencia de la total absorbida, a rasgos generales.

- Tiempo de vida de fluorescencia (τ_F)

Para poder medir este parámetro, se utiliza otro equipo, comentado en el apartado 4.6.1.4, que es el fluorímetro de tiempo resuelto.

Se presenta a continuación el Gráfico 7.6, que expresa la cinética de desactivación de la fluorescencia normalizada para los once disolventes de análisis:

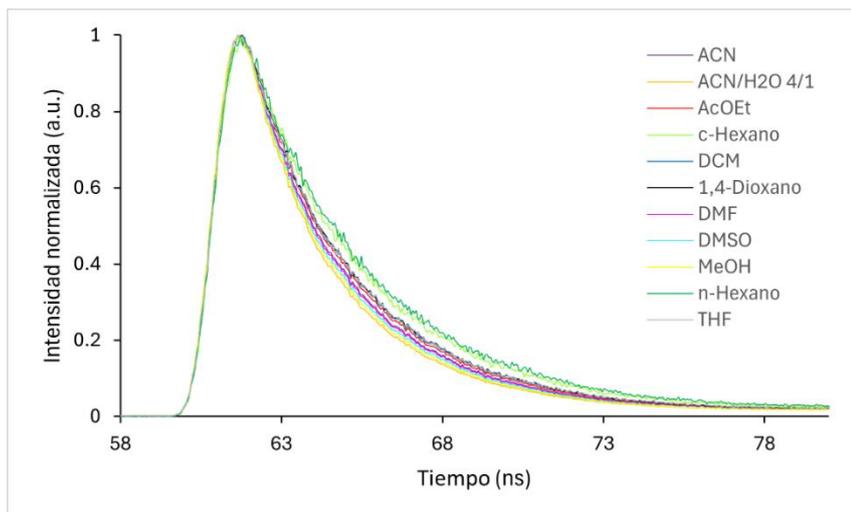


Gráfico 7.6. Cinética de desactivación temporal de la fluorescencia del NC-BDP-Br para cada disolvente

Como en el equipo anterior, el propio Software realiza un ajuste exponencial al rango del espectro en el que disminuye la intensidad, pudiendo así proporcionar el tiempo de vida de fluorescencia del **NC-BDP-Br** para cada uno de los disolventes. Para este espectro se aprecia, sobre todo en el aumento de intensidad, que apenas hay diferencia entre un disolvente u otro.

Se recogen dichos tiempos de vida de fluorescencia en la tabla que sigue:

Tabla 7.6. Tiempos de vida de fluorescencia del NC-BDP-Br en cada disolvente

Disolvente	τ_F (ns)
n-Hex	3,57
c-Hex	3,43
1,4-Dioxano	3,10
THF	3,09
DCM	3,08
AcOEt	3,01
ACN	2,91
DMF	2,91
DMSO	2,83
MeOH	2,75
ACN/H ₂ O 4/1	2,68



Aquí los valores sí siguen una tendencia clara, y es que el tiempo de vida de fluorescencia es menor cuanto más polar es el disolvente en el que se encuentra. Se puede decir que esto es coherente ya que, para disolventes más polares, como se vio anteriormente, la energía del estado singlete aumenta. Por tanto, cuanto más energía requiera llegar al estado excitado, más inestabilidad presentará la molécula con respecto al estado fundamental, y más rápida será la desactivación.

- Constante de fluorescencia (k_F)

El último parámetro fotofísico obtenido para el BODIPY **NC-BDP-Br**, se calcula a partir del cociente entre el rendimiento cuántico de fluorescencia y el tiempo de vida de fluorescencia, anteriormente obtenidos. Por tanto, presenta proporcionalidad inversa con respecto al tiempo de vida. El sentido físico de esto es que, cuanto menor sea su tiempo de vida de fluorescencia, más rápidamente desaparecerá esta y, consecuentemente, mayor será su cinética de desactivación de la fluorescencia: k_F .

Matemáticamente, esta relación se expresa en la siguiente ecuación:

$$k_F = \frac{\Phi_F}{\tau_F} \quad (ec. 4)$$

Por ejemplo, para el caso del n-Hexano, cuyo rendimiento cuántico de fluorescencia es 48 % y el tiempo de vida de fluorescencia es de 3,57 ns, la constante de fluorescencia tendrá el valor de:

$$k_{F \text{ n-Hexano}} = \frac{\Phi_{F \text{ n-hexano}}}{\tau_{F \text{ n-hexano}}} = \frac{48}{3,57 \text{ ns}} \cdot \frac{10^9 \text{ ns}}{1 \text{ s}} = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

Se replica esto de la misma forma para cada uno de los disolventes con sus respectivos valores, dando lugar finalmente a la tabla 7.7:

Tabla 7.7. Constante de fluorescencia del NC-BDP-Br en cada disolvente

Disolvente	k_F (s^{-1})
n-hex	$1,3 \cdot 10^{10}$
c-hex	$1,5 \cdot 10^{10}$
1,4-Dioxano	$1,3 \cdot 10^{10}$
THF	$8,7 \cdot 10^9$
DCM	$1,3 \cdot 10^{10}$
AcOEt	$1,1 \cdot 10^{10}$
ACN	$5,8 \cdot 10^9$
DMF	$4,8 \cdot 10^9$
DMSO	$6,7 \cdot 10^9$
MeOH	$8,7 \cdot 10^9$
ACN/H ₂ O 4/1	$6,3 \cdot 10^9$

Observando los valores de la Tabla 7.7, se aprecia una diferencia entre el menor valor ($4,8 \text{ ns}^{-1}$), correspondiente al DMF, y el mayor ($14,9 \text{ ns}^{-1}$) para el ciclohexano, lo que supone algo más del triple de valor. Esto se debe, principalmente, a las variaciones observadas, sobre todo en el rendimiento cuántico de fluorescencia, con un margen de diferencia entre los valores del extremo superior al del tiempo de vida de fluorescencia.

A continuación, se presenta una tabla a modo de resumen de los parámetros fotofísicos analizados para el fotocatalizador nombrado como **NC-BDP-Br** en los diferentes disolventes estudiados:

Tabla 7.8. Resumen de propiedades fotofísicas del NC-BDP-Br

	λ máx abs (nm)	λ máx em (nm)	E_s (eV)	Φ_F (%)	τ_F (ns)	k_F (s ⁻¹)
n-Hex	528	568	2,29	48	3,57	$1,3 \cdot 10^{10}$
c-Hex	529	568	2,30	50	3,43	$1,5 \cdot 10^{10}$
1,4-Dioxano	524	578	2,30	41	3,10	$1,3 \cdot 10^{10}$
THF	523	581	2,31	27	3,09	$8,7 \cdot 10^9$
DCM	527	582	2,30	39	3,08	$1,3 \cdot 10^{10}$
AcOEt	521	580	2,31	33	3,01	$1,1 \cdot 10^{10}$
ACN	519	589	2,31	17	2,91	$5,8 \cdot 10^9$
DMF	521	593	2,29	14	2,91	$4,8 \cdot 10^9$
DMSO	521	595	2,30	19	2,83	$6,7 \cdot 10^9$
MeOH	520	581	2,32	24	2,75	$8,7 \cdot 10^9$
ACN/H ₂ O 4/1	519	592	2,32	17	2,68	$6,3 \cdot 10^9$

7.1.2 Fotocatalizador CF₃(o)-BDP-Br

Como se ha mencionado en el apartado de síntesis, este fotocatalizador se tiene únicamente hasta el PASO 3. Por lo tanto, solo se mostrará el espectro de RMN ¹H realizado para esa estructura, el cual se expone en la siguiente Figura:

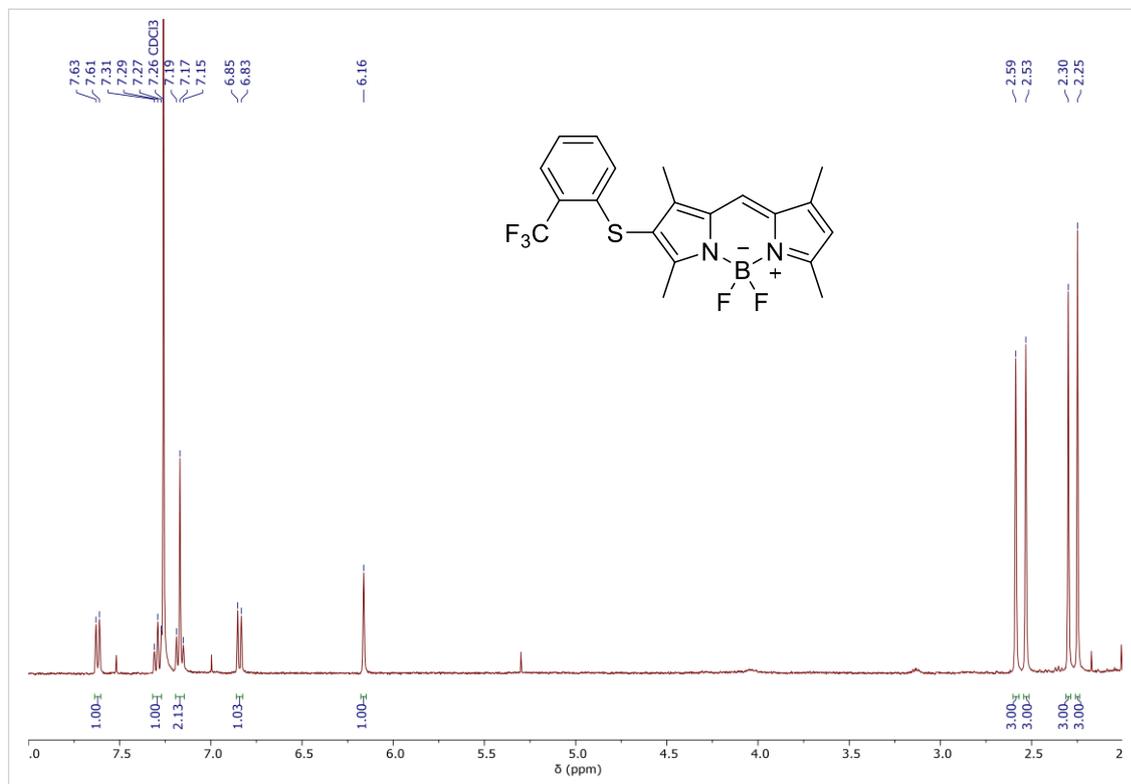


Figura 7.3. Espectro de protón del compuesto 2f

^1H NMR (401 MHz, CDCl_3) δ 7.62 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.29 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.17 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 6.84 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.16 (s, 1H), 2.59 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.25 (s, 3H).

A rasgos generales, lo que se puede comentar es que esta estructura tiene un protón más que la del **NC-BDP-Br** ya que, a falta de bromar, en la posición 6 del núcleo del BODIPY se tiene un hidrógeno. Esto coincide con lo obtenido en el espectro, lo que es un indicativo de que el compuesto **2f** efectivamente se ha obtenido.

Cabe destacar que la cantidad requerida para poder realizar un RMN de ^{13}C de esta estructura era bastante superior a la que se tenía. Finalmente, decir que no se han obtenido los parámetros fotofísicos para este fotocatalizador, ni para el **CF₃(m)-BDP-Br**.

7.2. EXPERIMENTOS DE FOTOCATÁLISIS

El diseño de experimentos anteriormente comentados no tendría validez si no se analizan y verifican los resultados, que es lo que se hará en esta sección. Se sigue la siguiente reacción modelo, expuesta de nuevo a modo de recordatorio:

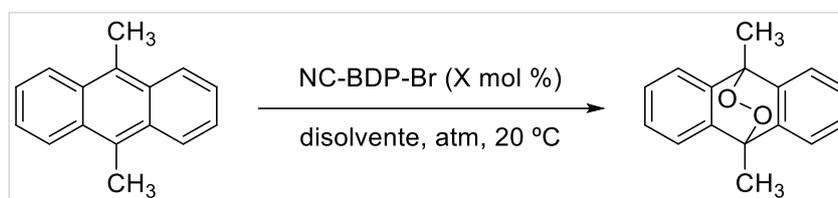


Figura 7.4. Reacción modelo de fotocatalisis

Como primer punto, hay que mencionar que siempre se realiza una TLC previa a lo que es la puesta en marcha de la reacción. En ella, se comprobará que, efectivamente, nada de reactivo ha sido convertido en producto puesto que, en caso contrario, ese ensayo no tendría validez, ya que antes del supuesto tiempo de reacción que se ha propuesto, ya se tiene el producto. Esto se debería a que se han combinado la acción del BODIPY con oxígeno que ha entrado al reactor, junto a luz, activadora del catalizador, que son los ingredientes necesarios para esta reacción. Si esto no ha sucedido, se obtendría por TLC algo similar a lo que se muestra en la siguiente Figura, para cada uno de los experimentos:

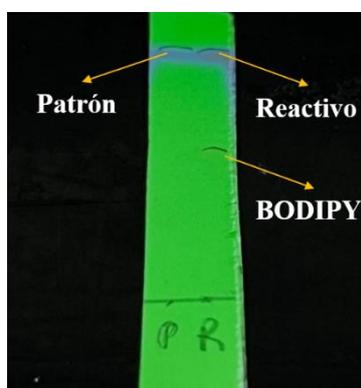


Figura 7.5. Resultado de la TLC previa a los ensayos de fotocatalisis

Siendo P el patrón de reactivo (9,10-Dimetilantraceno) y R la muestra procedente del reactor, que aún no ha sido puesto en marcha, como se ha dicho. Como se ve en la Figura 7.5, en el reactor se tiene únicamente reactivo, lo que indica que la reacción no ha comenzado (que es lo que se quiere). La mancha que no es el reactivo se corresponde simplemente con el BODIPY, que tiene un R_f diferente, y también conviene saber su altura en la TLC para no confundirlo con el producto. Habiendo comprobado esto, se puede poner en marcha el experimento correspondiente.

Con respecto a los ensayos para determinar la cantidad óptima de catalizador, donde se ensayaron 1 %, 5 % y 10 % de este, se presentan a continuación las TLC antes y después de la hora de reacción.

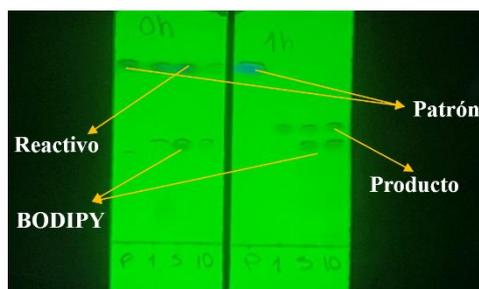


Figura 7.6. TLC a $t = 0$ h y $t = 1$ h de los tres primeros experimentos

Como se aprecia en la Figura 7.6, antes de la reacción (izquierda), se obtienen las manchas correspondientes al reactivo, el cual se ha incluido como patrón (P) en el punto de la izquierda de cada TLC, y las del BODIPY, que se apreciaban también con luz visible con un tono rosado, y se tienen más debajo de los reactivos. No obstante, al pasar una hora, se puede ver en la TLC derecha que el 9,10-Dimetilantraceno ha sido consumido totalmente para todas las cantidades de catalizador, obteniendo encima del BODIPY los nuevos puntos, que se corresponden con el producto. La mayor o menor intensidad de las manchas se debe sencillamente a la cantidad de muestra colocada sobre la TLC.

A continuación, se expone la TLC del segundo trío de experimentos, para los que se ha empleado 0,1 %, 0,2 % y 0,5 % de catalizador, una vez transcurrida la hora de reacción ensayada.

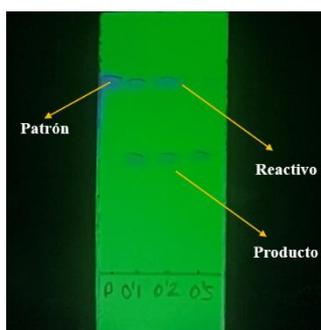


Figura 7.7. TLC a $t = 1$ h de los experimentos 4, 5 y 6

El resultado es que, tanto para 0,1 % como para 0,2 % de catalizador, sigue habiendo una cantidad considerable de reactivos. Además, para el caso de 0,5 %, se observa muy levemente también una mancha que se corresponde con el reactivo, según el patrón (P) colocado a la izquierda. Esto se debe a la resolución de la imagen, pero en la lámpara real cabe destacar que se apreciaba con más claridad. Por tanto, al no obtener un rendimiento del 100 % en ninguno de estos tres experimentos, se concluye que

la **cantidad óptima de BODIPY es del 1 %**. Será esta, por tanto, la que se utilice para el resto de los ensayos.

Por otra parte, se expone en la siguiente Figura la TLC que demuestra que, en oscuridad, aun habiendo pasado 24 horas, no se obtiene producto (experimento número 9 de la tabla resumen que se presentará al final del apartado):

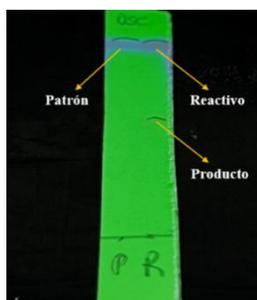


Figura 7.8. TLC resultado del experimento 9, en ausencia de luz

Se puede ver que solo se obtiene el reactivo y el fotocatalizador, lo que indica que no ha sucedido la reacción y, por tanto, que **la acción de la luz es necesaria**.

Ocurre algo similar si no se añade BODIPY, tal y como se aprecia en la Figura mostrada a continuación:

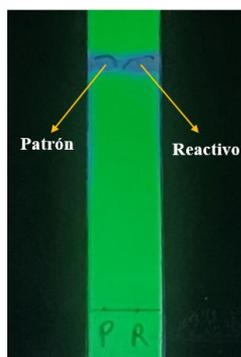


Figura 7.9. TLC resultado del experimento en ausencia de fotocatalizador

La diferencia en esta TLC, y que permite corroborar que efectivamente no se ha adicionado fotocatalizador, está en que no se tiene la mancha con Rf distinto al reactivo, como se explicó en la Figura 7.5. Dicha mancha debería encontrarse aproximadamente a algo más de la mitad entre la línea base y el reactivo. Por tanto, también hay evidencia de que, **sin el BODIPY, la reacción modelo no funciona**.

En cuanto a la optimización del tiempo, se ilustra en la Figura 7.10 el resultado de haber irradiado durante 25 minutos, en lugar de una hora:

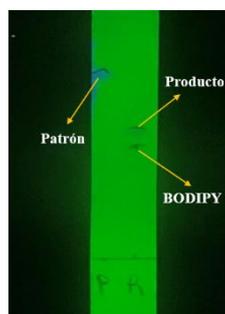


Figura 7.10. TLC resultado de 25 minutos de irradiación

Al no quedar nada de reactivo, se concluye que 25 minutos de reacción son suficientes para lograr una conversión completa y, por consiguiente, no hace falta irradiar una hora. Se mantiene este como mejor tiempo hasta ahora.

Los tres experimentos que siguen evalúan si son suficientes 15 minutos de reacción, si dicha reacción puede darse en etanol, y si la ausencia de oxígeno logra dar como resultado el producto. Se comprobaron en una misma TLC, que es la siguiente:

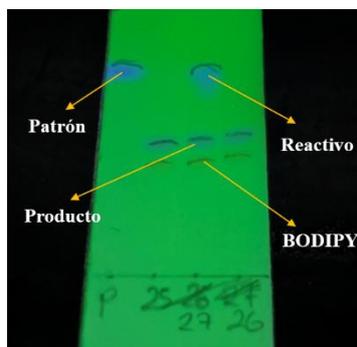


Figura 7.11. TLC resultado del último bloque de experimentos

Cabe destacar que la numeración contenida en la Figura 7.11 solo era orientativa a la hora de organizar reacciones de este TFG, pero realmente se corresponden con los experimentos 10, 11 y 12 de la tabla resumen (25, 26 y 27 en la figura, respectivamente). El primero de ellos (10 de la tabla y 25 de la Figura) es en 15 minutos con ACN como disolvente. Mismo tiempo para el segundo (11 de la tabla y 26 de la Figura), pero en etanol. Para estos dos se tiene un rendimiento del 100 %, no se observa nada de reactivo y por tanto es un indicativo de que se puede utilizar etanol como disolvente y que 15 minutos son suficientes.

Por último, el experimento número 12 (27 de la Figura), se realiza en atmósfera inerte, utilizando argón. Aunque se sigue observando la mayoría del reactivo inicial, también se ve producto como en los números 25 y 26, a diferencia de lo que cabía esperar. El principal motivo es que ha entrado algo de oxígeno al reactor, bien porque los ciclos de vacío-argón no hayan sido completamente efectivos, o bien porque en el septum de la tapa exista algún poro.



Concluido el análisis de resultados de la optimización, se han recogido a continuación en una Tabla a modo de resumen todos los experimentos realizados para deducir, por tanto, las mejores condiciones que optimizan la aplicación propuesta. Cabe mencionar que la abreviatura “*EtOH*”, que no había sido utilizada hasta ahora, hace referencia al disolvente *etanol*.

Se presenta, por tanto, la mencionada Tabla:

Tabla 7.9. Resumen de ensayos de optimización de la reacción de fotocátalisis

Número de ensayo	Cantidad NC-BDP-Br (% molar)	Atmósfera	Tiempo de reacción	Luz usada	Disolvente	Rendimiento
1	1	Aire	1 h	532 nm	ACN	100 %
2	5	Aire	1 h	532 nm	ACN	100 %
3	10	Aire	1 h	532 nm	ACN	100 %
4	0,1	Aire	1 h	532 nm	ACN	< 100 %
5	0,2	Aire	1 h	532 nm	ACN	< 100 %
6	0,5	Aire	1 h	532 nm	ACN	< 100 %
7	0	Aire	1 h	532 nm	ACN	0 %
8	1	Aire	25 min	532 nm	ACN	100 %
9	1	Aire	24 h	Oscuridad	ACN	0 %
10	1	Aire	15 min	532 nm	ACN	100 %
11	1	Aire	15 min	532 nm	EtOH	100 %
12	1	Argón (inerte)	15 min	532 nm	ACN	0 %

Tras observar detenidamente la Tabla resumen, se concluye que las condiciones óptimas, por tanto, son las del experimento número 11, ya que se hace uso de un disolvente más respetuoso con el medio ambiente (el etanol), una cantidad de catalizador del 1 % molar, que es la inferior con la que se ha logrado una conversión completa, y 15 minutos de irradiación con luz verde para conseguir un rendimiento del 100 %, que es lo que se quería lograr.

Se expone a continuación, el espectro de RMN de ^1H realizado sobre el experimento óptimo (número 11 de Tabla 7.8.), una vez seco el etanol, para terminar de confirmar si efectivamente no hay nada de reactivo, puesto que el hecho de que hay producto es evidente según la Figura 7.11. Se presenta en la Figura 7.12:

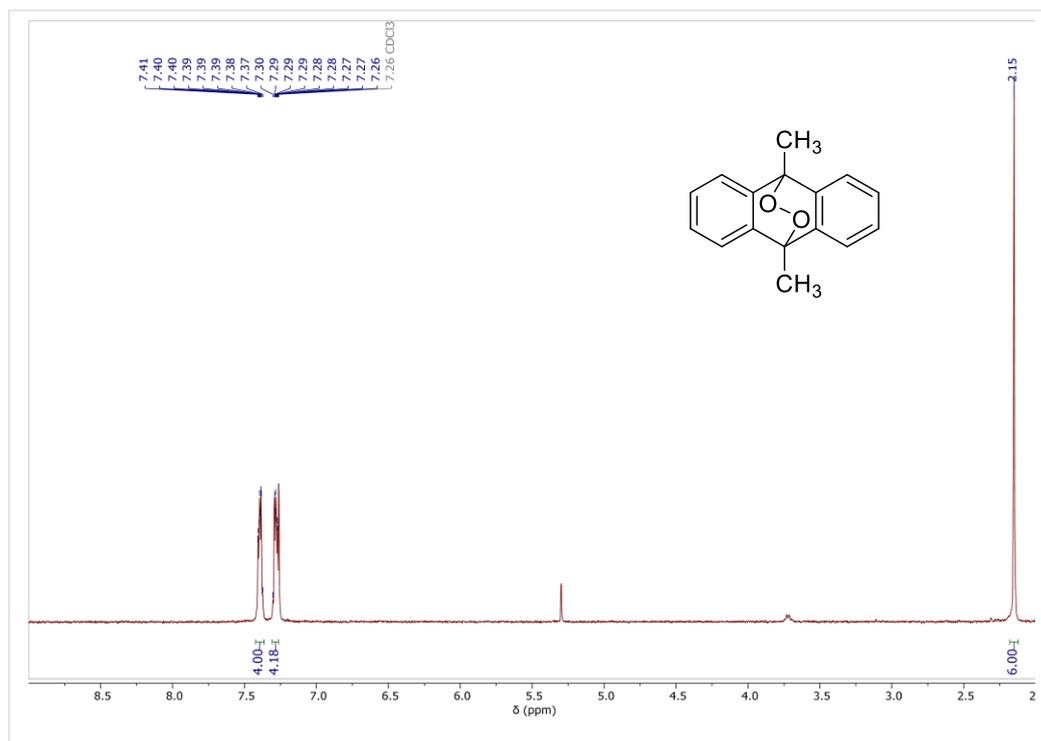


Figura 7.12. Espectro de protón del experimento óptimo

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.43 – 7.35 (m, 4H), 7.31 – 7.27 (m, 4H), 2.15 (s, 6H).

Como se observa en la Figura 7.12, efectivamente se tiene una única sustancia, puesto que se aprecian seis protones (que se corresponden con los de los dos metilos) y otros ocho, organizados en dos grupos de cuatro, que se trata de los aromáticos. Es fácil confundir el espectro de protón del reactivo y del producto a priori, puesto que el número de protones de ambas estructuras es el mismo y se encuentran en la misma posición. Sin embargo, por TLC se veía con seguridad que había producto. Por tanto, asociando los resultados de estas dos técnicas, se confirma que todo el reactivo ha reaccionado a producto y, por tanto, el rendimiento de la reacción 11 es del 100 %.

Con esto, queda finalizada la optimización de la aplicación que se ha encontrado para el **NC-BDP-Br** que, comentándola de nuevo para cerrar esta sección, se basa en la obtención de oxígeno singlete a partir del oxígeno diatómico atmosférico (tripleto), que se ha utilizado para reaccionar con el 9,10-Dimetilantraceno y obtener así el endoperóxido correspondiente, gracias a la acción del mencionado BODIPY, activado por luz visible. Por último, se ha propuesto un mecanismo de fotocatalisis redox para esta reacción, el cual se ilustra en la Figura 7.13, expuesta en la siguiente página:

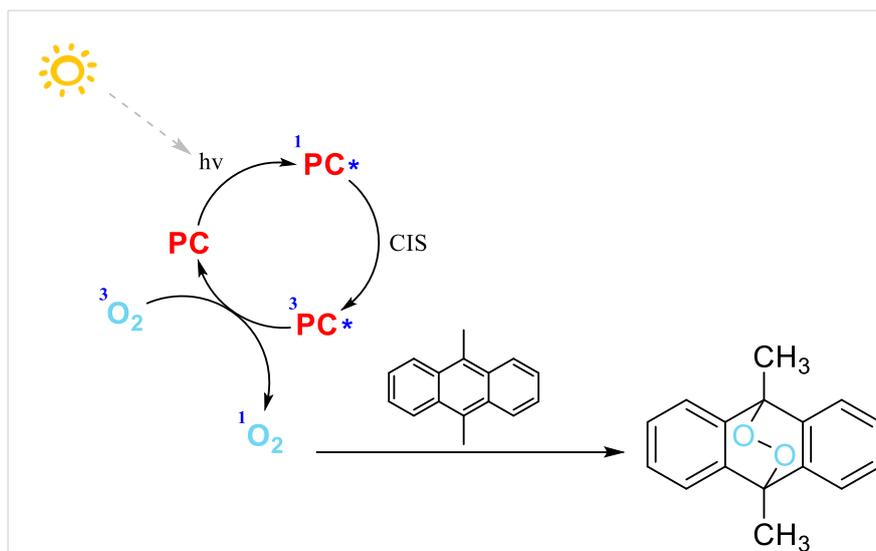


Figura 7.13. Mecanismo de catálisis foto-redox para la oxidación del 9,10-Dimetilantraceno en presencia del NC-BDP-Br activado con luz visible

En la Figura 7.13, “PC” representa el NC-BDP-Br (*PhotoCatalyst*, fotocatalizador en inglés); “CIS” se refiere a Cruzamiento Intersistema.



8. RELACIÓN DEL PROYECTO CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE

Un punto importante a tener en cuenta es la relación entre el presente trabajo final con los Objetivos de Desarrollo Sostenible. Como se sabe, son un conjunto compuesto por 17 objetivos acordados por los líderes mundiales a fecha del 25 de septiembre de 2015. Este proyecto contribuye de manera efectiva con varios de ellos, concretamente con tres, que se comentarán a continuación:

- **Energía asequible y no contaminante (ODS número 7):**



Este podría ser el más obvio en este proyecto, ya que con el uso de fotocatalizadores que se puedan activar con luz visible en lugar de absorber en otras regiones del espectro se contribuye al ahorro energético, obteniendo la energía completamente limpia de una fuente renovable como es el Sol.

De hecho, con el espectro de absorción del **NC-BDP-Br**, se ha demostrado que absorbe en la región del visible, presentando un máximo concretamente para el rango correspondiente al color verde (500-550 nm).

- **Producción y consumo responsables (ODS número 12):**



Por otra parte, el hecho de evitar la inclusión de metales pesados en el BODIPY, que es lo que se hacía en un principio para lograr la absorción de luz visible, hace este proyecto más respetuoso con el medio ambiente, ya que dichos metales pesados suponen una fuente de contaminación importante.

Por otra parte, el haber recuperado en numerosas ocasiones reactivos procedentes de reacciones en las que no se había obtenido el rendimiento de producto deseado, en lugar de desecharlo y volver a utilizar reactivo nuevo también contribuye a él, evitando el malgasto de materias primas y consumiendo reactivos reciclados. Es el ejemplo del *3,5-Dimetil-1H-pirrol-2-carbaldehído*.

También tiene que ver con la correcta gestión de los residuos generados a lo largo de las sesiones, como guantes, reactivos agotados, materiales de plástico, frascos de vidrio, etcétera. Esto presenta gran importancia en industrias donde la producción implica desechar constantemente material, como es el caso de la química orgánica a nivel de laboratorio.

- **Acción por el clima (ODS número 13):**



Indirectamente, está relacionado con los otros dos de los que se ha hablado ya que, si se utilizan energías renovables como la solar, y se realiza la etapa de producción de manera sostenible, se evita el malgasto sobre todo de energía eléctrica, que implica gran coste de producción y de transporte. Todo esto incrementaría el nivel de contaminación, llegando a perjudicar al medio ambiente y también al clima con la contribución al tan nombrado efecto invernadero, cosa que se ha evitado responsablemente.



9. CONCLUSIONES

Se exponen a continuación las siguientes conclusiones de la realización del trabajo final:

- Síntesis de un derivado de BODIPY nuevo, concretamente el **NC-BDP-Br**, que se caracteriza por poseer un átomo de bromo en la posición 6 del núcleo del BODIPY y un sustituyente aromático en la posición 2, con un tiol y un grupo nitrilo colocados en -para.
- Además, obtención de parte de la estructura de otros dos BODIPYs nuevos, el **CF3(o)-BDP-Br** y el **CF3(m)-BDP-Br**, junto al intento de optimización de la síntesis de ambos para aumentar los rendimientos de las reacciones correspondientes, lo que puede ser utilizado para futuros proyectos y ha contribuido en gran medida al aprendizaje.
- Caracterización del **NC-BDP-Br** mediante técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C .
- Estudio de las propiedades fotofísicas del **NC-BDP-Br** utilizando técnicas como la espectroscopía de absorción UV-visible, fluorescencia en estado estacionario y de tiempo resuelto, con las que se han obtenido, en once disolventes, los siguientes parámetros fotofísicos: máximo de absorción y de emisión, energía de singlete, rendimiento cuántico de fluorescencia, tiempo de vida media de fluorescencia y constante de fluorescencia.
- Observación de que el **NC-BDP-Br** presenta un máximo de absorción en la región verde dentro de la franja del visible sobre el espectro electromagnético. Además, que tiene un rendimiento de fluorescencia medio, dependiendo todo esto del disolvente en el que se encuentre (actuación del efecto solvatocrómico).
- Demostración de que el **NC-BDP-Br** posee una enorme eficiencia en reacciones de oxidación empleando luz visible. Asimismo, optimización de la reacción modelo mediante ensayos en los cuales se ha logrado un tiempo de reacción de 15 minutos en etanol, que es un disolvente de los más respetuosos con el medio ambiente.
- Inmensa ampliación de los conocimientos en química orgánica: refuerzo de técnicas vistas en el Grado como la cromatografía de columna y la cromatografía de capa fina; adquisición de conocimientos para aplicar nuevas técnicas como la espectrometría, espectrofotometría, cromatografía de gases; tratamiento de datos obtenidos de equipos del laboratorio como cromatogramas y espectros de diversos tipos.



10. BIBLIOGRAFÍA

A continuación, se tienen las diversas fuentes utilizadas a lo largo de la elaboración del presente documento:

1. Doria Serrano, M. del C. (2009). Química verde: Un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente. *Educación Química*, 20(4), 412-420. [https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(18\)30044-2](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(18)30044-2)
2. *Introducción a la fotosíntesis (Artículo)*. (s. f.). Khan Academy. Recuperado 13 de mayo de 2024, de <https://es.khanacademy.org/science/ap-biology/cellular-energetics/photosynthesis/a/intro-to-photosynthesis>
3. *Artificial photosynthesis changes co2 into energy / the government of japan—Japangov* -. (s. f.). The Government of Japan - JapanGov -. Recuperado 27 de abril de 2024, de <https://www.japan.go.jp/tomodachi/2020/earlysummer2020/photosynthesis.html>
4. Escobar-Alarcón, L., & Solís-Casados, D. A. (2021). Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO₂ en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 14(26), 1e-23e. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69646>
5. Reusch, W. (s. f.). *Photochemistry*. Recuperado 27 de abril de 2024, de <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/photchem.htm>
6. Lorente, C. (2003). *Fotofísica y propiedades fotosensibilizadoras de pterinas en solución acuosa* [Doctoral thesis, Universidad Nacional de la Plata]. https://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2216/Tesis_completa.pdf-PDFA.pdf?sequence=55&isAllowed=y
7. *3.7.1 Fundamento de la técnica / Técnicas y operaciones avanzadas en el laboratorio químico (Talq)*. (s. f.). Recuperado 13 de mayo de 2024, de <https://www.ub.edu/talq/es/node/259>
8. Lewis, G. N., & Kasha, M. (1944). Phosphorescence and the triplet state. *Journal of the American Chemical Society*, 66(12), 2100-2116. <https://doi.org/10.1021/ja01240a030>
9. García Suárez, A. (2015). *Determinación de rendimientos cuánticos de fluorescencia por métodos indirectos*. Universidad de Oviedo. https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/handle/10651/32363/TFM_Andrea%20Garc%C3%ADa.pdf?sequence=6&isAllowed=y#:~:text=E1%20rendimiento%20cu%C3%A1ntico%20de%20fluorescencia,respecto%20de%20los%20fotones%20absorbidos.
10. Lacowicz, J. R. (2006). *Principles of fluorescence spectroscopy* (Tercera Edición). Springer.
11. IUPAC. (2007). *GLOSSARY OF TERMS USED IN PHOTOCHEMISTRY* (Third edition, Vol. 79). <https://publications.iupac.org/pac/pdf/2007/pdf/7903x0293.pdf>



12. Romero, N. A., & Nicewicz, D. A. (2016). Organic photoredox catalysis. *Chemical Reviews*, 116(17), 10075-10166. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00057>
13. *Química Orgánica Industrial*. (s. f.). Recuperado 11 de mayo de 2024, de <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>
14. Pujol Lereis, L. M., Bochicchio, P. A., & Rabossi, A. (2011, Diciembre). Xantenos y porfirinas, moléculas fotoactivables empleadas en el control de insectos plaga. *Revista Química Viva*, 3. https://www.researchgate.net/publication/265725910_Xantenos_y_porfirinas_moleculas_foto_activables_empleadas_en_el_control_de_insectos_plaga
15. Rigotti, T. (2020). *Development of novel photocatalytic strategies and visible light photocatalysts* [doctoralThesis]. <https://repositorio.uam.es/handle/10486/692166>
16. Gurruchaga Pereda, J. (2021). *Flavin-mediated bioorthogonal catalysis for drug activation*. <https://doi.org/10/55551>
17. Cervantes-González, J., Vosburg, D. A., Mora-Rodríguez, S. E., Vázquez, M. A., Zepeda, L. G., Villegas Gómez, C., & Lagunas-Rivera, S. (2020). Anthraquinones: Versatile organic photocatalysts. *ChemCatChem*, 12(15), 3811-3827. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000376>
18. Galindo Hernández, A. S. (2021). *Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades fotofísicas de un sistema BODIPY-carborano con potenciales aplicaciones en terapia por captura neutrónica en boro* [Doctoral Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México]. <https://ru.dgb.unam.mx/bitstream/20.500.14330/TES01000817479/3/0817479.pdf>
19. Shah, M., Thangaraj, K., Soong, M., Wolford, L. T., Boyer, J. H., Politzer, I. R., & Pavlopoulos, T. G. (1990). Pyrromethene-BF₂ complexes as laser dyes:1. *Heteroatom Chemistry*, 1(5), 389-399. <https://doi.org/10.1002/hc.520010507>
20. Díaz Cabrera, S. (2022). *Síntesis y estudio de las propiedades de sistemas poliheterocíclicos conjugados y BODIPYs alpha-sustituídos* [Doctoral Thesis]. Universidad de Burgos.
21. Das, S., Dey, S., Patra, S., Bera, A., Ghosh, T., Prasad, B., Sayala, K. D., Maji, K., Bedi, A., & Debnath, S. (2023). Bodipy-based molecules for biomedical applications. *Biomolecules*, 13(12), 1723. <https://doi.org/10.3390/biom13121723>
22. Mendive-Tapia, L., Zhao, C., Akram, A. R., Preciado, S., Albericio, F., Lee, M., Serrels, A., Kielland, N., Read, N. D., Lavilla, R., & Vendrell, M. (2016). Spacer-free BODIPY fluorogens in antimicrobial peptides for direct imaging of fungal infection in human tissue. *Nature Communications*, 7(1), 10940. <https://doi.org/10.1038/ncomms10940>
23. Rojas Torreblanca, F. (2019). *Estudio fotofísico de derivados de BODIPYs con aplicación en celdas solares orgánicas. Una alternativa de energía renovable en instalaciones petroleras* [Doctoral Thesis]. Universidad Nacional Autónoma de México.



24. Alvarado Martínez, E., Ramírez Ornelas, D. E., Vázquez Guevara, M. Á., Cruz Cruz, D., & Peña Cabrera, E. (2016, Diciembre). Sondas basadas en BODIPYs para la detección de iones fluoruro y cianuro. *Revista Naturaleza y Tecnología*.
25. Koswatta, P. B., Sivappa, R., Dias, H. V. R., & Lovely, C. J. (2008). Total synthesis of (±)-calcaridine a and (±)-epi-calcaridine a. *Organic Letters*, 10(21), 5055-5058. <https://doi.org/10.1021/ol802018r>
26. Bouérat, L., Fensholdt, J., Liang, X., Havez, S., Nielsen, S. F., Hansen, J. R., Bolvig, S., & Andersson, C. (2005). Indolin-2-ones with high in vivo efficacy in a model for multiple sclerosis. *Journal of Medicinal Chemistry*, 48(17), 5412-5414. <https://doi.org/10.1021/jm0504151>
27. Herrera-Luna, J. C., Pérez-Aguilar, M. C., Gerken, L., García Mancheño, O., Consuelo Jiménez, M., & Pérez-Ruiz, R. (2023). Effective formation of new c(Sp²)-s bonds via photoactivation of alkylamine-based electron donor-acceptor complexes. *Chemistry – A European Journal*, 29(6), e202203353. <https://doi.org/10.1002/chem.202203353>

DOCUMENTO 2:
PRESUPUESTO

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1.	INTRODUCCIÓN DEL PRESUPUESTO.....	1
2.	CUADRO DE MANO DE OBRA	1
3.	CUADRO MAQUINARIA	2
4.	CUADRO DE MATERIALES	3
5.	CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS.....	6
6.	PRESUPUESTO PARCIAL	12
7.	PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL, POR CONTRATA Y BASE DE LICITACIÓN	13



1. INTRODUCCIÓN DEL PRESUPUESTO

Este segundo documento tiene como objetivo el estudio de la viabilidad del proyecto, concretamente este trabajo final de grado. Para ello, se calculará la inversión total que ha supuesto. Primero, se obtendrán los precios por separado de los recursos involucrados, que incluyen la mano de obra, la maquinaria, los materiales utilizados y, por último, los equipos. Estas son las partes principales del presupuesto, a partir de las cuales se va a calcular el cuadro de precios descompuestos, organizado por capítulos para su mejor comprensión, de los que se indicará el presupuesto parcial. Finalmente, se expresará el presupuesto de ejecución material, también nombrado *PEM*, el presupuesto de ejecución por contrata, *PEC*, y para concluir el presupuesto general o base de licitación, que supone el precio final.

Se presenta a continuación una primera tabla con los códigos identificativos para cada uno de los tres recursos empleados:

Tabla 1. Códigos identificativos de los recursos junto con su descripción

Código	Descripción
MO	Mano de obra
MA	Maquinaria
ML	Material de laboratorio

2. CUADRO DE MANO DE OBRA

A continuación, se ha elaborado la Tabla 2, que contiene las personas que han participado en el TFG con precios por hora de trabajo, lo que compone el cuadro de mano de obra.

Tabla 2. Cuadro de mano de obra

Nº	Código	Unidad	Descripción	Importe		
				Precio (€)	Cantidad	Total (€)
1	MO.01	h	Graduado en Ingeniería Química	15	300	4500
2	MO.02	h	Tutor responsable del proyecto	25	60	1500
3	MO.03	h	Cotutor responsable del proyecto	25	27	675
4	MO.04	h	Tutor experimental	20	40	800
Precio total mano de obra (€)						7475



3. CUADRO MAQUINARIA

En la siguiente tabla se tienen los costes de la maquinaria empleada, para la cual es necesario conocer el coste inicial, un periodo de amortización que se ha determinado de 100 años y el tiempo de uso, que en este caso son 6 meses. Se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$A = \frac{C_{inicial} \cdot t_{uso}}{Periodo} \quad (ec. 1)$$

Con ella, de la forma en que se ha explicado, se da lugar al cuadro de maquinaria:

Tabla 3. Cuadro de maquinaria

Nº	Código	Unidad	Descripción	Importe		
				Precio (€)	Cantidad	Total (€)
1	MA.01	h	Placa calefactora agitadora	0,1	90	9
2	MA.02	ud	Espectro de RMN	35	25	875
3	MA.03	h	Balanza analítica	0,2	4	0,8
4	MA.04	ud	Espectro de fluorescencia	20	30	600
5	MA.05	h	Rotavapor	0,5	15	7,5
6	MA.06	h	Ordenador	1	15	15
7	MA.07	h	Reactor de fotocatalisis con LEDs	10	12	120
8	MA.08	ud	Cromatograma de gases	20	15	300
9	MA.09	ud	Espectro UV-Visible	15	33	495
Precio total maquinaria (€)						2422,30



4. CUADRO DE MATERIALES

Se expone en la siguiente tabla todo el conjunto de materiales utilizado junto a los precios de cada uno, los cuales dan lugar al cuadro de materiales, al igual que se hizo para el cuadro de mano de obra.

Tabla 4. Cuadro de materiales

Nº	Código	Unidad	Descripción	Importe		
				Precio (€)	Cantidad	Total (€)
1	ML.01	ud	Estropajo	0,35	1	0,35
2	ML.02	L	Jabón	1,85	1	1,85
3	ML.03	ud	Rollo de papel	1,5	2	3
4	ML.04	ud	Rollo de papel de aluminio	2,05	1	2,05
5	ML.05	ud	Limpiapipas	0,15	3	0,45
6	ML.06	ud	Rotulador permanente Staedtler	1,77	1	1,77
7	ML.07	L	Acetona	4,25	1	4,25
8	ML.08	L	Dimetilsulfóxido, 99,9 %	261	0,8	208,8
9	ML.09	L	Ciclohexano, 99,9 %	90,4	0,02	1,808
10	ML.10	L	1,4-Dioxano, 99,5 %	140,4	0,02	2,808
11	ML.11	L	N,N-Dimetilformamida, 99%	123,2	0,02	2,464
12	ML.12	L	Metanol, 99,9 %	38,2	0,05	1,91
13	ML.13	L	Acetato de etilo	74,2	1	74,2
14	ML.14	L	Acetonitrilo 99 %	74,8	0,45	33,66
15	ML.15	L	Hexano 99 %	264	2,5	660
16	ML.16	L	Diclorometano 99 %	145	1	145
17	ML.17	L	Tetrahidrofurano, 99,9 %	129,2	0,02	2,584
18	ML.18	L	Etanol extra puro, 96 %	18,89	0,01	0,1889
19	ML.19	kg	Cloroformo deuterado	452	0,5	226
20	ML.20	L	Agua destilada	0,01	2	0,02
21	ML.21	L	Tolueno	52,6	0,2	10,52
22	ML.22	L	Trietilamina, 99,5 %	58	0,01	0,58
23	ML.23	L	N,N-Diisopropiletilamina	445	0,001	0,445
24	ML.24	kg	3,5-dimetil-1H-pirrol-2-carbaldehído, 95 %	320000	0,003	960
25	ML.25	g	4-Mercaptobenzonitrilo	55,2	0,35	19,32
26	ML.26	g	2-(trifluorometil)bencenotiol	19,6	2	39,2
27	ML.27	g	3-(trifluorometil)bencenotiol	23,45	2	46,9
28	ML.28	kg	2,4-Dimetil-1H-pirrol	3540	0,001	3,54
29	ML.29	g	9,10-Dimetilantraceno	107	0,033	3,531
30	ML.30	g	4-dimetilaminopiridina	4,66	0,01	0,0466
31	ML.31	L	Ácido bromhídrico	87	0,001	0,087
32	ML.32	L	Ácido clorhídrico 1M	11,82	0,01	0,1182



33	ML.33	kg	Ácido p-toluenosulfónico	25,9	0,0001	0,00259
34	ML.34	kg	N-Bromosuccinimida	174000	0,001	174
35	ML.35	kg	Sulfato de magnesio anhidro	328	0,02	6,56
36	ML.36	kg	Tiosulfato de sodio, 99 %	41,18	0,01	0,4118
37	ML.37	kg	Bicarbonato de sodio 99,7 %	43,5	0,0001	0,00435
38	ML.38	kg	Carbonato de potasio	145	0,001	0,145
39	ML.39	kg	Yoduro de cobre	464	0,004	1,856
40	ML.40	L	Eterato dietílico de trifluoruro de boro	156	0,01	1,56
41	ML.41	kg	Cloruro de amonio	14,65	0,001	0,01465
42	ML.42	kg	NaOH	39,86	0,0001	0,003986
43	ML.43	L	Etilenglicol	33,18	0,001	0,03318
44	ML.44	g	Boc ₂ o	1,55	0,01	0,0155
45	ML.45	kg	Arena	113	0,1	11,3
46	ML.46	kg	Sílica gel	348	0,4	139,2
47	ML.47	ud	Imán agitador	1,68	3	5,04
48	ML.48	ud	Micropipeta 1000µL	250	1	250
49	ML.49	ud	Micropipeta 200 µL	250	1	250
50	ML.50	ud	Micropipeta 5000µL	250	1	250
51	ML.51	ud	Vaso de precipitados de 250 mL	2,54	2	5,08
52	ML.52	ud	Vaso de precipitados de 500 mL	5,5	1	5,5
53	ML.53	ud	Probeta 10 mL	2,95	1	2,95
54	ML.54	ud	Probeta 100 mL	4,18	1	4,18
55	ML.55	ud	Pipeta Pasteur	0,04	60	2,4
56	ML.56	ud	Matraz de fondo redondo 250 ml	8,9	2	17,8
57	ML.57	ud	Matraz de fondo redondo 500 ml	12,55	2	25,1
58	ML.58	ud	matraz kitasato	6,08	1	6,08
59	ML.59	ud	Matraz Erlenmeyer 250 mL	25,7	2	51,4
60	ML.60	ud	Matraz de fondo redondo de tres bocas 250 ml	15,59	1	15,59
61	ML.61	ud	Matraz Schlenk	26,95	2	53,9
62	ML.62	ud	Soporte de matraces	182	2	364
63	ML.63	ud	Bomba de mano	16,73	1	16,73
64	ML.64	ud	Pinza 2 dedos	5,02	3	15,06
65	ML.65	ud	Serpentín refrigerante	36,02	1	36,02
66	ML.66	ud	Tube RMN	2,02	3	6,06
67	ML.67	ud	Papel de filtro	0,05	7	0,35
68	ML.68	ud	Espátula	1,58	2	3,16
69	ML.69	ud	Capilar para TLC 1 uL	0,23	4	0,92
70	ML.70	ud	Cubeta de revelado para TLC	12	2	24



71	ML.71	ud	Placas sílice con soporte de alúmina 20 x 20 (cm)	7,64	4	30,56
72	ML.72	ud	Embudo de decantación 250 mL	31,26	1	31,26
73	ML.73	ud	Embudo de adición con llave de PTFE 50 mL	48,59	1	48,59
74	ML.74	ud	Embudo de sólidos de polipropileno	2,3	1	2,3
75	ML.75	ud	Embudo de vidrio para líquidos	2,15	1	2,15
76	ML.76	ud	Dean-Stark	95,4	1	95,4
77	ML.77	ud	Embudo pesasustancias de vidrio 6 mL	32,45	1	32,45
78	ML.78	ud	Cubeta 10x10 mm	8,34	6	50,04
79	ML.79	ud	Columna destilación fraccionada	93,25	1	93,25
80	ML.80	ud	Columna de vidrio 400 mL	30,15	1	30,15
81	ML.81	ud	Vial	0,14	40	5,6
82	ML.82	ud	Vial con cierre séptum	0,85	20	17
83	ML.83	ud	Tubos de ensayo 10 mL	0,16	25	4
84	ML.84	ud	Gradilla para tubos de ensayo	18,75	1	18,75
85	ML.85	ud	Secador eléctrico	29	1	29
86	ML.86	ud	Gafas de protección	7	1	7
87	ML.87	ud	Bata de laboratorio	19	1	19
88	ML.88	ud	Caja guantes de nitrilo	7,53	2	15,06
89	ML.89	ud	Mascarilla	4,46	1	4,46
Precio total cuadro de material						4739,90



5. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS

A continuación, se presenta el cuadro de precios descompuestos, que han sido divididos en capítulos y subcapítulos para la diferenciación de los datos. Siguen la estructura del procedimiento experimental.

Tabla 5. Cuadro de precios descompuestos

Nº Código	Descripción capítulo					
	1. Síntesis y caracterización de los BODIPYs					
1.1	BODIPY NC-BDP-Br (ud)	Cantidad	Unidad	Precio unitario (€/u)	Precio parcial (€)	Total (€)
	Graduado en ingeniería química	45	h	15	675	
	Rotavapor	5	h	0,5	2,5	
	Placa calefactora agitadora	35	h	0,1	3,5	
	Balanza analítica	1	h	0,2	0,2	
	3,5-dimetilpirrol-2-carboxaldehído, 95%	0,0002	kg	320000	64	
	4-Mercaptobenzonitrilo	0,35	g	55,2	19,32	
	2,4-Dimetil-1H-pirrol	0,0005	kg	3540	1,77	
	Yoduro de cobre	0,0015	kg	464	0,696	
	Ácido bromhídrico	0,0005	L	87	0,0435	
	Cloroformo deuterado	0,2	L	452	90,4	
	Diclorometano 99%	0,5	L	145	72,5	
	Acetato de etilo	0,4	L	74,2	29,68	
	Hexano 99%	1	L	264	264	
	Agua destilada	0,35	L	0,01	0,0035	
	Metanol, 99,9%	0,03	L	38,2	1,146	
	Tolueno	0,2	L	52,6	10,52	
	Eterato dietílico de trifluoruro de boro	0,005	L	156	0,78	
	Tetrahidrofurano	0,02	L	18,89	0,3778	
	Ciclohexano, 99,9%	0,02	L	90,4	1,808	
	N,N-Dimetilformamida, 99%	0,02	L	123,2	2,464	
	1,4-Dioxano, 99,5%	0,02	L	140,4	2,808	
	Acetonitrilo 99%	0,02	L	74,8	1,496	
	Dimetilsulfóxido, 99,9%	0,4	L	261	104,4	
	Trietilamina, 99,5%	0,0033	L	58	0,1914	
	Sulfato de magnesio anhidro	0,01	kg	328	3,28	
	N-Bromosuccinimida	0,0002	kg	174000	34,8	
	Tiosulfato de sodio, 99%	0,005	kg	41,18	0,2059	
	Bicarbonato de sodio, 99,7%	0,0001	kg	43,5	0,00435	
	Arena	0,033	kg	113	3,729	



Síntesis, caracterización y estudio de la actividad fotocatalítica de colorantes basados en BODIPYs asimétricos



	Sílice	0,2	kg	348	69,6	
	Espectro absorción UV-vis	33	ud	15	495	
	Espectro fluorescencia	30	ud	20	600	
	Espectro de RMN	8	ud	35	280	
	Cromatograma de gases	6	ud	20	120	
	Medios auxiliares	3	%	2956,22	88,69	
	Costes indirectos	3	%	3044,91	91,35	
						3136,26
1.2	BODIPY CF₃(o)-BDP-Br (ud)	Cantidad	Unidad	Precio unitario (€/u)	Precio parcial (€)	Total (€)
	Graduado en ingeniería química	50	h	15	750	
	Rotavapor	5	h	0,5	2,5	
	Placa calefactora agitadora	35	h	0,1	3,5	
	Balanza analítica	1	h	0,2	0,2	
	3,5-dimetilpirrol-2-carboxaldehído, 95%	0,0014	kg	320000	448	
	2-(trifluorometil)bencenotiol	2	g	19,6	39,2	
	2,4-Dimetil-1H-pirrol	0,0005	kg	3540	1,77	
	Yoduro de cobre	0,0015	kg	464	0,696	
	Ácido bromhídrico	0,0005	L	87	0,0435	
	Cloroformo deuterado	0,2	L	452	90,4	
	Diclorometano 99%	0,3	L	145	43,5	
	Acetato de etilo	0,3	L	74,2	22,26	
	Hexano 99%	1	L	264	264	
	Agua destilada	0,35	L	0,01	0,0035	
	Metanol, 99,9%	0,02	L	38,2	0,764	
	Eterato dietílico de trifluoruro de boro	0,005	L	156	0,78	
	Dimetilsulfóxido, 99,9%	0,2	L	261	52,2	
	Trietilamina, 99,5%	0,0033	L	58	0,1914	
	NaOH	0,00005	kg	39,86	0,001993	
	Sulfato de magnesio anhidro	0,01	kg	328	3,28	
	etilenglicol	0,001	L	33,18	0,03318	
	Cloruro de amonio	0,001	kg	14,65	0,01465	
	N-Bromosuccinimida	0,0004	kg	174000	69,6	
	Tiosulfato de sodio, 99%	0,005	kg	41,18	0,2059	
	Ácido clorhídrico 1M	0,01	L	11,82	0,1182	
	Ácido p-toluenosulfónico	0,0001	kg	25,9	0,00259	
	Arena	0,033	kg	113	3,729	
	Sílice	0,2	kg	348	69,6	
	Espectro de RMN	8	ud	35	280	
	Cromatograma de gases	6	ud	20	120	
	Medios auxiliares	3	%	2266,59	67,99	



	Costes indirectos	3	%	2334,59	70,04	
						2404,63
1.3	BODIPY CF3(m)-BDP-Br (ud)	Cantidad	Unidad	Precio unitario (€/u)	Precio parcial (€)	Total (€)
	Graduado en ingeniería química	45	h	15	675	
	Rotavapor	5	h	0,5	2,5	
	Placa calefactora agitadora	20	h	0,1	2	
	Balanza analítica	1	h	0,2	0,2	
	3,5-dimetilpirrol-2-carboxaldehído, 95%	0,0014	kg	320000	448	
	3-(trifluorometil)bencenotiol	2	g	23,45	46,9	
	Yoduro de cobre	0,001	kg	464	0,464	
	Acetato de etilo	0,3	L	74,2	22,26	
	Hexano 99%	0,5	L	264	132	
	Agua destilada	0,35	L	0,01	0,0035	
	Dimetilsulfóxido, 99,9%	0,2	L	261	52,2	
	Trietilamina, 99,5%	0,0033	L	58	0,1914	
	Diclorometano 99%	0,2	L	145	29	
	Carbonato de potasio	0,001	kg	145	0,145	
	4-dimetilaminopiridina	0,01	g	4,66	0,0466	
	NaOH	0,00005	kg	39,86	0,001993	
	Acetonitrilo 99%	0,05	L	74,8	3,74	
	N,N-Diisopropiletilamina	0,001	L	445	0,445	
	Boc2o	0,01	g	1,55	0,0155	
	Arena	0,033	kg	113	3,729	
	Sílice	0,2	kg	348	69,6	
	Espectro de RMN	5	ud	35	175	
	Cromatograma de gases	3	ud	20	60	
	Medios auxiliares	3	%	1723,44	51,70	
	Costes indirectos	3	%	1775,15	53,25	
						1828,40
2. Fotocatálisis						
2.1	Fotocatálisis (ud)	Cantidad	Unidad	Precio unitario (€/u)	Precio parcial (€)	Total (€)
	Graduado en ingeniería química	45	h	15	675	
	Balanza analítica	1	h	0,2	0,2	
	Acetonitrilo 99%	0,2	L	74,8	14,96	
	Etanol extra puro, 96%	0,01	L	18,89	0,1889	
	Reactor fotocatalisis	12	h	10	120	
	Espectro de RMN	4	ud	35	140	
	9,10-Dimetilantraceno	0,033	g	107	3,531	
	Medios auxiliares	3	%	953,88	28,62	



	Costes indirectos	3	%	982,50	29,47	
						1011,97
3. Equipos de protección individual y seguridad						
3.1	EPI's (ud)	Cantidad	Unidad	Precio unitario (€/u)	Precio parcial (€)	Total (€)
	Gafas de protección	1	ud	7,00	7,00	
	Bata de laboratorio	1	ud	19,00	19,00	
	Caja de guantes de nitrilo	2	ud	7,53	15,06	
	Mascarilla	1	ud	4,46	4,46	
	Costes indirectos	3	%	45,52	1,37	
						46,89
4. Material inventariable						
4.1	Material inventariable (ud)	Cantidad	Unidad	Precio unitario (€/u)	Precio parcial (€)	Total (€)
	Imán agitador	3	ud	1,68	5,04	
	Micropipeta 1000µL	1	ud	250	250,00	
	Micropipeta 200 µL	1	ud	250	250,00	
	Micropipeta 5000µL	1	ud	250	250,00	
	Vaso de precipitados de 250 mL	2	ud	2,54	5,08	
	Vaso de precipitados de 500 mL	1	ud	5,5	5,50	
	Probeta 10 mL	1	ud	2,95	2,95	
	Probeta 100 mL	1	ud	4,18	4,18	
	Pipeta Pasteur	60	ud	0,04	2,40	
	Matraz de fondo redondo 250 ml	2	ud	8,9	17,80	
	Matraz de fondo redondo 500 ml	2	ud	12,55	25,10	
	matraz kitasato	1	ud	6,08	6,08	
	Matraz Erlenmeyer 250 mL	2	ud	25,7	51,40	
	Matraz de fondo redondo de tres bocas 250 ml	1	ud	15,59	15,59	
	Matraz Schlenk	2	ud	26,95	53,90	
	Soporte de matraces	2	ud	182	364,00	
	Bomba de mano	1	ud	16,73	16,73	
	Pinza 2 dedos	3	ud	5,02	15,06	
	Serpentín refrigerante	1	ud	36,02	36,02	
	Tubo RMN	3	ud	2,02	6,06	
	Papel de filtro	7	ud	0,05	0,35	
	Espátula	2	ud	1,58	3,16	
	Capilar para TLC 1 uL	4	ud	0,23	0,92	
	Cubeta de revelado para TLC	2	ud	12	24,00	
	Placas sílice con soporte de alúmina 20 x 20 (cm)	4	ud	7,64	30,56	



	Embudo de decantación 250 mL	1	ud	31,26	31,26	
	Embudo de adición con llave de PTFE 50 mL	1	ud	48,59	48,59	
	Embudo de sólidos de polipropileno	1	ud	2,3	2,30	
	Embudo de vidrio para líquidos	1	ud	2,15	2,15	
	Dean-Stark	1	ud	95,4	95,40	
	Embudo pesasustancias de vidrio 6 mL	1	ud	32,45	32,45	
	Cubeta 10x10 mm	6	ud	8,34	50,04	
	Columna destilación fraccionada	1	ud	93,25	93,25	
	Columna de vidrio 400 mL	1	ud	30,15	30,15	
	Vial	40	ud	0,14	5,60	
	Vial con cierre séptum	20	ud	0,85	17,00	
	Tubos de ensayo 10 mL	25	ud	0,16	4,00	
	Gradilla para tubos de ensayo	1	ud	18,75	18,75	
	Secador eléctrico	1	ud	29	29,00	
	Rotulador permanente Staedtler	1	ud	1,77	1,77	
	Rollo de papel de aluminio	1	ud	2,05	2,05	
	Costes indirectos	3	%	1905,64	57,17	
						1962,81
	5. Limpieza de material					
5.1	Limpieza de material (ud)	Cantidad	Unidad	Precio unitario (€/u)	Precio parcial (€)	Total (€)
	Graduado en ingeniería química	5	h	15	75	
	Estropajo	1	ud	0,35	0,35	
	Jabón	1	L	1,85	1,85	
	Rollo de papel	2	ud	1,5	3	
	Limpiapiipas	3	ud	0,15	0,45	
	Acetona	1	L	4,25	4,25	
	Agua destilada	0,95	L	0,01	0,0095	
	Medios auxiliares	3	%	84,91	2,55	
	Costes indirectos	3	%	87,46	2,62	
						90,08
	6. Reuniones					
6.1	Planificación del trabajo (ud)	Cantidad	Unidad	Precio unitario (€/u)	Precio parcial (€)	Total (€)
	Graduado en ingeniería química	20	ud	15	300	
	Tutor responsable del proyecto	20	ud	25	500	
	Cotutor responsable del proyecto	7	ud	25	175	
	Tutor experimental	20	ud	20	400	
	Medios auxiliares	3	%	1375	41,25	



	Costes indirectos	3	%	1416,25	42,49	
						1458,74
6.2	Resultados del procedimiento experimental (ud)	Cantidad	Unidad	Precio unitario (€/u)	Precio parcial (€)	Total (€)
	Graduado en ingeniería química	20	ud	15	300	
	Tutor responsable del proyecto	20	ud	25	500	
	Cotutor responsable del proyecto	5	ud	25	125	
	Tutor experimental	20	ud	20	400	
	Ordenador	5	h	1	5	
	Medios auxiliares	3	%	1330	39,9	
	Costes indirectos	3	%	1369,9	41,10	
						1411,00
6.3	Revisiones del trabajo (ud)	Cantidad	Unidad	Precio unitario (€/u)	Precio parcial (€)	Total (€)
	Graduado en ingeniería química	70	ud	15	1050	
	Tutor responsable del proyecto	20	ud	25	500	
	Cotutor responsable del proyecto	15	ud	25	375	
	Ordenador	10	h	1	10	
	Medios auxiliares	3	%	1935	58,05	
	Costes indirectos	3	%	1993,05	59,79	
						2052,84



6. PRESUPUESTO PARCIAL

En la tabla que se muestra a continuación se tienen los presupuestos parciales para cada uno de los seis capítulos.

Tabla 6. Presupuestos parciales por capítulos

Nº Código	Descripción capítulo				
	1. Síntesis y caracterización de los BODIPYs				
	Descripción	ud	Medición	Precio (€)	Precio total (€)
1.1	BODIPY NC-BDP-Br (ud)	ud	1,00	3136,26	3136,26
1.2	BODIPY CF ₃ (o)-BDP-Br (ud)	ud	1,00	2404,63	2404,63
1.3	BODIPY CF ₃ (m)-BDP-Br (ud)	ud	1,00	1828,40	1828,40
	Presupuesto parcial capítulo 1				7369,29
	2. Fotocatálisis				
2.1	Fotocatálisis (ud)	ud	1,00	1011,97	1011,97
	Presupuesto parcial capítulo 2				1011,97
	3. Equipos de protección individual y seguridad				
3.1	EPI's (ud)	ud	1,00	46,89	46,89
	Presupuesto parcial capítulo 3				46,89
	4. Material inventariable				
4.1	Material inventariable (ud)	ud	1,00	1962,81	1962,81
	Presupuesto parcial capítulo 4				1962,81
	5. Limpieza de material				
5.1	Limpieza de material (ud)	ud	1,00	90,08	90,08
	Presupuesto parcial capítulo 5				90,08
	6. Reuniones				
6.1	Planificación del trabajo (ud)	ud	1,00	1458,74	1458,74
6.2	Resultados del procedimiento experimental (ud)	ud	1,00	1411,00	1411,00
6.3	Revisiones del trabajo (ud)	ud	1,00	2052,84	2052,84
	Presupuesto parcial capítulo 6				4922,58



7. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL, POR CONTRATA Y BASE DE LICITACIÓN

Primero, se obtiene el presupuesto de ejecución material (PEM) como la suma de los presupuestos parciales, obtenidos en el apartado anterior. Después, se calcula el presupuesto de ejecución por contrata (PEC) aplicando los gastos generales, que son del 13%. Por último, para obtener el presupuesto base de licitación se aplica el 21% de IVA al presupuesto de ejecución por contrata, dando lugar así a la cantidad final.

1. Síntesis y caracterización de los BODIPYs	7369,29
2. Fotocatálisis	1011,97
3. Equipos de protección individual y seguridad	46,89
4. Material inventariable	1962,81
5. Limpieza de material	90,08
6. Reuniones	4922,58
Total	15403,62 €

Asciende el presupuesto de ejecución material a la expresada cantidad de **QUINCE MIL CUATROCIENTOS TRES EUROS CON SESENTA Y DOS CÉNTIMOS**

Presupuesto de ejecución material	15403,62
Gastos generales 13%	2002,47
Beneficio industrial 0%	0,00
Presupuesto ejecución por contrata	17406,09 €

Asciende el presupuesto de ejecución por contrata a la expresada cantidad de **DIECISIETE MIL CUATROCIENTOS SEIS EUROS CON NUEVE CÉNTIMOS**

Presupuesto de ejecución por contrata	17406,09
IVA 21%	3655,28
Presupuesto base de licitación	21061,37

Asciende el presupuesto base de licitación a la expresada cantidad de **VEINTIÚN MIL SESENTA Y UN EUROS CON TREINTA Y SIETE CÉNTIMOS**