

TFM del Máster Universitario en Biotecnología y Bioingeniería

# Síntesis de *p*-metiltiofenoxi y *p*-metilbenzosulfonil Ftalocianinas de Silicio para su aplicación como componentes activos en Redes Metal-Orgánicas

Usuario: **Víctor José Sobrino Bastán**

Tutores: Dra. Ángela Sastre Santos y Dr. Luis Martín Gomis

Grupo de investigación: Diseño y Síntesis Molecular (DySMol)

**Dña. ANGELA SASTRE SANTOS**, Catedrática del área de Química Orgánica del Departamento de Farmacología, Pediatría y Química Orgánica de la Universidad Miguel Hernández de Elche.

**D. LUIS MARTÍN GOMIS**, Profesor Titular del área de Química Orgánica del Departamento de Farmacología, Pediatría y Química Orgánica de la Universidad Miguel Hernández de Elche.

#### CERTIFICAN

Que el presente trabajo titulado:

“

**Síntesis de *p*-metiltiofenoxi y *p*-metilbenzosulfonil Ftalocianinas de Silicio para su aplicación como componentes activos en Redes Metallo-Orgánicas”**

y que constituye la Memoria del Trabajo Fin de Máster en Biotecnología y Bioingeniería, que presenta: **VÍCTOR JOSÉ SOBRINO BASTÁN**

ha sido realizado bajo su supervisión en el Instituto de Bioingeniería, cumpliendo todos los requisitos necesarios.

Y para que así conste, se expide y firma el presente certificado en Elche a 31 de julio de 2021.

Fdo. Prof.<sup>a</sup> Ángela Sastre Santos

Fdo.: Prof. Luis Martín Gomis

## ***Lista de abreviaturas y acrónimo***

$^1\text{H}$ -RMN	Resonancia magnética nuclear de protones
$^{13}\text{C}$ -NMR	Resonancia magnética nuclear de carbono
$\epsilon$	Coefficiente molar de extinción
Brs	Singlete ancho (en RMN)
d	Doblete (en RMN)
dd	Doblete de doblete (en RMN)
DMF	Dimetilformamida
DMSO- $d^6$	Dimetilsulfóxido deuterado
QED	Efectos electrodinámicos de tipo cuántico
H <sub>2</sub> Pc	Ftalocianina de base libre
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto
Hx	Hexano
M	Multiplet (en RMN)
[M + H] *	Ion molecular
MALDI	Desorción/ionización láser asistida por Matriz
MeOH	Metanol
Mmol	Milimol
MOF	Red Metalo-Orgánica
MPc	Ftalocianina metálica
EM	Espectrometría de masas
MW	Microondas
Nm	nanometro
<i>p</i> -	Para
Pc	Ftalocianina
ppm	Partes por millon
S	Singlete ( en RMN)
SURMOF	Superficie de soporte para MOF
TLC	Cromatografía en capa fina
THF	Tetrahidrofurano
Tol	Tolueno
UV-vis	Ultravioleta visible

## Resumen

Las ftalocianinas de silicio presentan una gran versatilidad, debido a ello estas moléculas se están estudiando para emplearse en diferentes campos. Una de las características que presentan las ftalocianinas es que son moléculas ópticamente activas, las cuales al ser irradiadas con una longitud de onda determinada pueden desencadenar una respuesta. Esta característica las hace idóneas para emplearse en dispositivos ópticos, en sistemas fotosintéticos artificiales, emplearse como sensores o emplearse como nuevos materiales sensibles a la luz.

En el presente trabajo, se pretende sintetizar cuatro ftalocianinas de silicio sustituidas periféricamente dos con grupos *p*-metiltiofenoxilo que presentan carácter dador y 2 con grupos *p*-metilbenzosulfonilo con carácter aceptor. Además serán funcionalizadas axialmente con grupos carboxílicos que permitan la unión a nodos metálicos generando enlaces orgánicos para la formación de redes metalo-orgánicas dispuestas sobre superficies (SURMOFs). Estas SURMOFs se emplearán para originar microcavidades ópticas donde estudiar el efecto electrodinámico de tipo cuántico (QED).

**Palabras clave:** Ftalocianina de silicio, SURMOF, *p*-metiltiofenoxilo, *p*-metilbenzosulfonilo

## **Abstract.**

Silicon phthalocyanines have great versatility, due to which these molecules are being studied for use in different fields. One of the characteristics of phthalocyanines is that they are optically active molecules, which when irradiated with a certain wavelength can trigger a response. This characteristic makes them ideal for use in optical devices, in artificial photosynthetic systems, as sensors or as new light-sensitive materials.

In the present work, it is intended to synthesize four peripherally substituted silicon phthalocyanines, two with *p*-toluenesulfide groups that have donor character and 2 with *p*-toluenesulfonyl groups with acceptor character. In addition, they will be axially functionalized with carboxylic groups that allow the union to metallic nodes generating organic bonds for the formation of surface metal-organic framework (SURMOF). These SURMOFs will be used to create optical microcavities where to study the QED effect

**Keywords:** Silicon phthalocyanine, SURMOF, axial methylthiophenoxy, *p*-methylbenzosulfonyl

# ÍNDICE

<b>1.INTRODUCCIÓN</b> .....	8
<b>1.1. Ftalocianina</b> .....	8
<b>1.2. Redes metalo-orgánicas (MOF/SURMOF)</b> .....	9
<b>1.3. Uso de Ftalocianinas en MOF y SURMOF</b> .....	11
<b>2 .Antecedentes</b> .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>3.OBJETIVOS</b> .....	15
<b>4.Resultados</b> .....	176
<b>5.Procedimiento experimental:</b> .....	187
<b>5.1. Síntesis de 5-( 4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo. (5)</b> .....	188
<b>5.2. Síntesis de 5-( 4-metilbenzosulfonil) ftalonitrilo. (6)</b> .....	199
<b>5.3. Síntesis de 5-( 4-metiltiofenoxi)-1,3-diiminoisindolina. (7)</b> .....	19
<b>5.4. Síntesis de 5-( 4-metilbenzosulfonil)-1,3-diiminoisindolina. (8)</b> .....	20
<b>5.5. Síntesis de (RS)<sub>4</sub> -SiPcCl<sub>2</sub>. (9)</b> .....	21
<b>5.6. Síntesis de (RSO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SiPcCl<sub>2</sub>. (10)</b> .....	21
<b>5.7. síntesis de Tereftalato de dibencilo. (11)</b> .....	22
<b>5.8. Sintesis del Ácido 4 - ((benciloxi) carbonil) benzoico. (12)</b> .....	23
<b>5.9. Síntesis de (ArS)<sub>4</sub>-SiPc-(ArCO<sub>2</sub>Bn)<sub>2</sub>. (13)</b> .....	24
<b>5.10. Síntesis de (ArSO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SiPc-(ArCO<sub>2</sub>Bn)<sub>2</sub>. (14)</b> .....	25
<b>5.11. 5,6-bis(4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo. (15)</b> .....	25
<b>5.12. 5,6-bis(4-metilbenzosulfonil) ftalonitrilo. (16)</b> .....	26
<b>5.13. Síntesis del 5,6-bis(4-metiltiofenoxi)-1,3-diiminoisindolina. (17)</b> .....	27
<b>5.14. 5,6-bis(4-metilbenzosulfonil)-1,3-diiminoisindolina. (18)</b> .....	27
<b>5.15. Síntesis de (RS)<sub>8</sub> SiPcCl<sub>2</sub>. (19)</b> .....	28
<b>5.16. Síntesis de (ArSO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-SiPcCl<sub>2</sub>. (20)</b> .....	28
<b>5.17. Síntesis de (ArS)<sub>8</sub>-SiPc-(ArCO<sub>2</sub>Bn)<sub>2</sub>. (21)</b> .....	29
<b>5.18. Síntesis de (ArSO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-SiPc-(ArCO<sub>2</sub>Bn)<sub>2</sub>. (22)</b> .....	30
<b>6.Discusión</b> .....	31
<b>6.1. Síntesis y caracterización de (RS)<sub>2</sub><sub>4</sub> SiPc-(ArCOOH)<sub>2</sub> (13) y (ArSO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SiPc-(ArCO<sub>2</sub>Bn)<sub>2</sub> (14)</b> .....	31
6.1.1. Síntesis y caracterización de 5-( 4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo (5) y 5-(4-metilbenzosulfonil) ftalonitrilo (6).....	331
6.1.2. Síntesis y caracterización de 5-( 4-metiltiofenoxi)-1,3-diiminoisindolina (7) y 5-(4-metilbenzosulfonil)-1,3-diiminoisindolina (8). .....	33

6.1.3. Síntesis y caracterización de (RS) <sub>4</sub> -SiPcCl <sub>2</sub> . ( <b>9</b> ) y (RSO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -SiPcCl <sub>2</sub> . ( <b>10</b> ) .....	34
6.1.4 Síntesis y caracterización del ácido 4-(benciloxi)-carbonil) benzoico ( <b>11</b> ) .....	37
<b>6.2. Síntesis y caracterización de (ArS)<sub>8</sub>-SiPc-(ArCO<sub>2</sub>Bn)<sub>2</sub> (<b>21</b>) y (ArSO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-SiPc-(ArCO<sub>2</sub>Bn)<sub>2</sub> (<b>22</b>).....</b>	<b>43</b>
6.2.1. Síntesis y caracterización de 5,6-bis(4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo ( <b>15</b> ) y 5,6-bis(4-metilbenzosulfonil) ftalonitrilo ( <b>16</b> ).....	43
6.2.2. Síntesis y caracterización del 5,6-bis(4-metiltiofenoxi)-1,3-diiminoisoindolina ( <b>17</b> ) y 5,6-bis(4-metilbenzosulfonil)-1,3-diiminoisoindolina ( <b>18</b> ) .....	45
6.2.3. Síntesis y caracterización de (RS) <sub>8</sub> -SiPcCl <sub>2</sub> ( <b>19</b> ) y (RSO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -SiPcCl <sub>2</sub> ( <b>20</b> ). .....	46
6.2.4. Síntesis y caracterización de (ArS) <sub>8</sub> -SiPc-(ArCO <sub>2</sub> Bn) <sub>2</sub> ( <b>21</b> ) y (ArSO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -SiPc-(ArCO <sub>2</sub> Bn) <sub>2</sub> ( <b>22</b> ). .....	49
<b>7. Conclusiones y proyecciones futuras.....</b>	<b>553</b>
<b>8. Bibliografía.....</b>	<b>54</b>

# 1.INTRODUCCIÓN

## 1.1. Ftalocianina

Las ftalocianinas<sup>1</sup> son moléculas macrocíclicas sintéticas constituidas por cuatro subunidades de isoindol que conforman un anillo, con una cavidad central, que presenta átomos de carbono y nitrógeno de forma alterna. Estas moléculas presentan aromaticidad debido a la alternancia de enlaces simples y dobles, originando una nube  $\pi$  de 18 electrones a ambos lados del anillo. Atendiendo a su complejación central se distinguen dos tipos de ftalocianinas:

- Ftalocianinas base libre ( $H_2Pcs$ ), en la cavidad central posee dos átomos de hidrógeno (Figura 1a).
- Ftalocianinas metálicas (MPcs), en su cavidad central presentan un átomo metálico (Figura 1b).

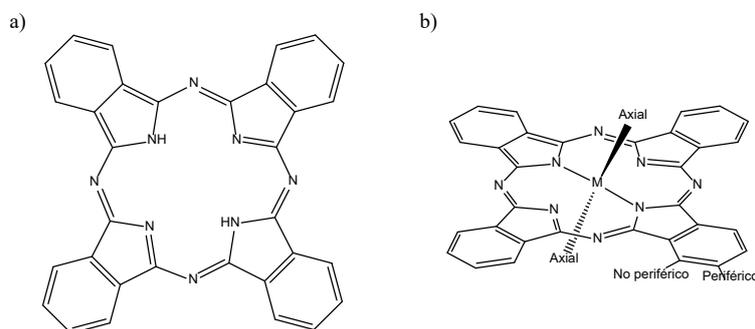


Figura 1. a) Ftalocianina de base libre, b) Ftalocianina metálica

Las ftalocianinas son compuestos químicamente muy versátiles, pueden ser funcionalizadas con relativa sencillez en las denominadas posiciones periféricas,<sup>2,3</sup> en las no periféricas,<sup>4,5</sup> y también en las posiciones axiales (Figura 1b), aunque esto último depende del metal presente en la cavidad central. Esta versatilidad permite modular, desde el diseño, características tales como la solubilidad en determinados disolventes, el carácter electrónico o el comportamiento óptico de la molécula.

Las ftalocianinas son compuestos cromóforos, que tradicionalmente se han empleado como colorantes. Este color que presentan las ftalocianinas viene dado por su comportamiento óptico. Un espectro UV-Vis típico de una MPc (Figura 2) está caracterizado por una intensa banda de absorción, denominada banda Q, presente entre 620-700 nm que corresponde a la energía empleada para transiciones  $\pi$ - $\pi$  HOMO-LUMO de orbitales de diferente simetría.

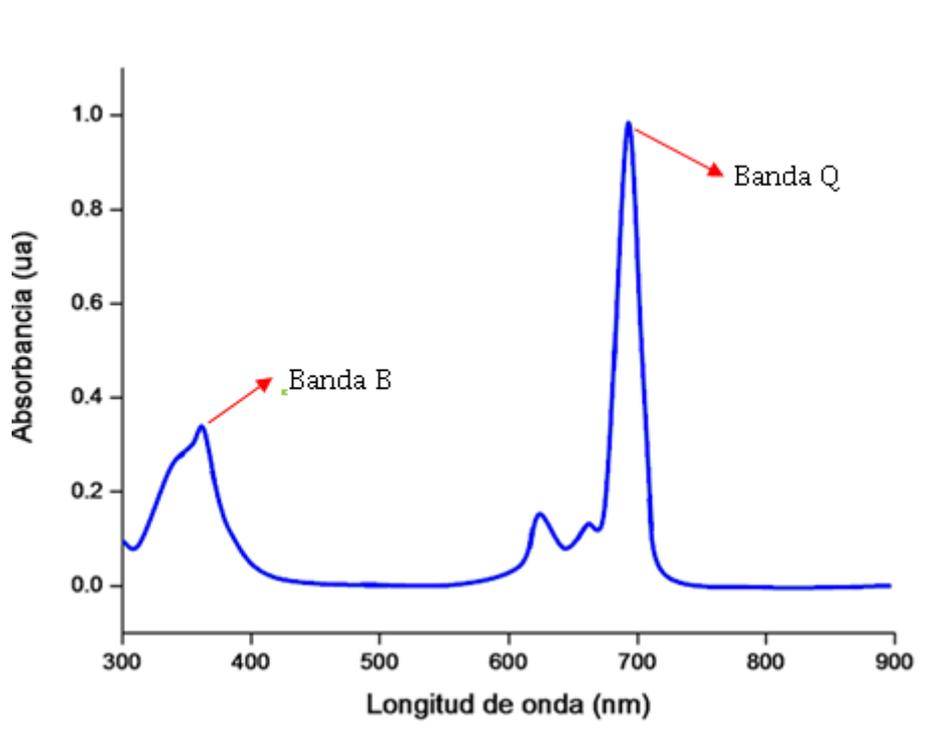


Figura 2) Espectro UV visible típico de una ftalocianina metálica

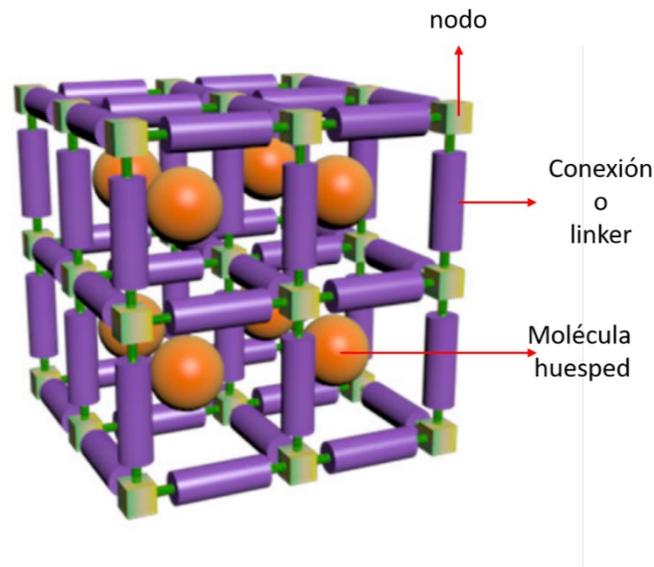
Gracias a estas propiedades y a la versatilidad química de este tipo de compuestos, las ftalocianinas se han empleado en diferentes áreas, como, por ejemplo, como componentes fundamentales de sistemas fotosintéticos artificiales <sup>6,7,8</sup> como sensores, <sup>9</sup> o bien como fotosensibilizadores para terapia fotodinámica en nanomedicina, ya que al excitarse con una longitud de onda adecuada pueden aumentar el estrés oxidativo y desencadenar respuestas en los sistemas biológicos. <sup>10,11,12</sup>

Debido a sus propiedades estructurales y ópticas, uno de los campos en los que las ftalocianinas pueden jugar un papel muy interesante, es en la generación de redes metaloorgánicas de carácter tridimensional, también denominadas MOF (del inglés Metal Organic Framework), que se emplean como materiales nanoestructurados de última generación en aplicaciones tecnológicas.

## 1.2. Redes metal-orgánicas (MOF/SuRMOF)

Las redes metal-organicas (MOFs) son un tipo de material poroso de estructura cristalina y muy estable, que puede albergar, temporalmente y de manera reversible, moléculas huésped en su interior (Figura 3). Están constituidos por moléculas orgánicas que actúan como puentes o conectores (linkers) entre diferentes nodos, (átomos metálicos). La interacción entre nodos

y conectores se debe a enlaces no covalentes (o de coordinación) entre la molécula orgánica y los átomos metálicos.



**Figura 3)** Representación esquemática de una red metalo-orgánica o MOF.

Los MOFs son estructuras muy versátiles y variables, esto es debido a que la mayoría de moléculas orgánicas pueden ser candidatas para realizar estas estructuras. Para que las moléculas sean viables para formar MOF se debe de realizar la funcionalización pertinente que garantice la generación de enlaces coordinantes con el metal o un ligando del grupo de los oxo-metales. Debido a esto, hay una gran variedad de grupos funcionales que se pueden emplear para la generación de clusters, entre los que se incluyen ácidos carboxílicos,<sup>13</sup> piridina,<sup>14</sup> imidazol,<sup>15</sup> triazol,<sup>16</sup> y tetrazol.<sup>17</sup>

La forma en la que se disponen los clusters determinarán la arquitectura que presentan los MOF.<sup>18</sup> La clasificación de estos será:

- SURMOFs: están generados mediante la sobreposición de capas; la orientación de esta red y el espesor de las películas que las conforman son parámetros que se pueden controlar.
- Películas delgadas de MOF depositadas electroquímicamente.
- Películas delgadas de MOF formadas mediante deposición de vapor químico (CVD)
- Películas delgadas de MOF generadas mediante síntesis solvotermal, en la que se deposita el MOF sobre una superficie.

Mediante el proceso de heteroepitaxia también se pueden originar nuevas arquitecturas muy variadas y ricas que originarán estructuras cristalinas puras.

Estos MOFs son un material novedoso con aplicaciones en una amplia variedad de campos. Empleándose para el almacenamiento de gas,<sup>19</sup> separación,<sup>20</sup> y catálisis.<sup>21</sup> Debido a sus buenas propiedades mecánicas, magnéticas, electrónicas, ópticas y termoeléctricas se han empleado para el desarrollo de nuevos dispositivos.<sup>22</sup>

### **1.3. Uso de Ftalocianinas en MOF y SURMOF**

Como se ha señalado anteriormente, las ftalocianinas presentan diferentes características que las convierten en un objetivo a estudio para la generación de nuevos MOFs, como su posible funcionalización periférica y axial, en caso de ftalocianinas metálicas que lo permitan. Las estructuras cristalinas que generan las ftalocianinas son simétricas, presentan los electrones  $\pi$  deslocalizados, son activos ópticamente y son capaces de generar por excitación especies oxidativas.

El empleo de ftalocianinas para generar MOFs no ha sido estudiado ampliamente, sin embargo en la bibliografía se pueden encontrar algunos ejemplos.

El grupo de investigación de Pingwu Du en 2018 empleó ftalocianinas para formar enlaces en los MOFs,<sup>23</sup> generando un MOF bidimensional. Para ello emplearon ftalocianinas de níquel como conectores, funcionalizadas periféricamente con grupos amino que generan un enlace de coordinación con átomos de níquel que actúan como los nodos del MOF.<sup>24</sup> Los módulos de ftalocianina además de actuar como puentes también actúan como un centro catalítico para las reacción de desprendimiento de oxígeno. Esto es debido a que las ftalocianinas tras ser excitadas son capaces de producir especies de oxígeno reactivo. Los resultados de esta investigación mostraron la capacidad de la ftalocianina para formar estructuras MOF de tipo cristalino. (Figura 4). Un ejemplo similar es el publicado por el grupo de Nobuo Kimizuka, un material MOF basado en ftalocianinas de cobre funcionalizadas periféricamente con grupos hidroxilo que se unen con los nodos, también de cobre.<sup>25</sup> En este caso el MOF se utilizó como cátodo para baterías de litio, obteniendo un gran rendimiento y estabilidad. (Figura 5). Y por último, en el grupo de Zhengrong Gu se prepararon materiales MOF conductores bidimensionales con ftalocianinas de níquel<sup>26</sup> que se emplearon como sensores para la

detección de nitritos, presentando un comportamiento sensiblemente mejor que la mayoría de los detectores electroquímicos actuales. (Figura 6)

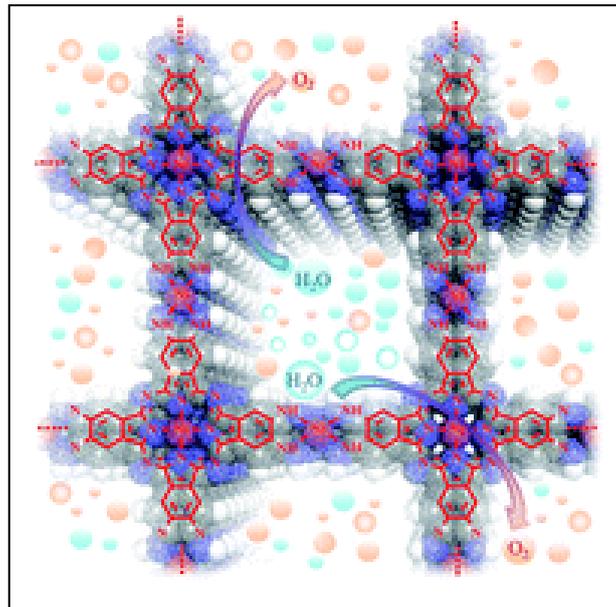


Figura 4) MOF cristalino.

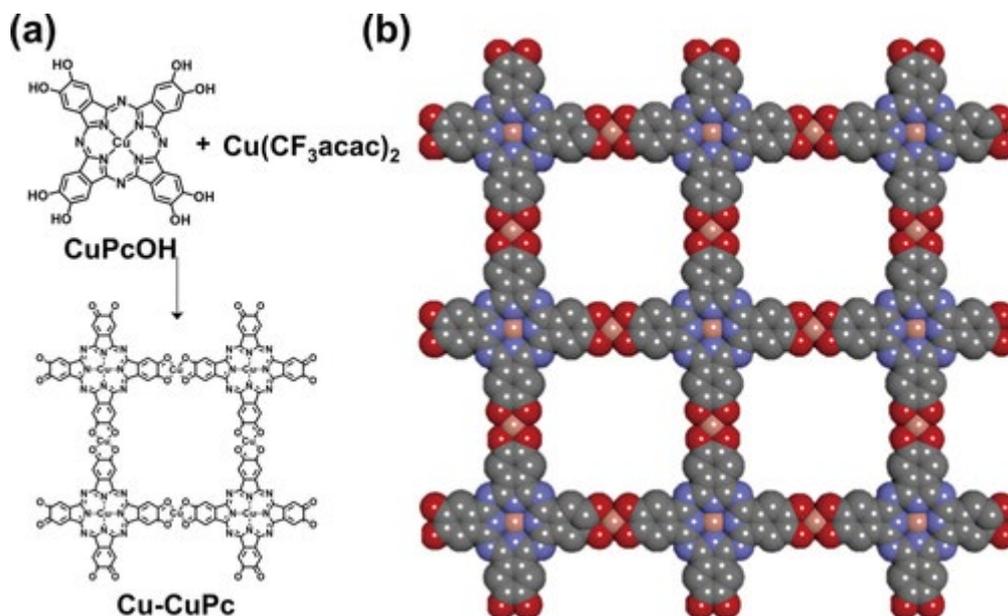
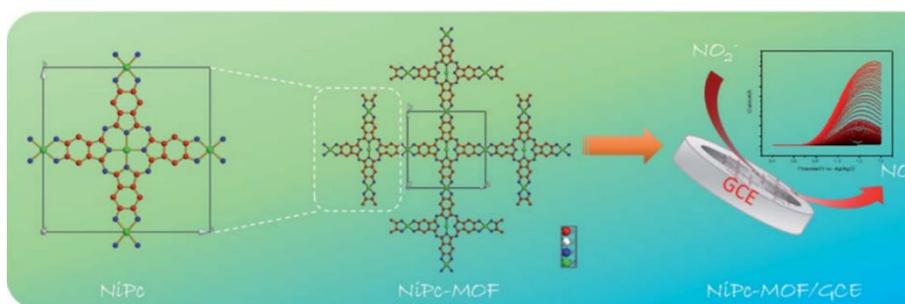


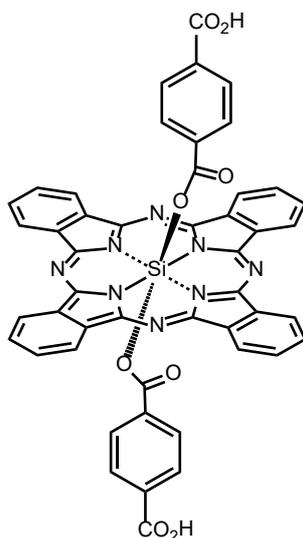
Figura 5) a) Esquema de síntesis de Cu-CuPc. b) Estructura de cuadrícula de Cu-CuPc (gris: carbono, rojo: oxígeno, púrpura: nitrógeno, naranja: cobre)



**Figura 6)** Diagrama esquemático de la preparación de 2D NiPc-MOF y su uso en la detección electroquímica de nitritos.

## Antecedentes.

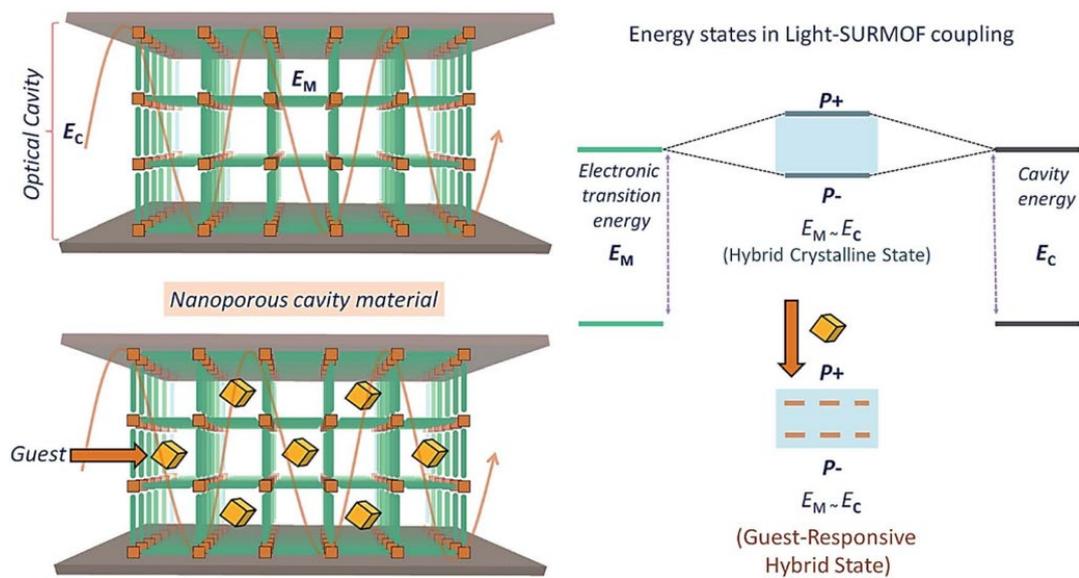
Como antecedente directo del trabajo desarrollado en esta memoria, hay que destacar la síntesis de una ftalocianina de silicio, axialmente funcionalizada con dos grupos ácido carboxílico, y su empleo como conector en la preparación de un material MOF crecido en superficie (SurMOF) en combinación con átomos de Zn, y publicado por el grupo de la Prof.<sup>a</sup> Ángela Sastre del Instituto de Bioingeniería.<sup>27</sup> (Figura 6).



**Figura 6)** Ftalocianina de silicio empleada como conector en la preparación de un material MOF crecido en superficie (SurMOF) en combinación con átomos de Zn.

El SurMOF preparado con esta ftalocianina, en combinación con átomos de Zn y situado en el interior de una microcavidad óptica (formada por 2 espejos de plata), constituye un nuevo material electroóptico poroso capaz de generar efectos electrodinámicos de tipo cuántico (QED) con aplicación en materiales avanzados. Estos QED consisten básicamente en lo siguiente: Cuando se hace incidir un haz de luz de una determinada longitud de onda en una

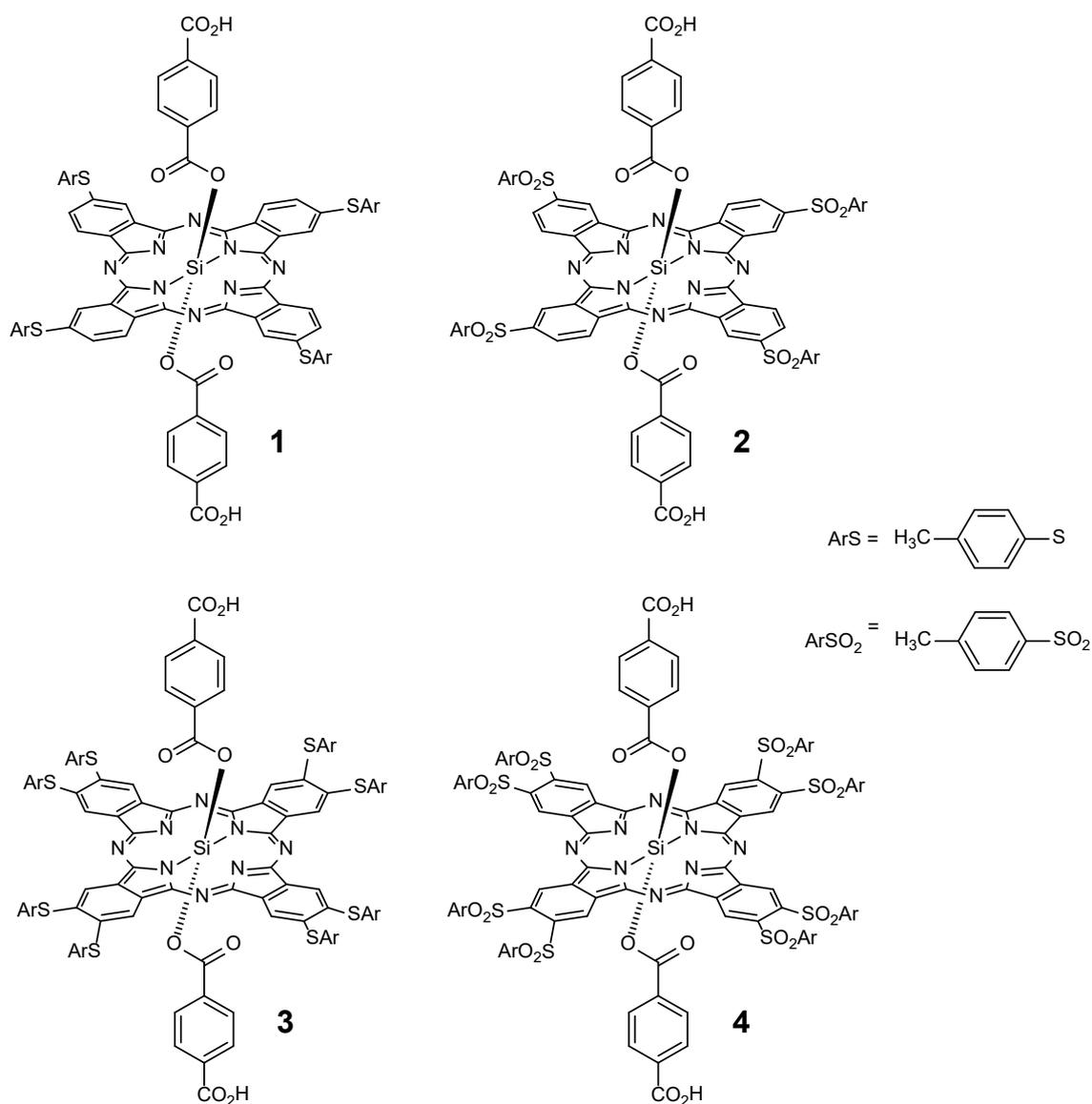
microcavidad de este tipo, se pueden producir acoplamientos entre los estados electrónicos de las moléculas componente (SiPc) y los modos normales de resonancia de la cavidad, lo que genera un desdoblamiento en los niveles de polarización del material (cavidad + SurMOF). (Figura 7). Al ser un material poroso, tiene la capacidad de absorber distintas moléculas huésped, que serán de tamaño apropiado a las dimensiones del poro, lo que provoca variaciones predecibles en la intensidad del desdoblamiento antes señalado. Este fenómeno se puede aprovechar para la fabricación de sensores ultrasensibles nanoestructurados de tamaño reducido.



**Figura 7)** En la parte de la Izquierda se representa de forma esquemática un MOF cristalino nanoporoso en una cavidad óptica, con y sin molécula huésped. En la parte de la derecha se representan los estados de energía híbrida ( $P+$  y  $P-$ ) creados por resonancia de transición electrónica en la cavidad del material.

### 3.OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo es la síntesis y caracterización de 4 ftalocianinas de silicio (Figura 8), sustituidas axialmente con grupos ácido carboxílico para facilitar la formación de los MOFs. Se van a sintetizar las ftalocianinas con 4 y 8 sustituyentes en las posiciones periféricas, de las cuales 2 presentarán sustituyentes *p*-metilbenzosulfonil ( $\text{ArSO}_2$ -), de carácter aceptor de electrones, y las otras 2 presentarán grupos *p*-metiltiofenoxi ( $\text{ArS}$ -) de carácter dador de electrones.



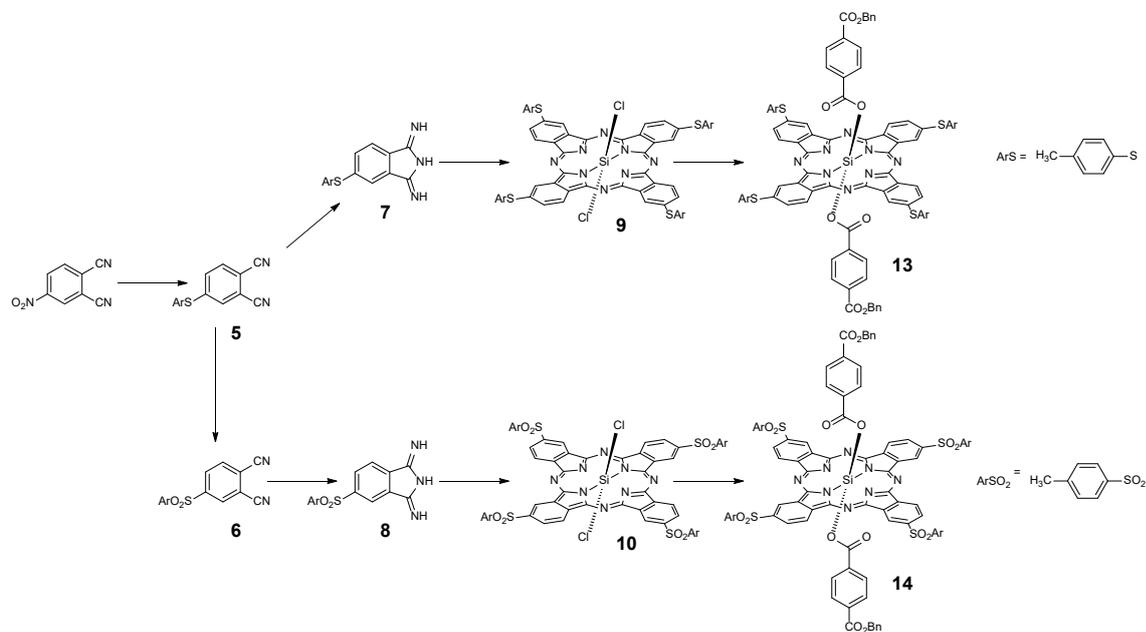
**Figura 8)** Moléculas objetivo a sintetizar en el presente trabajo.

Una vez sintetizados, los compuestos se enviarán para su estudio al grupo del profesor Christof Wöll, en el Karlsruhe Institute of Technology (KIT). Dicho estudio consistirá en la fabricación

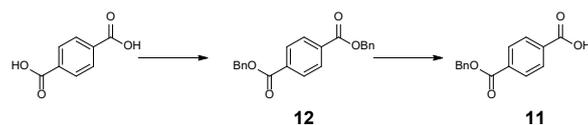
de materiales SurMOF de capas alternadas, una formada por ftalocianinas de carácter dador y otra por ftalocianinas de carácter aceptor. Una vez preparado, este material se incorporará en una micro cavidad óptica, para observar la posible generación de efectos electrodinámicos de tipo cuántico y comprobar si la presencia de un momento dipolar constante e intenso entre la capa aceptora y la capa dadora provoca un desdoblamiento en los niveles de polarización del material de mayor intensidad que el descrito en los antecedentes del grupo.

## 4.Resultados.

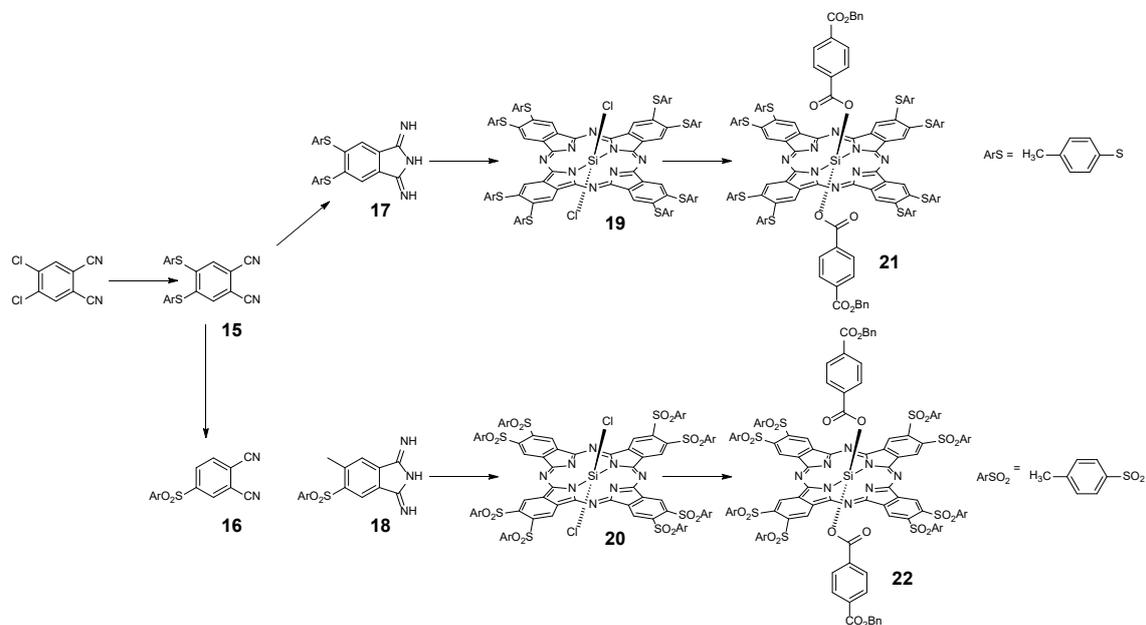
Los resultados obtenidos en el siguiente trabajo se muestran en los esquemas 1-3. Todas las moléculas enumeradas que aparecen en los esquemas han sido sintetizadas experimentalmente.



Esquema 1) Vía sintética de las moléculas obtenidas experimentalmente.



Esquema 2) Vía sintética del sustituyente axial ácido 4-((benciloxi)-carbonil) benzoico.



Esquema 3) Vía sintética de las moléculas obtenidas experimentalmente.

## 5.Procedimiento experimental:

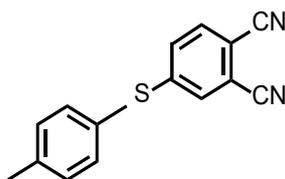
Salvo cuando se indique, los reactivos y disolventes empleados en los procesos de síntesis provienen de casas comerciales (i.e. Sigma-Aldrich) y fueron utilizados sin purificación previa.

Entre los diferentes procesos de síntesis, podemos distinguir reacciones en convencional y otras realizadas en un reactor microondas *CEM*, modelo *Discover SP*.

La caracterización de los diferentes compuestos se realizó por RMN (resonancia magnética nuclear) empleando un equipo Bruker AC 300, los disolventes deuterados utilizados están indicados entre paréntesis y los valores de desplazamiento químico dados en unidades  $\delta$  (ppm). Complementariamente se obtuvieron espectros de masas utilizando un espectrómetro Bruker Microflex equipado con un detector TOF en modo HR, los compuestos analizados se sometieron a la técnica MALDI y fueron inmovilizados en una matriz de ditranol.

Se comprobó el estado de las ftalocianinas preparadas mediante espectros de UV/Vis, así utilizando un espectrofotómetro *Helios Gamma*.

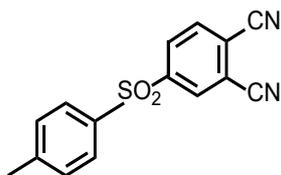
### 5.1. Síntesis de 5-(4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo. (5)



En un matraz de fondo redondo de 100 mL se añaden 2 g (11.55 mmol) de 4-nitro-ftalonitrilo, 1.5 g (12.08 mmol) de 4-metiltiofenol, 2.5 g (18.09 mmol) de  $K_2CO_3$ , y 40 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). Se cierra el sistema, se hace atmósfera de  $N_2$  y se mantiene con agitación y a temperatura ambiente durante 24h. Transcurrido el tiempo, se precipita sobre  $H_2O$ /hielo y se filtra a vacío, el sólido obtenido se lava, primero con agua y luego con etanol frío. Se obtienen así 2.29 g (79%) de 5-( 4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo (5) en forma de sólido color crema que se utiliza en reacciones sucesivas sin purificación adicional.

- $^1H$ -RMN: (300MHz,  $CDCl_3$ , 25°C):  $\delta$ = 7.57 (1H, d,  $J=8.3$ Hz, H-Ar), 7.43 (2H, d,  $J=8.1$ Hz, H-Ar), 7.33-7.23 (4H, m, H-Ar y Ar-Ar), 2.44 (3H, s,  $CH_3$ ) ppm.
- $^{13}C$ -RMN: (75MHz,  $CDCl_3$ , 25°C):  $\delta$ = 149.0, 141.2, 135.3, 133.1, 129.7, 129.5, 124.5, 116.2, 115.5, 115.1, 110.9 y 21.3 ppm.

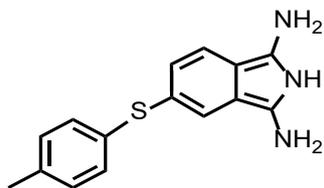
## 5.2. Síntesis de 5-(4-metilbenzosulfonil) ftalonitrilo. (6)



En un matraz de fondo redondo de 1 L se añaden 1.4 g (5.59mmol) 5-(4-metiltiofenoxi)ftalonitrilo (**5**) y 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. La disolución se enfría en un baño agua/hielo y se adiciona, lentamente (30 min) y a través de un embudo de adición de presión compensada, una disolución formada por 1.61 g (9.33mmol) de ácido *m*-cloroperbenzoico (MCPBA) y 100 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Este último paso se repite 3 veces más. Hecha la última adición se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente y se deja con agitación durante 4 días. Transcurrido el tiempo, se neutraliza la disolución con disolución saturada de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> añadiendo 150 g en 400 mL de agua destilada y se lava la fase orgánica con disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub>. La eliminación del disolvente a presión reducida proporciona 1.39 g (88%) de 5-(4-metilbenzosulfonil) ftalonitrilo (**6**) en forma de sólido color crema que se utiliza en reacciones sucesivas sin purificación adicional.

- <sup>1</sup>H-RMN: (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ= 8.30 (1H, d, *J*=1.6Hz, H-Ar), 8.26 (1H, dd, *J*=8.2Hz, *J*=1.6Hz, H-Ar), 7.95 (1H, d, *J*=8.2Hz, H-Ar), 7.84 (2H, d, *J*=8.1Hz, H-Ar), 7.39 (2H, d, *J*=8.1Hz, H-Ar), 2.45 (3H, s, CH<sub>3</sub>) ppm.
- <sup>13</sup>C-RMN: (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ= 147.3, 146.2, 135.7, 134.5, 132.1, 131.5, 130.6, 128.2, 119.4, 117.2, 114.1, 113.9 y 21.6 ppm.

## 5.3. Síntesis de 5-(4-metiltiofenoxi)-1,3-diiminoisoidolina. (7)



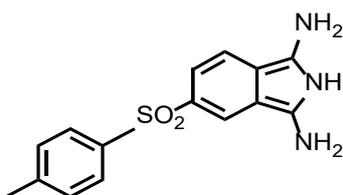
En un matraz de fondo redondo de 250 mL de 2 bocas se añaden 1,8 g (7.20 mmol) de 5-(4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo (**5**), 0.18 g (3.33 mmol) de CH<sub>3</sub>ONa y 150 mL de CH<sub>3</sub>OH. La reacción se mantiene a reflujo de metanol (65°C) mientras se burbujea NH<sub>3</sub> durante 9 h. Transcurrido el tiempo, se trasvasa el crudo de reacción a un cristizador, se deja que el disolvente se evapore al aire y el sólido obtenido se lava repetidamente con agua. Se obtienen 1.85 g (96%)

de 5-(4-metiltiofenoxi)-1,3-diiminoisoindolina (**7**) en forma de sólido color crema que se utiliza en reacciones sucesivas sin purificación adicional

$^1\text{H-RMN}$ :(300MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$ = 7.70 (1H, d,  $J$ =7.9Hz, H-Ar), 7.65 (1H, d,  $J$ =1.4Hz, H-Ar), 7.41 (2H, d,  $J$ =8.1Hz, H-Ar), 7.34 (1H, dd,  $J$ =7.9Hz  $J$ =1.4Hz, H-Ar), 7.27 (2H, d,  $J$ =8.1Hz, H-Ar), 2.38 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

- $^{13}\text{C-RMN}$ :( 75MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$ = 145.4, 140.7, 135.2, 131.8, 131.4, 130.0, 123.0, 121.9 y 21.3 ppm.

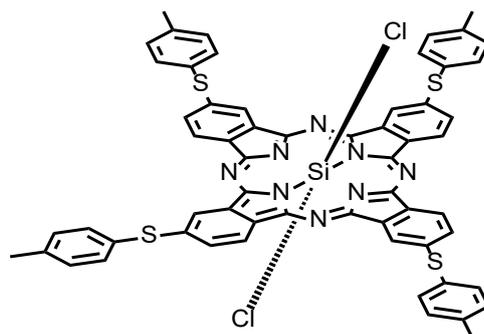
#### 5.4. Síntesis de 5-(4-metilbenzosulfonilo)-1,3-diiminoisoindolina. (**8**)



En un matraz de fondo redondo de 250 mL de 2 bocas se añaden 1.2 g (4.25 mmol) de 5-(4-metilbenzosulfonil)-ftalonitrilo (**6**), 0.12 g (2.23 mmol) de  $\text{CH}_3\text{ONa}$  y 150 mL de  $\text{CH}_3\text{OH}$ . La reacción se mantiene a reflujo de metanol ( $65^\circ\text{C}$ ) mientras se burbujea  $\text{NH}_3$  durante 4 h. Transcurrido el tiempo, se trasvasa el crudo de reacción a un cristizador, se deja que el disolvente se evapore al aire y el sólido obtenido se lava repetidamente con agua. Se obtienen 1.24 g (88%) de 5-(4-metilbenzosulfonilo)-1,3-diiminoisoindolina (**8**) en forma de sólido color crema que se utiliza en reacciones sucesivas sin purificación adicional.

- $^1\text{H-RMN}$ :(300MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$ = 8.47 (1H, d,  $J$ =1.6Hz, H-Ar), 8.19 (1H, dd,  $J$ =7.9Hz,  $J$ =1.6Hz, H-Ar), 8.00 (1H, d,  $J$ =7.9Hz, H-Ar), 7.87 (2H, d,  $J$ =8.4Hz, H-Ar), 7.39 (2H, d,  $J$ =8.4Hz, H-Ar), 2.39 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.
- $^{13}\text{C-RMN}$ :( 75MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$ = 146.6, 146.6, 141.8, 139.3, 138.8, 131.9, 131.4, 129.0, 123.6 y 121.8ppm.

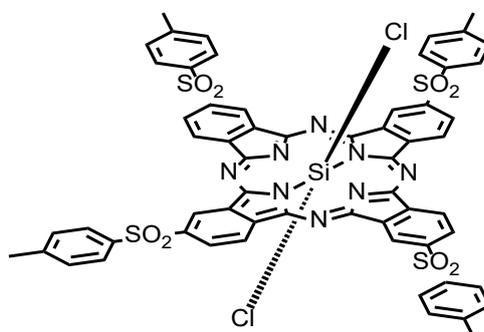
### 5.5. Síntesis de (RS)<sub>4</sub>-SiPcCl<sub>2</sub>. (9)



En un matraz de fondo redondo de 2 bocas de 250 mL se añaden 0.750 g de 5-(4-metiltiofenoxi)-1,3-diiminoisoindolina (**8**) (2.81 mmol) y 7 mL de quinolina. Se cierra el sistema, se hace atmósfera de N<sub>2</sub> y se cubre con papel de aluminio. Se adiciona entonces 0.7 mL de SiCl<sub>4</sub> a través de un tapón de sellado (septum) y la reacción se mantiene a reflujo de quinolina 200°C durante 1 h. Transcurrido el tiempo, se desciende la temperatura del crudo de reacción hasta 60°C y se añaden 100 mL de acetona. Se forma una suspensión que se filtra en caliente, obteniendo un crudo que se lava con acetona, HCl 2M, agua y acetona. Se obtienen 0.757 g de (RSO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SiPcCl<sub>2</sub> (**9**) en forma de sólido verde (99%) que se utiliza en reacciones sucesivas sin purificación adicional.

- UV-vis (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub>/nm: 307, 364, 448, 652, 726.

### 5.6. Síntesis de (RSO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SiPcCl<sub>2</sub>. (10)

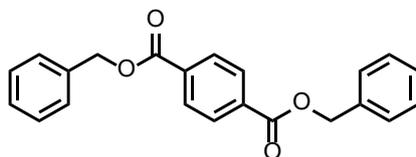


En un matraz de fondo redondo de 2 bocas de 250 mL se añaden 0.750 g de 5-(4-metilbenzosulfonil)-1,3-diiminoisoindolina (**8**) (2.51 mmol) y 7 mL de quinolina. Se cierra el sistema, se hace atmósfera de N<sub>2</sub> y se cubre con papel de aluminio. Se adiciona entonces 0.7 mL de SiCl<sub>4</sub> a través de un tapón de sellado (septum) y la reacción se mantiene a reflujo de quinolina 200°C durante 1 h. Transcurrido el tiempo, se desciende la temperatura del crudo

de reacción hasta 60°C y se añaden 100 mL de acetona. Se forma una suspensión que se filtra en caliente, obteniendo un crudo que se lava con acetona, HCl 2M, agua y acetona. Se obtienen 0.767 g de  $(\text{RSO}_2)_4\text{SiPcCl}_2$  (**10**) en forma de sólido verde (99%) que se utiliza en reacciones sucesivas sin purificación adicional.

UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ : 308, 364, 381, 448, 652, 726.

### 5.7. Síntesis de Tereftalato de dibencilo. (**11**)

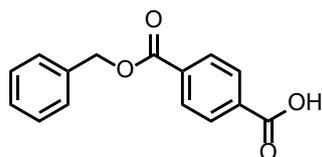


En un matraz de fondo redondo de 250 mL se añaden 5 g (30.10 mmol) de ácido tereftálico, 50 mL de 1,2-dicloroetano (DCE), 10 mL de  $\text{SOCl}_2$  y 10 gotas de DMF. La reacción se mantiene a reflujo de DCE (84°C) durante 5 h. Transcurrido el tiempo, se reduce el volumen de la disolución a una quinta parte y se enfría a -10°C durante, al menos 2 h. Se obtiene un sólido cristalino (dicloruro del ácido tereftálico) que se utiliza tal cual en el siguiente paso.

En un matraz de fondo redondo de 500 mL se añaden 125 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 8.10 g (66.30 mmol) de 4-(*N,N*-dimetil)aminopiridina (DMAP) y 20 mL (20.8 g, 192 mmol) de alcohol bencílico. Sobre esta disolución se añade, lentamente y a través de un embudo de adición de presión compensada, una disolución formada por el dicloruro del ácido tereftálico anterior y 150 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco, y se deja con agitación durante 24 h. Transcurrido el tiempo, se neutraliza con una disolución saturada de  $\text{NaHCO}_3$  y se lava la fase orgánica con HCl 1M,  $\text{H}_2\text{O}$  y finalmente, con una disolución saturada de NaCl. La eliminación del disolvente a presión reducida proporciona 5.6 g (54%) tereftalato de dibencilo (**11**) en forma de sólido blanco que se utiliza en reacciones sucesivas sin purificación adicional.

- $^1\text{H}$ -RMN: (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$ =8.13 (4H, s, H-Ar), 7.49-7.32 (10H, m, 2xPh- $\text{CH}_2$ ), 5.38 (4H, s, Ph- $\text{CH}_2$ ).
- $^{13}\text{C}$ -RMN: (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$ = 165.6, 135.6, 134.0, 129.7, 128.6, 128.4, 128.3 y 67.1ppm

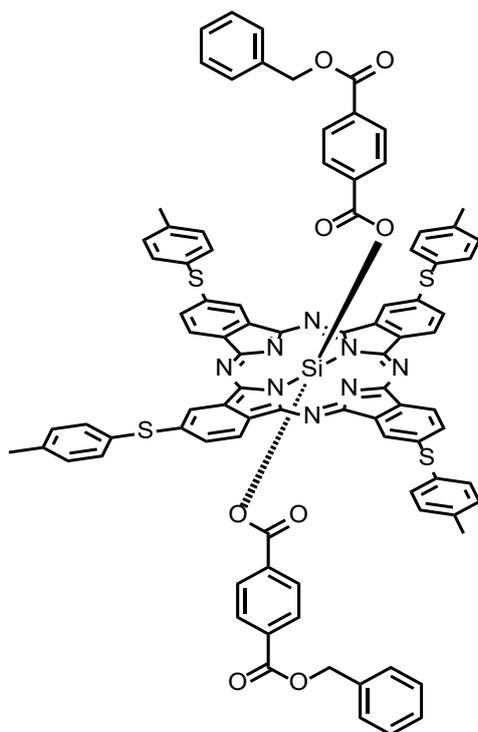
## 5.8. Síntesis del Ácido 4-[(benciloxi)carbonil] benzoico. (12)



En un matraz de fondo redondo de 250 mL se añaden 1 g (2.89 mmol) de tereftalato de dibencilo (**11**) y 100 mL de una mezcla acetona/H<sub>2</sub>O 1:1 v/v. La disolución se mantiene a temperatura ambiente y con agitación constante y sobre ella se añade, lentamente (30 min) y a través de un embudo de adición de presión compensada, una disolución formada por 120 mg de LiOH·H<sub>2</sub>O (5 mmol) y 60 mL una mezcla acetona/H<sub>2</sub>O 3:1 v/v. Una vez hecha la adición, se aumenta la temperatura hasta los 60°C y se mantiene durante 45 min. Transcurrido el tiempo, se elimina la acetona a presión reducida y el crudo de reacción se diluye con 100 mL de agua destilada, se lleva a pH ácido con HCl aq y se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La eliminación del disolvente a presión reducida proporciona 280 mg (38%) de ácido 4 – [(benciloxi)carbonil] benzoico (**12**) en forma de sólido blanco.

- <sup>1</sup>H-RMN: (300MHz, CD<sub>3</sub>OD, 25°C): δ=8.12 (4H, s, H-Ar), 7.50-7.30 (5H, m, OH-Ph), 5.38 (2H, s, CH<sub>2</sub>-Ph).
- <sup>13</sup>C-RMN: (75MHz, CD<sub>3</sub>OD, 25°C): δ= 168.8, 167.0, 137.4, 136.3, 135.2, 130.9, 130.6, 129.7, 129.4, 129.4 y 68.2ppm

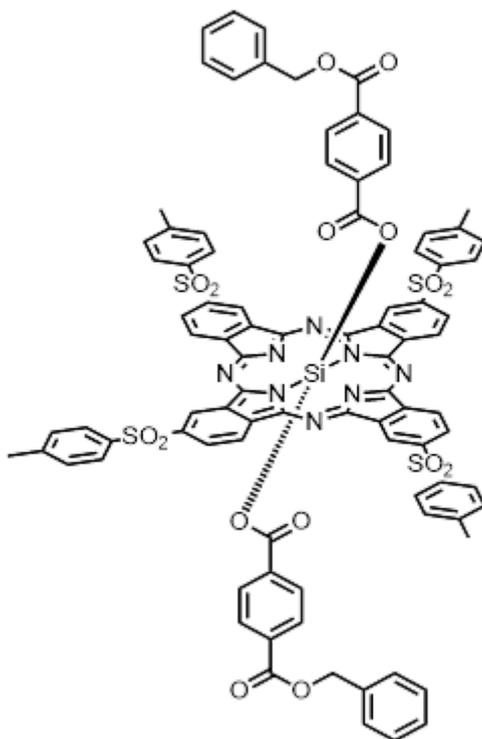
## 5.9. Síntesis de $(\text{ArS})_4\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$ . (13)



En un tubo de microondas se añaden 50 mg de  $(\text{ArS}_2)_4\text{SiPcCl}_2$  (**9**) (0.045 mmol), 35 mg de ácido 4-[[benciloxi]carbonil]benzoico (0.123 mmol) (**12**) y 5 mL de tolueno seco. Se introduce en un reactor de microondas configurado con el siguiente programa: temperatura de seguridad de 155°C, potencia de irradiación de 170W durante 3 h. El crudo de reacción obtenido se precipita en 40 mL de hexano y se purifica por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Se obtiene así 20 mg (29%) de compuesto puro en forma de sólido verde oscuro.

- $^1\text{H-RMN}$ : (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$ = 9.45-9.29 (8H, m, H-Pc), 8.12-8.01 (4H, m, H-Pc), 7.72-7.61 (8H, m, H-Ar periferia), 7.38 (8H, d,  $J=7.8\text{Hz}$ , H-Ar periferia) 7.12-7.09 (10H, m, 2x $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 6.97 (4H, d,  $J=8.4\text{Hz}$  H-Ar axial), 5.18 (4H, d,  $J=8.4\text{Hz}$  H-Ar axial), 4.99 (4H, s, 2x $\text{CH}_2\text{-ph}$ ), 2.52 (12H, s, 4x $\text{CH}_3$ ) ppm.
- UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\log\epsilon$ ): 442 (4.63), 644 (4.69), 717 (5.33).
- MS (MALDI-TOF, dithranol):  $m/z$  [ $\text{M}^+$ ] teórico  $\text{C}_{90}\text{H}_{62}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_4\text{Si}$  1538.334, experimental 1538.3320

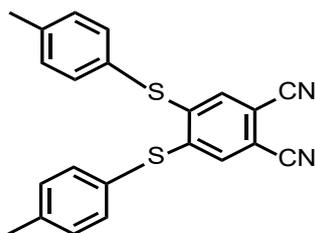
### 5.10. Síntesis de $(\text{ArSO}_2)_4\text{-SiPc}-(\text{ArCO}_2\text{Bn})_2$ . (14)



En un tubo de microondas se añaden 50 mg de  $(\text{ArSO}_2)_4\text{SiPcCl}_2$  (**10**) (0.041 mmol), 31 mg de ácido 4-[(benciloxi) carbonil] benzoico (0.121 mmol) (**12**) y 5 mL de tolueno seco. Se introduce entonces en un reactor de microondas configurado con el siguiente programa: temperatura de seguridad de 155°C, potencia de irradiación de 170W durante 3 h. El crudo de reacción obtenido se precipita en 40 mL de hexano y se purifica por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Se obtiene así 7 mg (10%) de compuesto puro en forma de sólido verde oscuro.

- MS (MALDI-TOF, dithranol): m/z  $[\text{M}^+]$  teórico  $\text{C}_{90}\text{H}_{62}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_4\text{Si}$  1666.294, experimental 1666,291

### 5.11. 5,6-bis(4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo. (15)

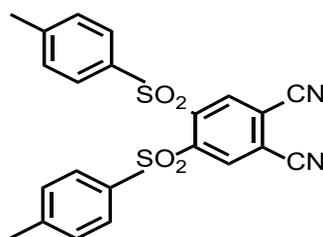


En un matraz de fondo redondo de 100 mL se añaden 2 g (10.15 mmol) de 5-6-dicloro-ftalonitrilo, 3.86 g (24.20 mmol) de 4-metiltiofenol, 21 g (151.94mmol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , y 40 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). Se cierra el sistema, se hace atmósfera de  $\text{N}_2$  y se mantiene con

agitación y a temperatura ambiente durante 24 h. Transcurrido el tiempo, se precipita sobre H<sub>2</sub>O/hielo y se filtra a vacío, el sólido obtenido se lava, con agua y posteriormente con etanol frío. Se obtienen así 2.61 g (69%) 5,6-bis(4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo (**15**) en forma de sólido color crema que se utiliza en reacciones sucesivas sin purificación adicional.

- <sup>1</sup>H-RMN: (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ= 7.44 (4H, d, J=8.0Hz, H-Ar), 7.33 (4H, d, J=8.0Hz, H-Ar), 6.91 (2H, s, H-Ar), 2.46 (6H, s, 2xCH<sub>3</sub>) ppm.
- <sup>13</sup>C-RMN: (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ= 144.4, 141.3, 135.4, 131.4, 129.3, 124.6, 115.5, 111.2 y 21.4 ppm.

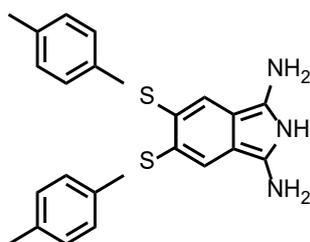
### 5.12. 5,6-bis(4-metilbenzosulfonilo) ftalonitrilo. (**16**)



En un matraz de fondo redondo de 1 L se añaden 1.5 g (4 mmol) de 5,6-bis(4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo (**15**) y 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. La disolución se enfría en un baño agua/hielo y se adiciona, lentamente (30 min) y a través de un embudo de adición de presión compensada, una disolución formada por 3.26 g (19 mmol) de ácido *m*-cloroperbenzoico (MCPBA) y 100 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Este último paso se repite 3 veces más. Tras la última adición se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente y se deja con agitación durante 4 días. Transcurrido el tiempo, se neutraliza con disolución saturada de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> añadiendo 150 g en 400 mL de agua destilada y se lava la fase orgánica con disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub>. La eliminación del disolvente a presión reducida proporciona 1.49 g (85%) de 5,6-bis-(4-metilbenzosulfonilo) ftalonitrilo (**16**) en forma de sólido color crema que se utiliza en reacciones sucesivas sin purificación adicional.

- <sup>1</sup>H-RMN: (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ= 8.78 (2H, s, H-Ar), 7.89 (4H, d, J=8.3Hz, H-Ar), 7.38 (4H, d, J=8.3Hz, H-Ar) 2.46 (6H, s, 2xCH<sub>3</sub>) ppm.
- <sup>13</sup>C-RMN: (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ= 146.2, 145.8, 137.1, 136.2, 129.9, 129.0, 120.5, 113.2 y 21.8 ppm.

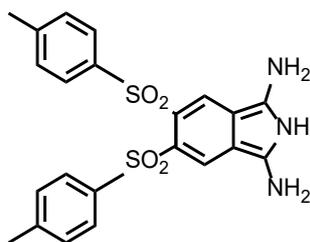
### 5.13. Síntesis del 5,6-bis(4-metiltiofenoxi)-1,3-diiminoisindolina. (17)



En un matraz de fondo redondo de 250 mL de 2 bocas se añaden 1,5 g (4.03 mmol) 5,6-bis(4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo (**15**) 0.150 g (2.78 mmol) de CH<sub>3</sub>ONa y 150 mL de CH<sub>3</sub>OH. La reacción se mantiene a reflujo de metanol (65°C) mientras se burbujea NH<sub>3</sub> durante 7 h. Transcurrido el tiempo, se trasvasa el crudo de reacción a un cristizador, se deja que el disolvente se evapore al aire y el sólido obtenido se lava repetidamente con agua. Se obtienen 1.17 g (75%) del 5,6-bis(4-metiltiofenoxi)-1,3-diiminoisindolina (**17**) en forma de sólido color crema que se utiliza en reacciones sucesivas sin purificación adicional.

- <sup>1</sup>H-RMN:(300MHz, CD<sub>3</sub>OD, 25°C): δ=7.51 (2H, s, H-Ar), 7.37 (4H, d, J=8.0Hz, H-Ar), 7.28 (4H, d, J=8.0Hz, H-Ar), 2.39 (6H, s, 2xCH<sub>3</sub>) ppm.
- <sup>13</sup>C-RMN:( 75MHz, CD<sub>3</sub>OD, 25°C): δ= 140.5, 134.6, 131.8, 130.2, 123.5, y 21.3 ppm.

### 5.14. Síntesis de 5,6-bis(4-metilbenzosulfonilo)-1,3-diiminoisindolina. (18)

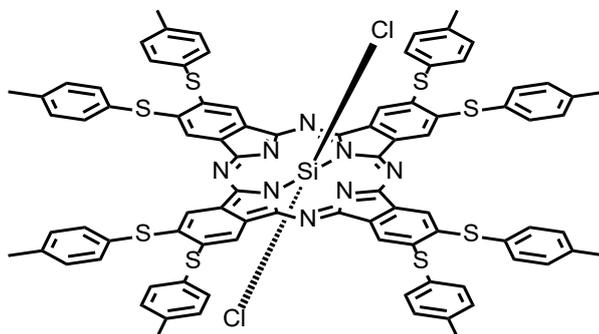


En un matraz de fondo redondo de 250 mL de 2 bocas se adiciona 1,3 g (2.98 mmol) 5,6-bis(4-metilbenzosulfonilo) ftalonitrilo (**16**), 0.13 g (2.41 mmol) de CH<sub>3</sub>ONa y 150 mL de CH<sub>3</sub>OH. Se La reacción se mantiene a reflujo de metanol (65°C) mientras se burbujea NH<sub>3</sub> durante 3 h. Transcurrido el tiempo, se trasvasa el crudo de reacción a un cristizador, se deja que el disolvente se evapore al aire y el sólido obtenido se lava repetidamente con agua. Se obtienen 1.33 g (98%) de 5,6-bis(4-metilbenzosulfonilo)-1,3-diiminoisindolina (**18**) en forma de sólido color amarillento que se utiliza en reacciones sucesivas sin purificación adicional.

- <sup>1</sup>H-RMN:(300MHz, CD<sub>3</sub>OD, 25°C): δ= 9.01 (2H, s, H-Ar), 7.85 (4H, d, J=8.3Hz, H-Ar), 7.38 (4H, d, J=8.3Hz, H-Ar), 2.43 (6H, s, 2xCH<sub>3</sub>) ppm.

- $^{13}\text{C}$ -RMN:( 75MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$ = 146.4, 139.6, 131.2, 130.7, 129.5, 128.9, 128.7, 127.5 y 21.6 ppm.

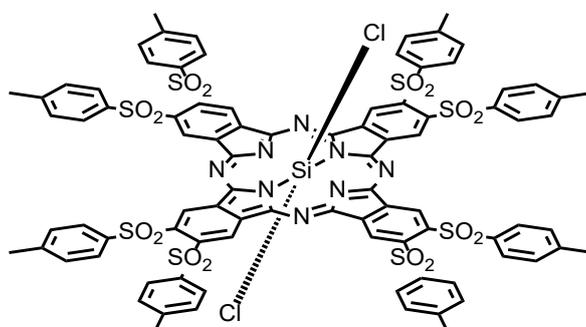
### 5.15. Síntesis de $(\text{RS})_8\text{SiPcCl}_2$ (**19**)



En un matraz de fondo redondo de 2 bocas de 250 mL se añaden 600 mg de 5,6-bis(4-metiltiofenoxi) 1,3-diiminoisoindolina (**17**) (1.54 mmol) y 6 mL de quinolina. Se cierra el sistema, se hace atmósfera de  $\text{N}_2$  y se cubre con papel de aluminio. Se adiciona entonces 0.6 mL de  $\text{SiCl}_4$  a través de un tapón de sellado (septum) y la reacción se mantiene a reflujo de quinolina  $200^\circ\text{C}$  durante 1 h. Transcurrido el tiempo, se baja la temperatura del crudo de reacción hasta  $60^\circ\text{C}$  y se añaden 100 mL de acetona. Se forma una suspensión que se filtra en caliente, obteniendo un crudo que se lava con acetona, HCl 2M, agua y acetona. Se obtienen 0.617 g de  $(\text{RSO}_2)_4\text{SiPcCl}_2$  (**19**) en forma de sólido verde (99%) que se utiliza en reacciones sucesivas sin purificación adicional.

- UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ ) $\lambda_{\text{max}}$ /nm: 301, 314, 365, 454, 726, 752.

### 5.16. Síntesis de $(\text{ArSO}_2)_8\text{-SiPcCl}_2$ (**20**)

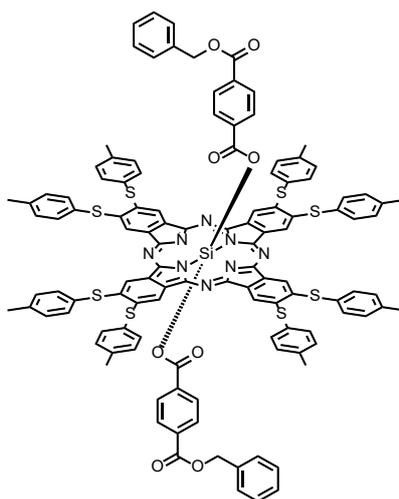


En un matraz de fondo redondo de 2 bocas de 250 mL se añaden 0.750 g de 5,6-bis(4-metilbenzosulfonil)-1,3-diiminoisoindolina (**18**) (1.65 mmol) y 7 mL de quinolina. Se cierra el sistema, se hace atmósfera de  $\text{N}_2$  y se cubre con papel de aluminio. Se adiciona entonces 0.7 mL de  $\text{SiCl}_4$  a través de un tapón de sellado (septum) y la reacción se mantiene a reflujo de

quinolina 200°C durante 1 h. Transcurrido el tiempo, se deja bajar la temperatura del crudo de reacción hasta 60°C y se añaden 100 mL de acetona. Se forma una suspensión que se filtra en caliente, obteniendo un crudo que se lava con acetona, HCl 2M, agua y acetona. Se obtienen 0.770 g de  $(\text{ArSO}_2)_8\text{SiPcCl}_2$  (**20**) en forma de sólido verde (99%) que se utiliza en reacciones sucesivas sin purificación adicional.

- UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ : 301, 314, 363, 448, 720, 850.

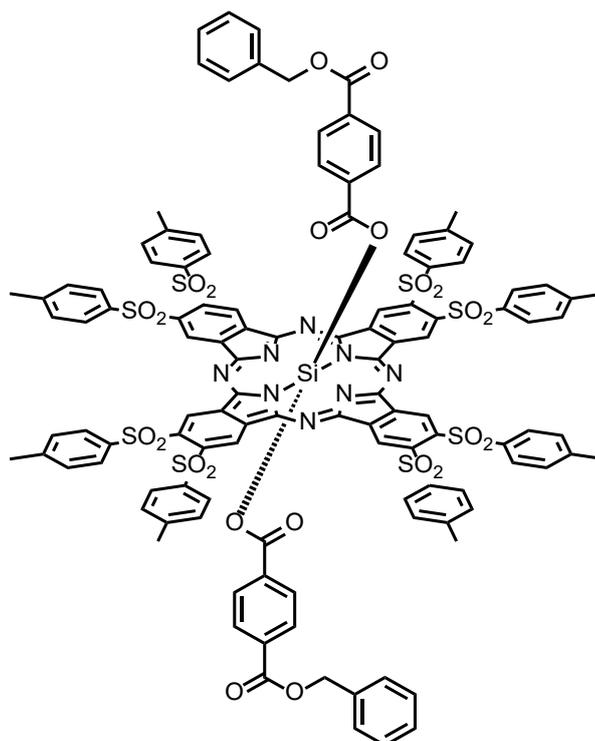
### 5.17. Síntesis de $(\text{ArS})_8\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$ . (**21**)



En un tubo de microondas se añaden 50 mg de  $(\text{ArS})_8\text{SiPcCl}_2$  (**19**) (0.041 mmol), 25 mg de ácido 4-[(benciloxi) carbonil] benzoico (0.095 mmol) (**12**) y 5 mL de tolueno seco. Se introduce entonces en un reactor de microondas configurado con el siguiente programa: temperatura de seguridad de 155°C, potencia de irradiación de 170W durante 3 h. El crudo de reacción obtenido se precipita en 40 mL de hexano y se purifica por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Se obtiene así 17 mg (19%) de compuesto puro en forma de sólido verde oscuro.

- $^1\text{H-RMN}$ : (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$ = 9.04 (8H, s, H-Pc), 7.58 (16H, d,  $J$ =8.0Hz H-Pc periferia), 7.31 (16H, d,  $J$ =8.0Hz, H-Ar periferia), 7.25-7.11 (10H, m, 2 xph-bencillo), 6.97 (4H, d,  $J$ =8.4Hz H-Ar axial), 5.17 (4H, d,  $J$ =8.4Hz H-Ar axial), 5.02 (4H, s, 2x $\text{CH}_2$ -ph), 2.50 (24H, s, 8x $\text{CH}_3$ ) ppm.
- UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\log\epsilon$ ): 365 (5.00), 451 (4.69), 663 (4.74), 743 (5.46).
- MS (MALDI-TOF, dithranol): m/z [ $\text{M}^+$ ] teórico  $\text{C}_{90}\text{H}_{62}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_4\text{Si}$  2026.410, experimental 2024.842

### 5.18. Síntesis de $(\text{ArSO}_2)_8\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$ . (**22**)

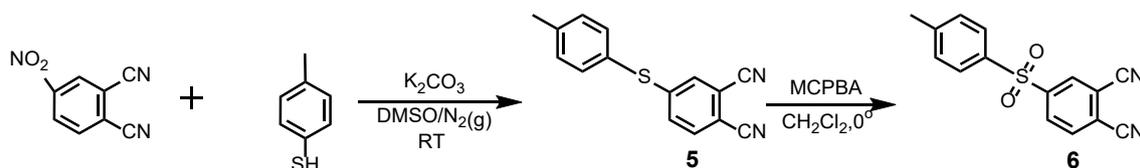


En un tubo de microondas se añaden 50 mg de  $(\text{ArSO}_2)_8\text{ SiPcCl}_2$  (**20**) (0.027 mmol), 21 mg de ácido 4-[(benciloxi)carbonil] benzoico (0.081 mmol) (**12**) y 5 mL de tolueno seco. Se introduce entonces en un reactor de microondas configurado con el siguiente programa: temperatura de seguridad de 155°C, potencia de irradiación de 170W durante 3 h. El crudo de reacción obtenido se precipita en 40 mL de hexano y se purifica por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Se obtiene así 4 mg (7 %) de compuesto puro en forma de sólido verde oscuro.

## 6. Discusión

### 6.1. Síntesis y caracterización de $(RS_2)_4$ SiPc-(ArCOOH) $_2$ (**13**) y $(ArSO_2)_4$ -SiPc-(ArCO $_2$ Bn) $_2$ (**14**).

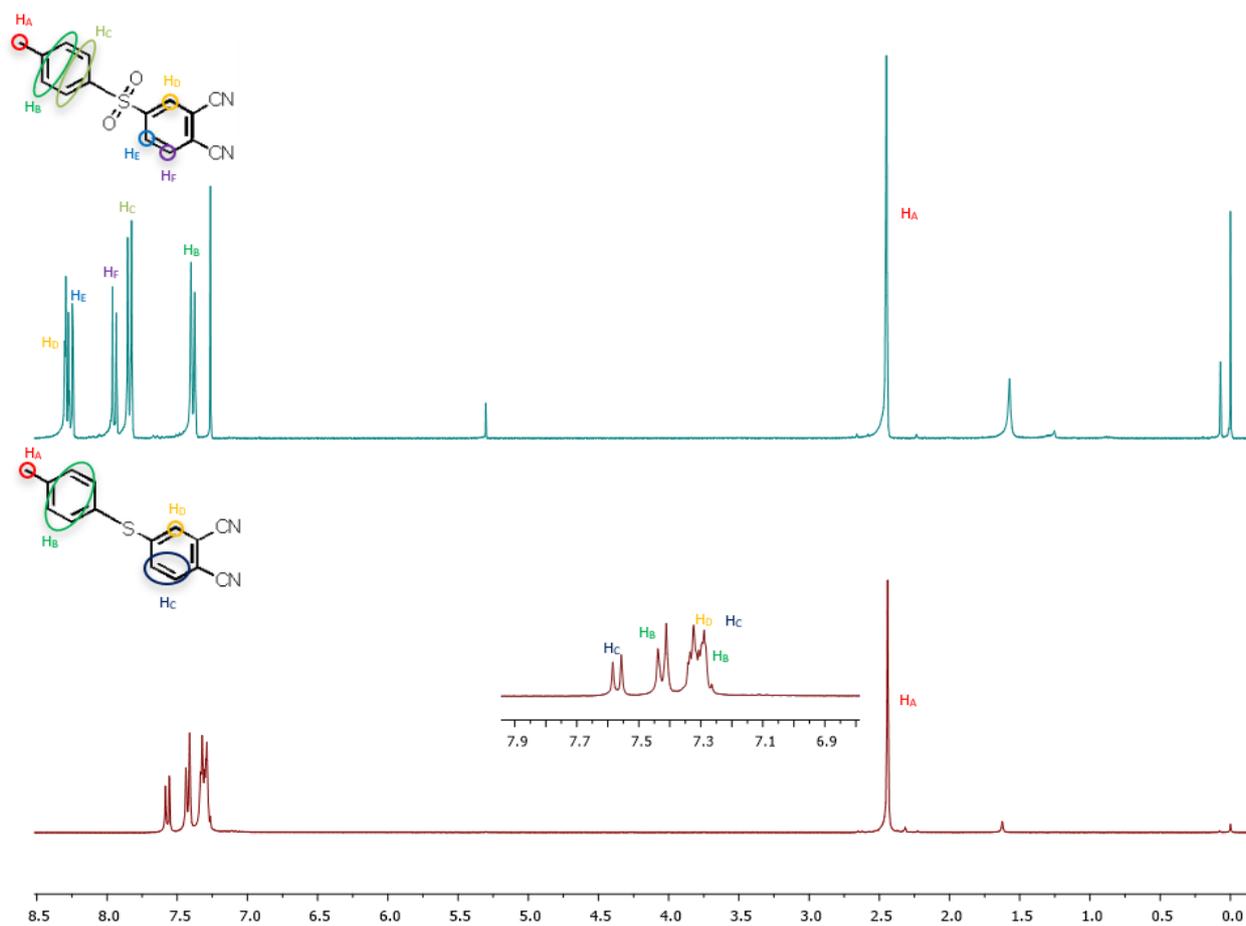
#### 6.1.1. Síntesis y caracterización de 5-(4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo (**5**) y 5-(4-metilbenzosulfonil) ftalonitrilo (**6**).



**Esquema 4)** Síntesis de de 5-( 4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo (**5**) y 5-(4-metilbenzosulfonil) ftalonitrilo (**6**).

Para la síntesis del 5-(4-metiltiofenoxi)ftalonitrilo (**5**) se disuelve el 4-metiltiofenol en dimetilsulfóxido. El carbonato potásico genera condiciones alcalinas, para desprotonar el tior del 4-metiltiofenol, lo que incrementa su carácter nucleófilo. Se obtiene así el ftalonitrilo (**5**), a través de una sustitución nucleófila aromática del grupo nitro, posible por la presencia de grupos nitrilo en posición *para* al grupo saliente, que estabilizan el intermedio de reacción. El 5-( 4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo (**5**) se obtiene con un rendimiento del 79% y se emplea como producto de partida en la siguiente reacción. La oxidación del sulfuro a sulfona con ácido *m*-cloroperbenzoico se realiza en  $CH_2Cl_2$  y se mantiene durante 4 días. Transcurrido este tiempo, el crudo de reacción se trata con sulfito de sodio y bicarbonato sódico, y se obtiene el 5-(4-metilbenzosulfonil) ftalonitrilo (**6**) con un rendimiento del (88%).

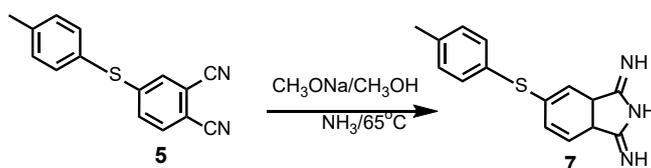
La estructura de ambos compuestos se corroboró por  $^1H$ -RMN.



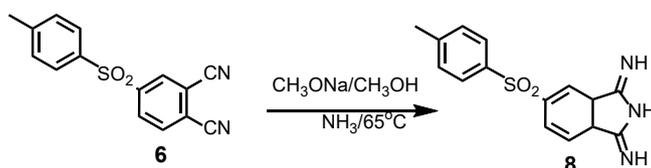
**Figura 9)** Comparación de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) de 5-(4-metilfenoxi) ftalonitrilo (**5**) y 5-(4-metilbenzosulfonil) ftalonitrilo (**6**).

En la figura **9** se muestra la comparación entre los espectros de las moléculas **5** y **6**. Las diferencias que se observan entre los espectros de  $^1\text{H}$ -NMR es que las señales en el espectro de **6** están desplazadas a campos inferiores (desplazamientos químicos más altos) respecto a las señales observadas en el espectro de **5**. Esto es debido al carácter electrón aceptor de los sustituyentes sulfonados. Una de las diferencias más destacable es el desplazamiento de la señal correspondiente al hidrógeno en posición *para* a un grupo nitrilo y el grupo sulfuro o sulfona ( $\text{H}_D$ ) que aparece como un doblete centrado a 8.30 ppm ( $J=1.6$  Hz) en el espectro de **6**, mientras que en el espectro de **5** aparece, junto con otras señales, sobre 7.23-7.33ppm.

### 6.1.2. Síntesis y caracterización de 5-(4-metilfenoxi)-1,3-diiminoisoindolina (**7**) y 5-(4-metilbenzosulfonilo)-1,3-diiminoisoindolina (**8**).

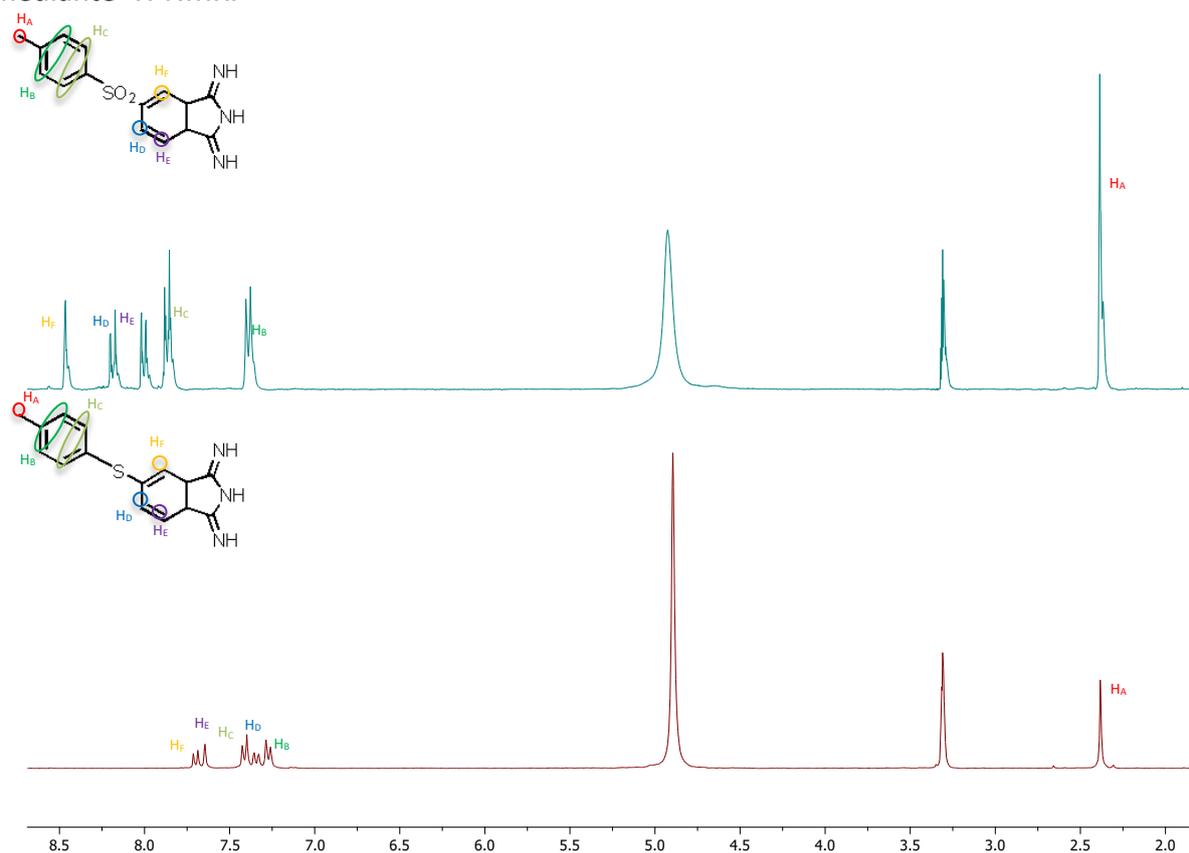


**Esquema 5)** Síntesis de 5-(4-metilfenoxi)-1,3-diiminoisoindolina (**7**)



**Esquema 6)** Síntesis de 5-(4-metilbenzosulfonilo)-1,3-diiminoisoindolina (**8**).

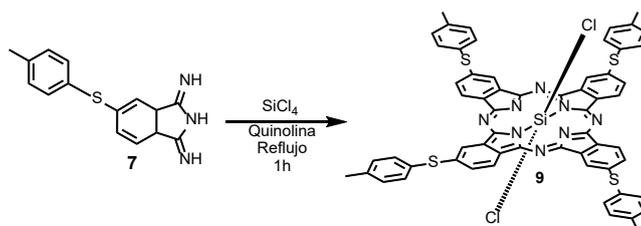
El método de síntesis de las diiminoisoindolinas **7** y **8** es el mismo. Se disuelve el ftalonitrilo de partida en metanol y se agrega metóxido de sodio, se burbujea  $\text{NH}_3$  y se calienta a reflujo de metanol. Para la formación de **7** es necesario mantener la reacción a reflujo durante 9 h, mientras que para formar **8** la reacción se mantiene a temperatura de reflujo durante sólo 4 h. Ambos productos se obtuvieron con un rendimiento cuantitativo, y se caracterizaron mediante  $^1\text{H-NMR}$ .



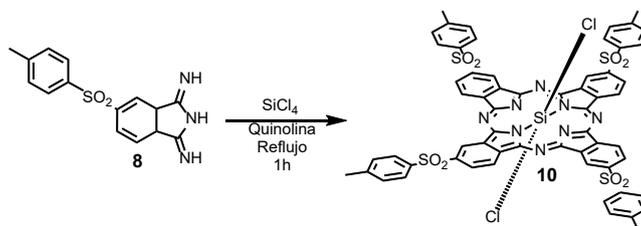
**Figura 10)** Comparación de los espectros de  $^1\text{H-RMN}$  de 5-(4-metilfenoxi)-1,3-diiminoisoindolina (**7**) y 5-(4-metilbenzosulfonilo)-1,3-diiminoisoindolina (**8**) en  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

En la Figura 10 se muestra la comparación entre los espectros de 5-(4-metilfenoxi)-1,3-diiminoisoindolina (7) y 5-(4-metilbenzosulfonilo)-1,3-diiminoisoindolina (8). Se puede observar que el espectro de 8 las señales aparecen desplazadas a campos más bajos, respecto al espectro de 7. Esto se puede observar en la señal correspondiente al hidrógeno H<sub>F</sub>, que se muestra como un doblete a 7.70 ppm en el caso de 7, mientras que la señal equivalente en 8 aparece a 8.47 ppm. En el caso de H<sub>D</sub>, se produce un gran desplazamiento debido al proceso de oxidación, apareciendo en 7 un doblete de dobletes a 7.34 ppm, en el caso de 8 el doblete de dobletes aparece a 8.19 ppm. El hidrógeno H<sub>E</sub> se muestra como un doblete, en el caso de 7 la señal aparece a 7.65 ppm y en 8 aparece la señal a 8.00 ppm. Los 2 hidrógenos de H<sub>C</sub> se corresponden a un doblete, en 7 aparece a 7.41 ppm, en el caso de 8 aparece a 7.87 ppm. Los 2 hidrógenos de H<sub>B</sub> se muestran como un doblete, en 7 aparece la señal a 7.27 ppm, en el caso de 8 esta señal aparece a 7.39 ppm. En el caso H<sub>A</sub> la señal corresponde al metilo, esta señal aparece como un singlete a 2.38 ppm y no se muestra un desplazamiento de las señales en 8 frente a 7, debido a que el grupo sulfona está lejos del metilo

### 6.1.3. Síntesis y caracterización de (RS)<sub>4</sub>-SiPcCl<sub>2</sub> (9) y (RSO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SiPcCl<sub>2</sub> (10)



Esquema 7) Síntesis de (RS)<sub>4</sub>-SiPcCl<sub>2</sub> (9).

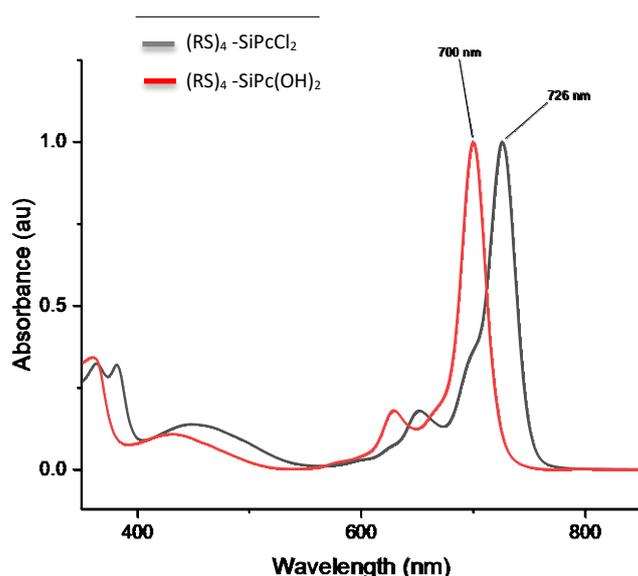


Esquema 8) Síntesis de (RSO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SiPcCl<sub>2</sub> (10).

La síntesis de ftalocianinas con cloros en las posiciones axiales, (RS)<sub>4</sub>-SiPcCl<sub>2</sub> (9) y (RSO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SiPcCl<sub>2</sub> (10), se realizó en ambos casos a través de una ciclotetramerización de la diiminoisoindolina precursora correspondiente en presencia de SiCl<sub>4</sub>. Esta reacción se realiza

empleando como disolvente quinolina, a alta temperatura (unos 200 °C) y durante una hora. Es necesario proteger el crudo de reacción de la luz y trabajar la reacción rápidamente y con condiciones poco agresivas, ya que ambas moléculas se degradan con facilidad, probablemente con pérdida de los cloros axiales, hacia ftalocianinas de silicio poco o nada reactivas, probablemente ftalocianinas de silicio hidroxiladas. Para ello se precipita la disolución de quinolina en acetona, y se lava, primero con agua y luego con acetona abundante. En ambos casos se obtiene un crudo sólido de reacción que se utiliza sin purificación adicional en reacciones sucesivas, con más o menos éxito según el caso. Con el propósito de obtener las ftalocianinas no reactivas,  $(RS)_4SiPc(OH)_2$  y  $(RSO_2)_4SiPc(OH)_2$ , y así comparar su comportamiento con el crudo de reacción, se hizo lo siguiente: se disolvieron 50 mg de crudo en 2 mL de DMSO, se añadieron 2 mL de NaOH 2 M y se aumentó la temperatura hasta 100°C durante 3 h.

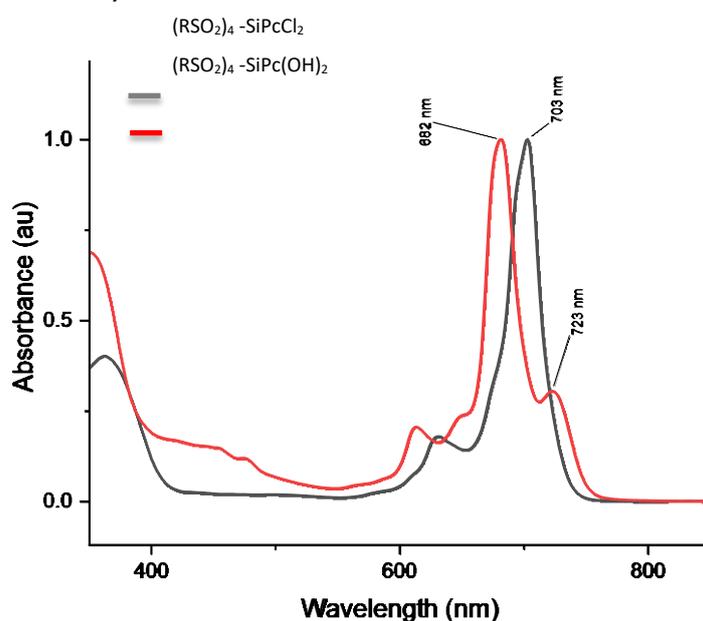
La comparación de nuestras moléculas se puede estudiar cualitativamente mediante espectroscopía UV-Vis, puesto que las ftalocianinas, como ya se ha indicado en la introducción, presentan una banda Q y una banda Soret características.



**Figura 11)** Espectro UV-VIS de  $(RS)_4-SiPcCl_2$  (**9**) y  $(RS)_4-SiPc(OH)_2$  en  $CHCl_3$

En la figura **11** se realiza la comparación de los espectros UV-VIS de  $(RS)_4-SiPcCl_2$  (**9**) y  $(RS)_4-SiPc(OH)_2$ . Se puede apreciar que la banda Q característica de las ftalocianinas se encuentra más desplazado hacia el rojo en  $(RS)_4-SiPcCl_2$ . En esta el máximo de la banda Q aparece a 726nm. También se observa que la base de la banda Q de  $(RS)_4-SiPcCl_2$  es más ancha y presenta

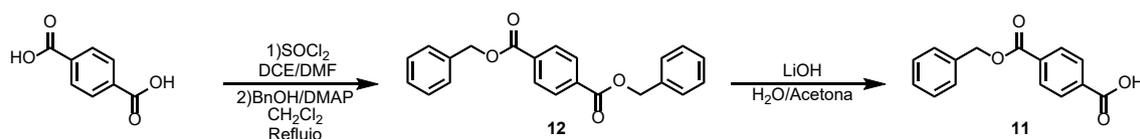
un hombro que coincide con el máximo de la banda Q de  $(RS)_4-SiPc(OH)_2$  a 720 nm por lo que se puede pensar que hay presencia de ftalocianina no reactiva en el crudo de reacción original, aunque no demasiada. Del mismo modo en la zona de la banda Soret característica se puede observar que en  $(RS)_4-SiPcCl_2$  aparecen 2 máximos, uno de los cuales corresponde con el que aparece en la ftalocianina no reactiva, confirmándose la presencia de esta. A modo de curiosidad, en ambos espectros se observa una banda ancha entre 400-550nm, probablemente correspondiente a una transferencia de carga intramolecular entre los grupos periféricos *p*-metiltiofenilo y el anillo de ftalocianina



**Figura 12)** Espectro UV-VIS de  $(RSO_2)_4-SiPcCl_2$  y  $(RSO_2)_4-SiPc(OH)_2$  en  $CHCl_3$ .

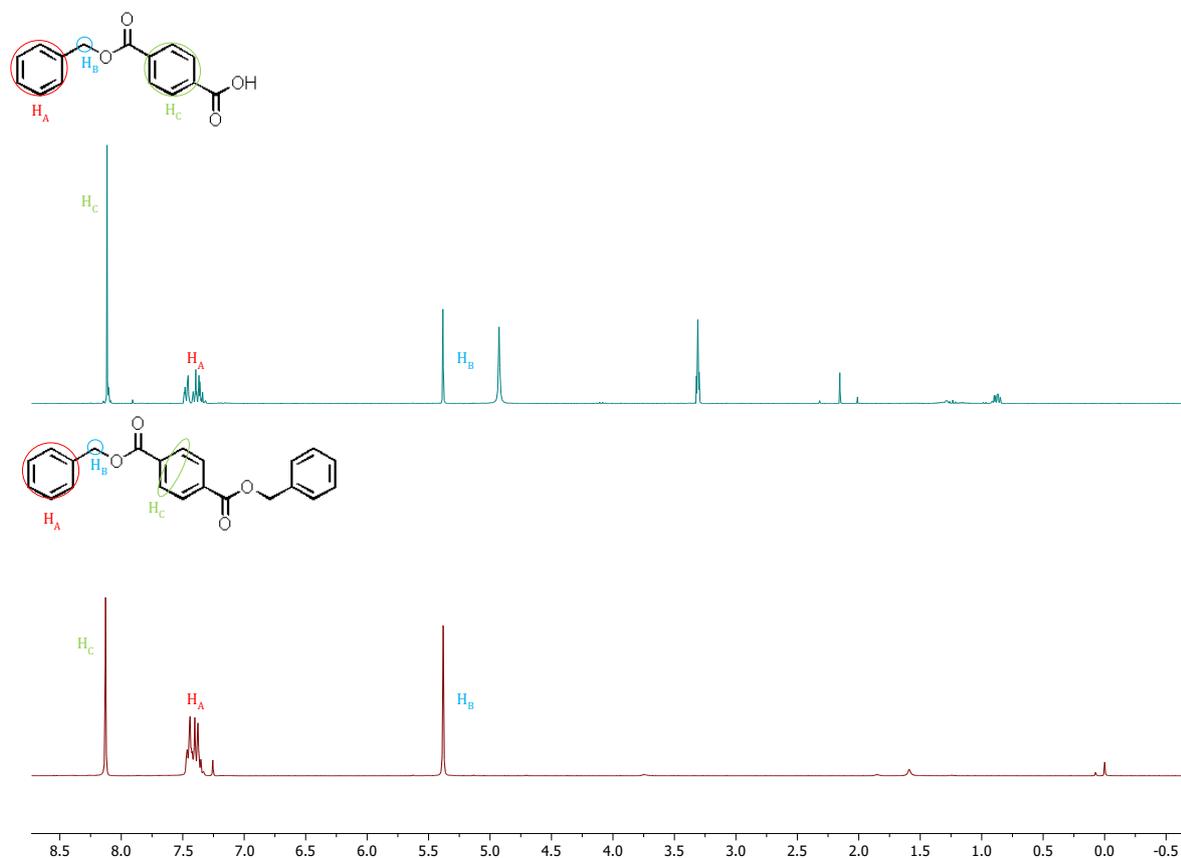
En la figura 12 se realiza la comparación de los espectros  $(RSO_2)_4-SiPcCl_2$  y  $(RSO_2)_4-SiPc(OH)_2$ . Se puede apreciar que el espectro de  $(RSO_2)_4-SiPcCl_2$  se encuentra más desplazado hacia el rojo en comparación con  $(RSO_2)_4-SiPc(OH)_2$  al igual que pasaba en la ftalocianina (9). El máximo de la banda Q de  $(RSO_2)_4-SiPcCl_2$  aparece a 703 nm desplazándose 21 nm con respecto a  $(RSO_2)_4-SiPc(OH)_2$  cuyo máximo aparece a 682 nm. Se observa como la banda Q en  $(RSO_2)_4-SiPc(OH)_2$  presenta una base muy ancha donde se puede observar un segundo pico a 723 nm. Esto puede ser debido a restos de ftalocianina donde se haya perdido algún grupo sulfona. Más importante es el hecho de que el máximo a 682 nm se intuye como un pequeño hombro en el espectro de  $(RSO_2)_4-SiPcCl_2$ , por lo que, como ocurría en el caso anterior, en el crudo también aparece algo de ftalocianina no reactiva.

### 6.1.4 Síntesis y caracterización del ácido 4-[benciloxi]-carbonil] benzoico (**11**)



**Esquema 9)** Síntesis del ácido 4-((benciloxi)-carbonil] benzoico (**11**)

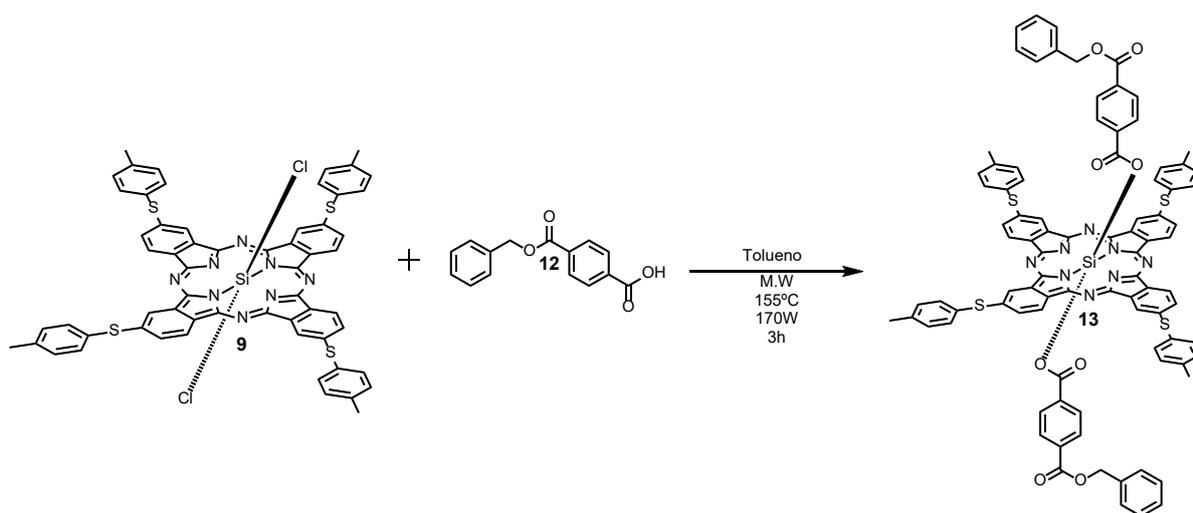
Una vez sintetizadas las ftalocianinas **9** y **10**, es necesaria la obtención del ácido 4-((benciloxi)-carbonil] benzoico **11** (esquema 9). Se trata de una síntesis en 2 pasos, en primer lugar, se realiza la protección de los dos grupos ácido del ácido tereftálico, primero formando el dicloruro con cloruro de tionilo SOCl<sub>2</sub>, el cual se hace reaccionar con alcohol bencilico para obtener el *terftalato* de dibencilo (**12**) con un rendimiento del 54%, y a continuación se realiza la desprotección selectiva de sólo uno de los ésteres bencilicos, empleando un equivalente de LiOH·H<sub>2</sub>O y obteniendo el ácido **11** con un rendimiento del 38%. Tanto el producto (**11**) y (**12**) se caracterizaron mediante <sup>1</sup>H-RMN.



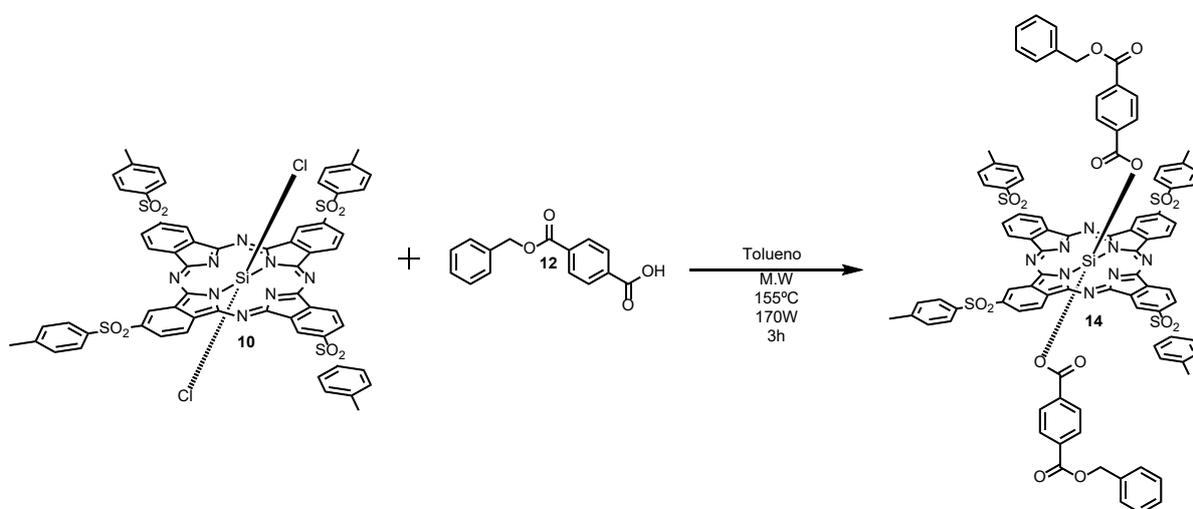
**Figura 13)** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de tereftalato de dibencilo (**12**) en CDCl<sub>3</sub> y ácido 4-((benciloxi)-carbonil] benzoico (**11**) en CD<sub>3</sub>OD.

En la figura (13) se observa las diferencias del  $^1\text{H}$ -RMN entre (11) y (12). La principal diferencia que se aprecia es para el número de hidrógenos que integra cada señal. Así en el caso de (12) entre 7.49-7.32 ppm aparece un multiplete que integra por 10H correspondiente a los 2 fenilos y a 5.38 ppm aparece un singlete que integra para 4H correspondiente a los dos metilenos. En cambio, en (11) el multiplete que aparece entre 7.50-7.30 ppm integra para 5H, correspondiente al único fenilo presente en la estructura y a 5.39 ppm aparece un singlete que integra para 2H correspondiente a un solo metileno.

#### 6.1.5. Síntesis y caracterización de $(\text{ArS})_4\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$ (13) y $(\text{ArSO}_2)_4\text{SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$ (14).



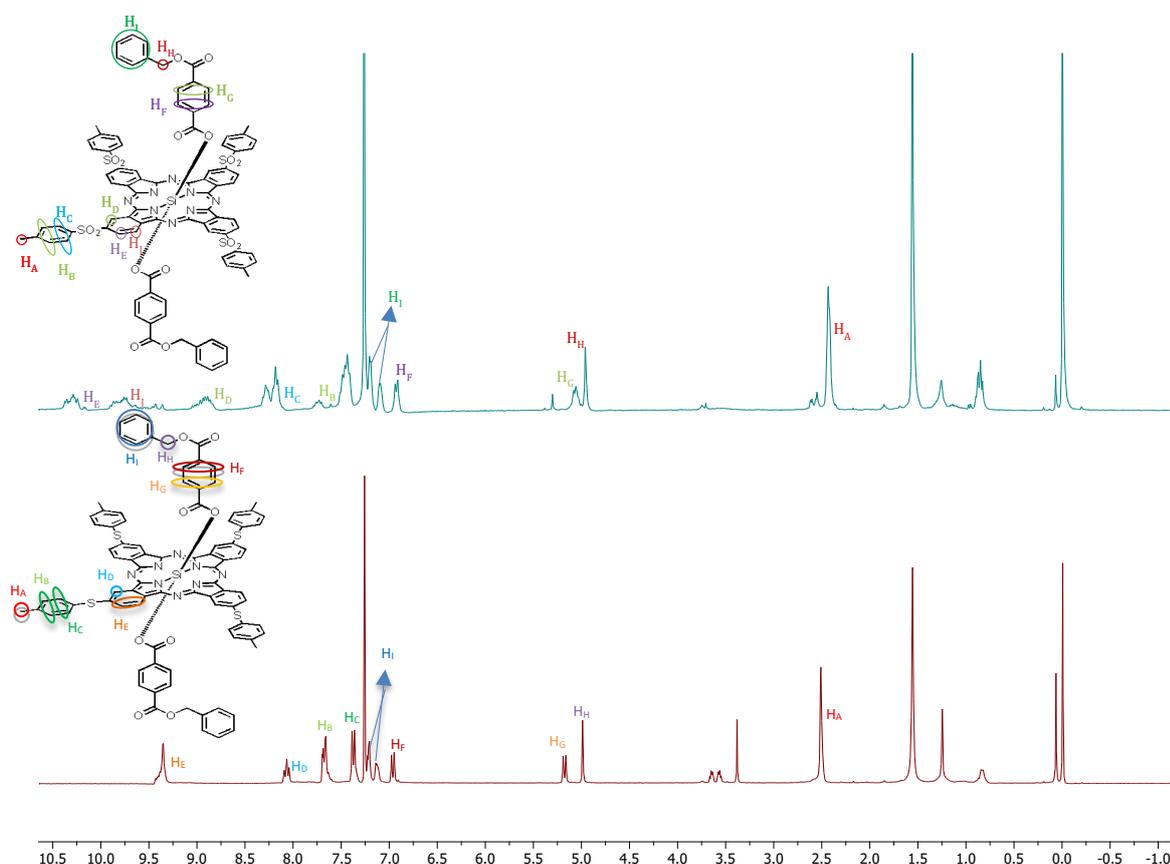
Esquema 10) Síntesis de  $(\text{ArS})_4\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (13).



Esquema 11) Síntesis de  $(\text{ArSO}_2)_4\text{SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (14).

La síntesis de  $(\text{ArS})_4\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (13) y  $(\text{ArSO}_2)_4\text{SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (14) se lleva a cabo mediante el mismo proceso. Este proceso consiste en la sustitución del cloro en las posiciones

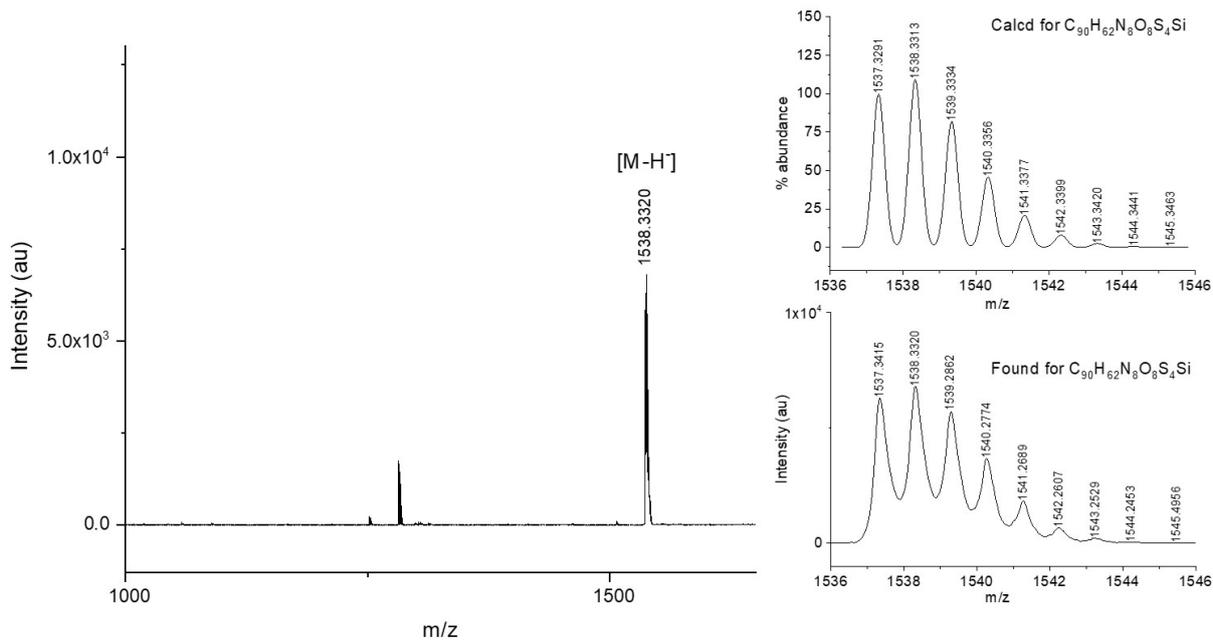
axiales de ftalocianina por el ácido 4-[(benciloxi) carbonil] benzoico. Para que se produzca la reacción se lleva a cabo en un reactor microondas con la siguiente configuración: temperatura máxima de seguridad de 155°C, potencia de 170 W y tiempo de irradiación de 6 h. En ambos casos se obtiene un crudo que se purifica por cromatografía en columna. Ambos compuestos se presentaron como un sólido verdoso y se caracterizaron y compararon mediante  $^1\text{H}$ -RMN, espectrometría de masas y UV-visible.



**Figura 12)** Espectro de H-RMN  $(\text{ArS})_4\text{-SiPc}-(\text{ArCO}_2\text{Bn})_2$  (**13**) y  $(\text{ArSO}_2)_4\text{SiPc}-(\text{ArCO}_2\text{Bn})_2$  (**14**) en  $\text{CDCl}_3$ .

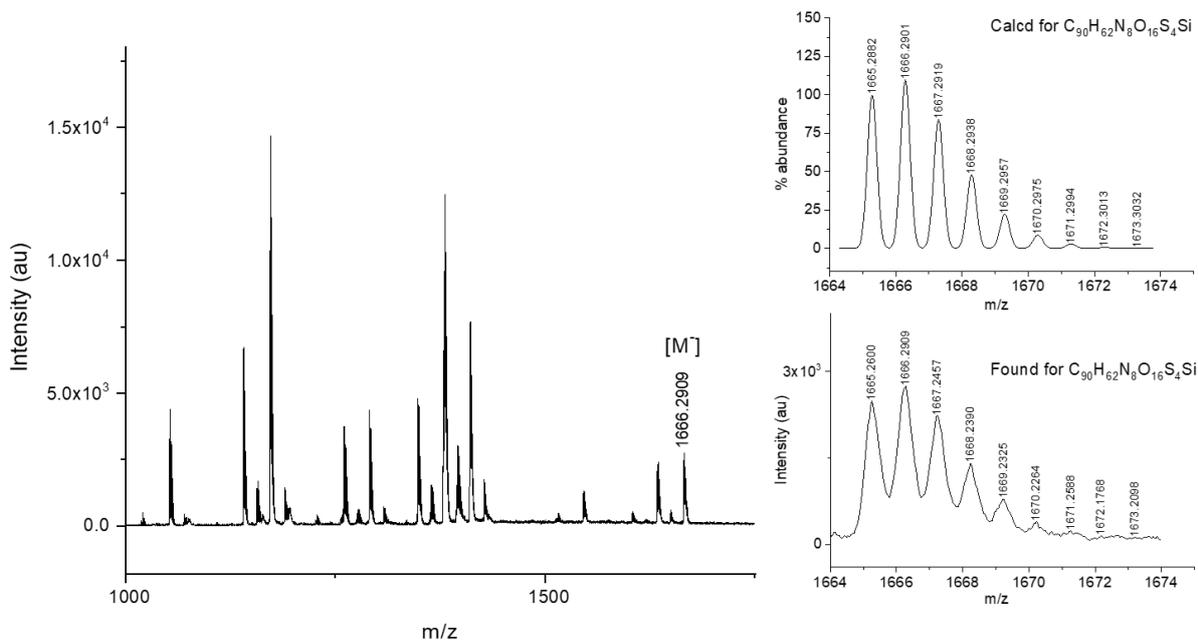
En la figura **12** se compara los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN  $(\text{ArS})_4\text{-SiPc}-(\text{ArCO}_2\text{Bn})_2$  **13** y  $(\text{ArSO}_2)_4\text{SiPc}-(\text{ArCO}_2\text{Bn})_2$  **14**. Se puede observar que las señales correspondientes al anillo de la ftalocianina en **14** no se observan de forma clara, mientras que en **13** si están bien definidas. Esto se puede deber a lo mencionado anteriormente, que el proceso de oxidación de los grupos sulfuro a sulfona previo a la formación de la diiminoisoindolina, no haya sido completo. Otra posibilidad es que alguno de los grupos sulfona se perdiera en reacciones posteriores, dando así señales poco definidas de ftalocianina. Sin embargo, las señales de los

sustituyentes axiales si se observan bien definidos tanto en **13** como en **14**. Así el análisis de los espectros es el siguiente: En **13** se observa entre 9.45-9.29 ppm un multiplete correspondiente a 8 hidrógenos del anillo de la ftalocianina, entre 8.12-8.01 ppm se observa otro multiplete correspondiente a 4 hidrógenos restantes del anillo de ftalocianina. En el caso de **14** se observa entre 10.34-10.27 ppm; 9.73-9.43 ppm y 9.00- 8.75 3 señales que aparecen como 3 multipletes los cuales podrían corresponder a 4 hidrógenos del anillo de la ftalocianina. En **13** se observa entre 7.72-7.61 ppm un multiplete correspondiente a los 8 hidrógenos aromáticos de los sustituyentes periféricos más próximos al metilo, a 7.38 ppm aparece un doblete correspondiente a los 8 hidrógenos aromáticos de los sustituyentes periféricos más próximos al sulfuro. En el caso de **14** a 8.31 ppm aparece un doblete correspondiente a los 8 hidrógenos aromáticos de los sustituyentes periféricos más próximos al grupo sulfona, a 7.46 ppm aparece un singlete correspondiente a los 8 hidrógenos aromáticos de los sustituyentes periféricos más próximos al metilo. En **13** se puede observar entre 7.12-7.09 ppm un multiplete correspondiente a los 2 bencilos que actúan como protectores de las posiciones axiales. A 6.97 ppm aparece un doblete que corresponde a los 4 hidrógenos más cercanos al anillo de ftalocianina de los hidrógenos aromáticos del sustituyente axial, a 5,18 ppm aparece otro doblete que corresponde a los 4 hidrógenos aromáticos restantes del sustituyente axial. Estas señales en **14** se observan entre 7.25-7.19 ppm el multiplete correspondiente a los 2 fenilos que actúan como protectores de las posiciones axiales. A 6.61 ppm aparece el doblete que corresponde a los 4 hidrógenos más alejados del anillo de ftalocianina de los hidrógenos aromáticos del sustituyente axial, a 5,02 ppm aparece el otro doblete que corresponde a los otros 4 hidrógenos aromáticos del sustituyente axial. Finalmente, en **13** se observa a 4.87 ppm un singlete correspondiente a los 4 hidrógenos del metilo que une el éster y el bencilo y a 2.31 ppm aparece un gran singlete correspondientes a 12 hidrógenos de los metilos de los sustituyentes periféricos. En el caso de **14** a 4.99 ppm se observa el singlete correspondiente a los 4 hidrógenos del metilo que une el éster y el bencilo y a 2.52 ppm aparece un el singlete que corresponde a los 12 hidrógenos de los sustituyentes periféricos.



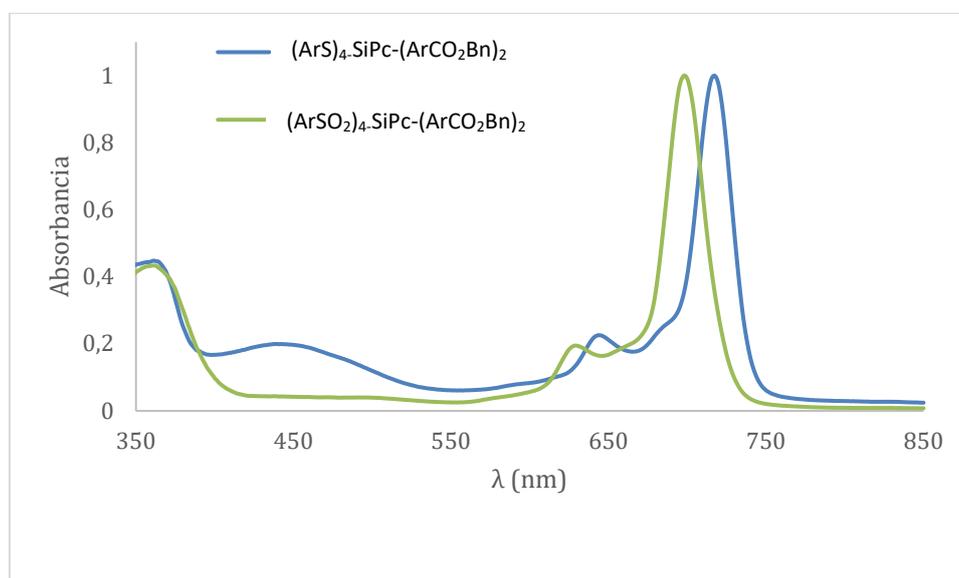
**Figura 13** Espectro de la espectrometría de masas de (ArS)<sub>4</sub>-SiPc-(ArCO<sub>2</sub>Bn)<sub>2</sub> (**13**).

El espectro de espectrometría de masas adicional se realizó mediante la técnica MALDI-TOF, en la figura **13** se observa la señal en m/z 1538,3320 que pertenece a la molécula propuesta usando el método de ionización negativa. La distribución isotópica también coincide con la molécula esperada.



**Figura 14** Espectro de la espectrometría de masas de (ArSO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SiPc-(ArCO<sub>2</sub>Bn)<sub>2</sub> (**14**).

El espectro de espectrometría de masas adicional se realizó mediante la técnica MALDI-TOF, en la figura (14) se observa la señal en  $m/z$  1666,2909 que pertenece a la molécula propuesta usando el método de ionización negativa. La serie isotópica también coincide con la molécula esperada. Sin embargo, en el espectro de masas de **14** fue más complicado de observar la señal deseada en comparación con **13** debido a la pérdida de grupos sulfonas o la oxidación parcial de grupos sulfuros observándose diferentes fracciones correspondientes a estas.



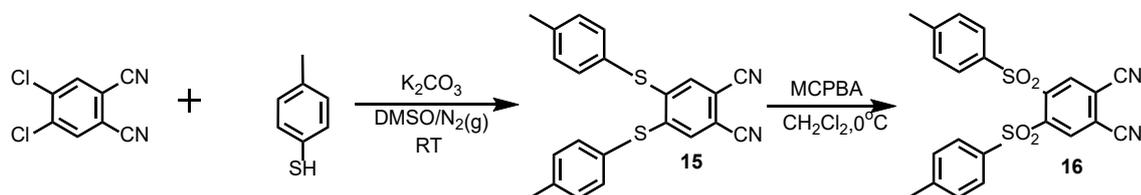
**Figura 15)** Espectro UV-VIS de  $(\text{ArS})_4\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (**13**) y  $(\text{ArSO}_2)_4\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (**14**) en  $\text{CHCl}_3$

En la figura **15** se representa los espectros de absorción normalizados de  $(\text{ArS})_4\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (**13**) y  $(\text{ArSO}_2)_4\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (**14**). Se pueden concluir lo siguiente: La banda Q en **13** está más desplazado hacia el rojo, unos 23 nm con respecto a **14**. En **13** aparece una banda de transferencia de electrones entre 400-550nm mientras que en **14** no aparece.

Una vez obtenido los compuestos **13** y **14**, precursores de las moléculas objetivo **1** y **2**, estas se obtendrían a través de la desprotección del grupo ácido. Para realizar este procedimiento se puede optar por 2 vías: emplear  $\text{LiOH H}_2\text{O}$  como se realizó anteriormente para la obtención del compuesto **12** o mediante hidrogenación catalítica empleando  $\text{H}_2(\text{g})$  y como catalizador  $\text{Pd/C}$ . Este proceso no se realizó debido a que se decidió emplear la técnica de hidrogenación catalítica y no se disponía de la experiencia ni el equipamiento necesario en el momento.

## 6.2. Síntesis y caracterización de (ArS)<sub>8</sub>-SiPc-(ArCO<sub>2</sub>Bn)<sub>2</sub> (**21**) y (ArSO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-SiPc-(ArCO<sub>2</sub>Bn)<sub>2</sub> (**22**).

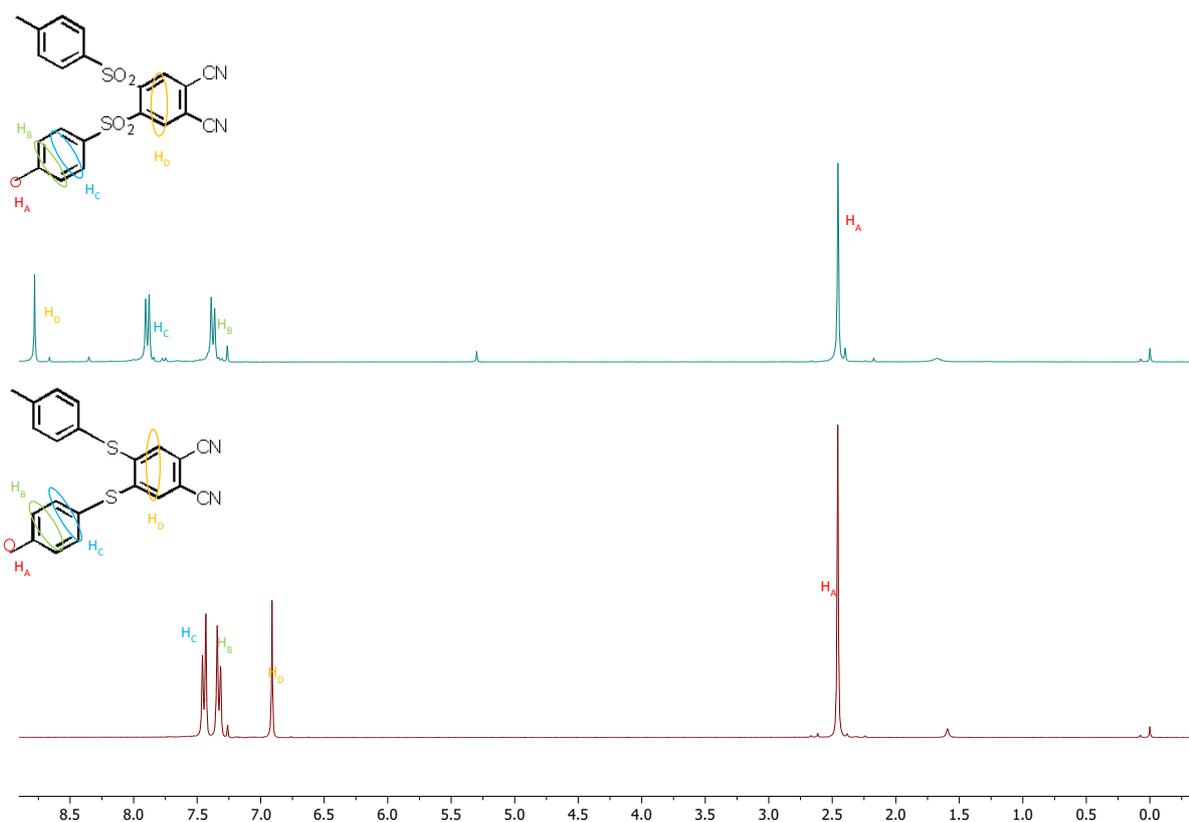
### 6.2.1. Síntesis y caracterización de 5,6-bis(4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo (**15**) y 5,6-bis(4-metilbenzosulfonilo) ftalonitrilo (**16**)



**Esquema 12** Síntesis de 5,6-bis(4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo (**15**) y 5,6-bis(4-metilbenzosulfonil) ftalonitrilo (**16**).

Para la síntesis 5,6-bis(4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo (**15**) y 5,6-bis(4-metilbenzosulfonil) ftalonitrilo (**16**) se va a seguir el mismo procedimiento que el descrito en el apartado **6.1.1**.

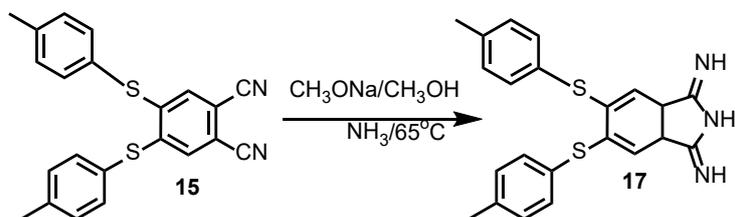
La principal diferencia es que para formar **15** se parte del 4,5-dicloroftalonitrilo. El rendimiento de esta reacción es del 79%. El proceso de oxidación de **15** a **16** es el mismo que el descrito en el apartado **6.1.1**. lo único en lo que difiere es que es necesario un tiempo de oxidación mayor, en este caso unos 6 días para obtener el compuesto **16** con un rendimiento del 88%. La estructura de ambos compuestos fue corroborada y comparada entre si mediante  $^1H$ -RMN.



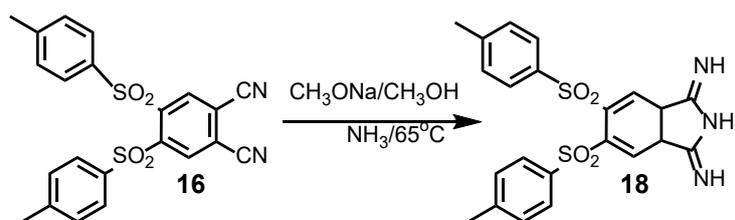
**Figura 16)** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 5,6-bis(4-metiltiofenoxi) ftalonitrilo (**15**) y 5,6-bis(4-metilbenzosulfonil) ftalonitrilo (**16**) en  $\text{CDCl}_3$ .

En la Figura 16 se muestra la comparación entre los espectros de las moléculas **15** y **16**. Las diferencias que se observan entre los espectros de  $^1\text{H}$ -NMR es que el espectro de **16** está desplazado a campos más bajos con respecto a **15**. La principal diferencia es el desplazamiento del singlete correspondiente a los 2 hidrógenos adyacentes al nitrilo, esto aparecen en **15** a 6.91 ppm mientras que estos 2 hidrógenos en **16** aparecen a 8.78 ppm. Los 2 hidrógenos más alejados del metilo de sustituyente metil-tiofenoxi aparecen en **15** como un doblete a 7.44 ppm mientras que en **16** aparecen como otro doblete a 7.89 ppm. En el caso de los 2 hidrógenos del sustituyente metil-tiofenoxi más próximo al metilo aparecen en **15** como un doblete a 7.33 ppm mientras que en **16** estos aparecen como otro doblete a 7.36 ppm. Finalmente, los 6 hidrógenos correspondiente a los metilos aparecen tanto en **15** como en **16** como un singlete a 2.46 ppm.

6.2.2. Síntesis y caracterización del 5,6-bis(4-metiltiofenoxi)-1,3-diiminoisoindolina (**17**) y 5,6-bis(4-metilbenzosulfonilo)-1,3-diiminoisoindolina (**18**)

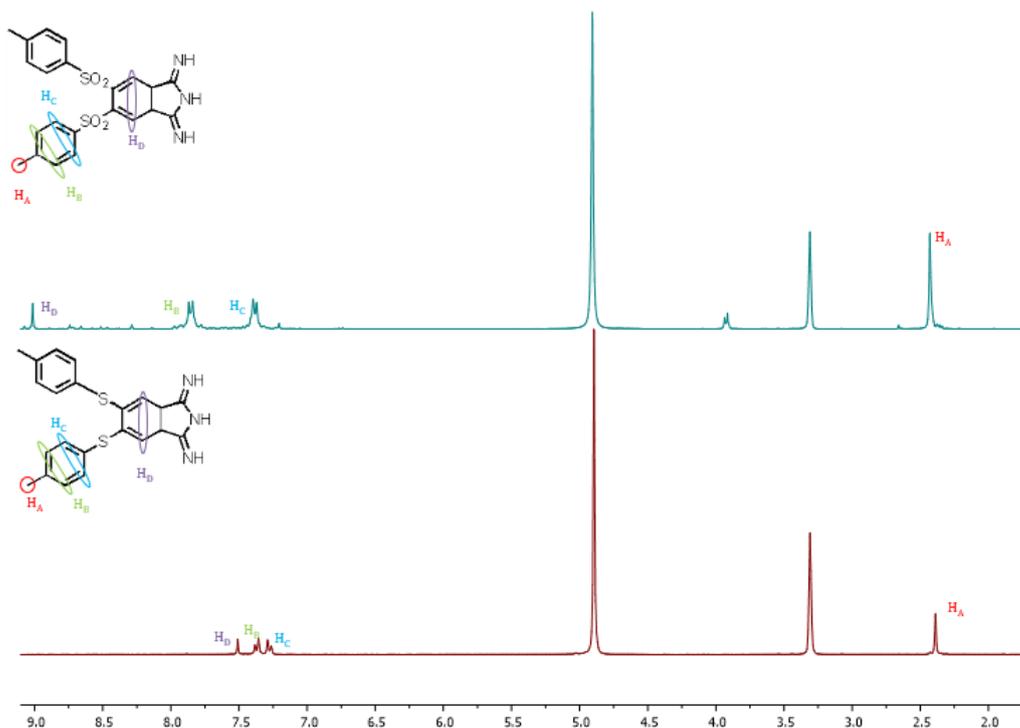


**Esquema 13** Síntesis de 5,6-bis(4-metilbenzosulfonil)-1,3-diiminoisoindolina (**17**).



**Esquema 14** Síntesis de 5,6-bis(4-metilbenzosulfonil)-1,3-diiminoisoindolina (**18**).

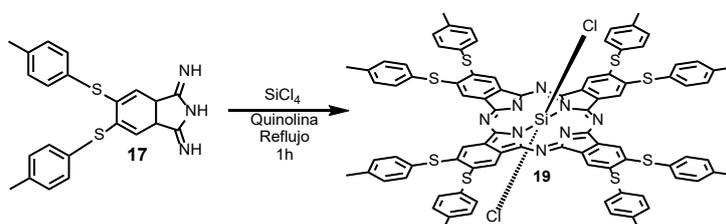
El método de síntesis de las diiminoisoindolinas **17** y **18** es el mismo, ya descrito en el apartado **6.1.2**. En el caso de **17** es necesario mantener la reacción durante 7 h y se obtiene un rendimiento del 75%. En el caso de **18** la reacción se mantiene durante 3 h y se obtiene un rendimiento del 98%.



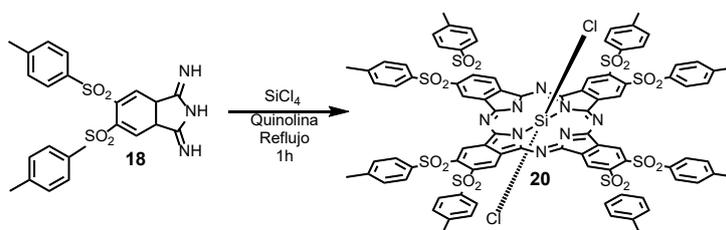
**Figura 17)** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 5,6-bis(4-metiltiofenoxi)-1,3-diiminoisoindolina (**17**) y 5,6-bis(4-metilbenzosulfonil)-1,3-diiminoisoindolina (**18**) en  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

En la Figura 17 se muestra la comparación entre los espectros 5,6-bis(4-metiltiofenoxi)-1,3-diiminoisoindolina (**17**) y 5,6-bis(4-metilbenzosulfonil)-1,3-diiminoisoindolina (**18**). Se puede observar que el espectro de **18** las señales aparecen más desplazadas a campos bajos con respecto al espectro de **17**. Esto se puede observar en el hidrógeno  $\text{H}_D$ , la señal de este se muestra como un singlete, que aparece en **17** a 7.51 ppm, esta señal en **18** aparece a 9.01 ppm. En el caso de  $\text{H}_B$ , este se muestra como un doblete apareciendo en **17** a 7.37 ppm, en el caso de **18** el doblete a 7.85 ppm. El hidrógeno  $\text{H}_C$  se muestra como un doblete, en el caso de **17** la señal aparece a 7.28 ppm y en **18** aparece la señal a 7.38 ppm. En el caso  $\text{H}_A$  la señal corresponde al metilo, esta señal aparece como un singlete a 2.39 ppm en **17** y en **18** aparece a 2.43 ppm.

### 6.2.3. Síntesis y caracterización de $(\text{RS})_8\text{-SiPcCl}_2$ (**19**) y $(\text{RSO}_2)_8\text{-SiPcCl}_2$ (**20**).

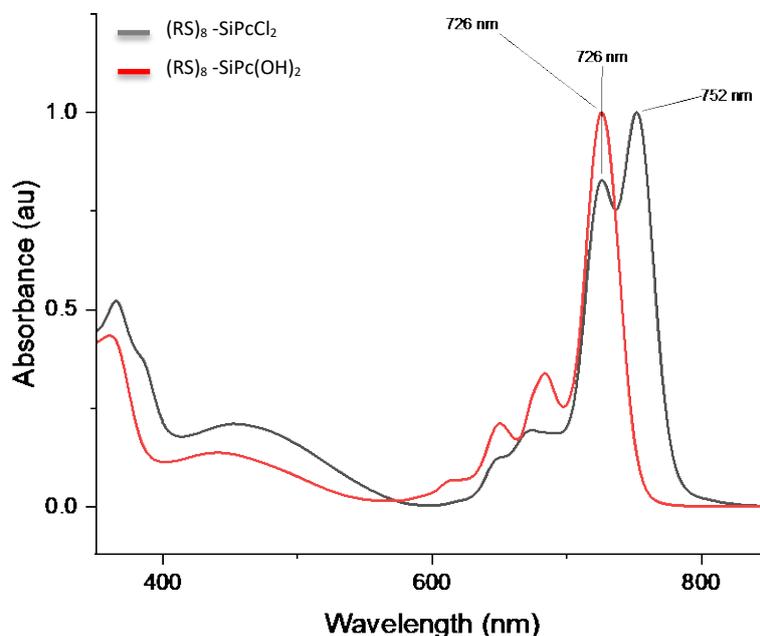


**Esquema 15)** Síntesis de  $(\text{RS})_8\text{SiPcCl}_2$ (**19**).



**Esquema 16** Síntesis de  $(\text{RSO}_2)_8\text{-SiPcCl}_2$  (**20**).

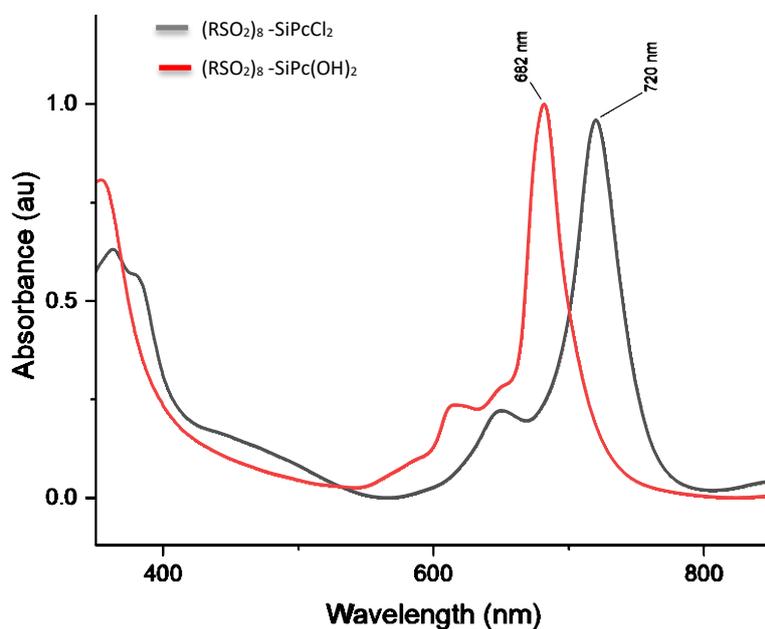
La síntesis de la ftalocianina de  $(\text{RS})_8\text{SiPcCl}_2$  (**19**) y  $(\text{RSO}_2)_8\text{-SiPcCl}_2$  (**20**) se produce por un proceso de ciclotetramerización. Este proceso está descrito en el apartado **6.1.3**. Del mismo modo también se obtuvieron las ftalocianinas no reactivas correspondientes. Ambos compuestos se caracterizaron mediante UV-Vis y se compararon con las ftalocianinas no reactivas.



**Figura 18**) Espectro UV-VIS de  $(\text{RS})_8\text{SiPcCl}_2$  (**19**) y  $(\text{RS})_8\text{-SiPc(OH)}_2$  en  $\text{CHCl}_3$ .

En la figura **18** se realiza la comparación de los espectros UV-VIS de  $(\text{RS})_8\text{-SiPcCl}_2$  (**19**) y  $(\text{RS})_8\text{-SiPc(OH)}_2$ . Se puede apreciar que la banda Q características de las ftalocianinas se encuentra más desplazado hacia el rojo en  $(\text{RS})_8\text{-SiPcCl}_2$ , en esta el máximo de la banda Q aparece a 752nm. También se observa un segundo máximo en el espectro de  $(\text{RS})_8\text{-SiPcCl}_2$  la cual coincide con el de la banda Q de  $(\text{RS})_8\text{-SiPc(OH)}_2$  a 726 nm por lo que se deduce que hay presencia de ftalocianina no reactiva. Del mismo modo en la banda Soret característica se

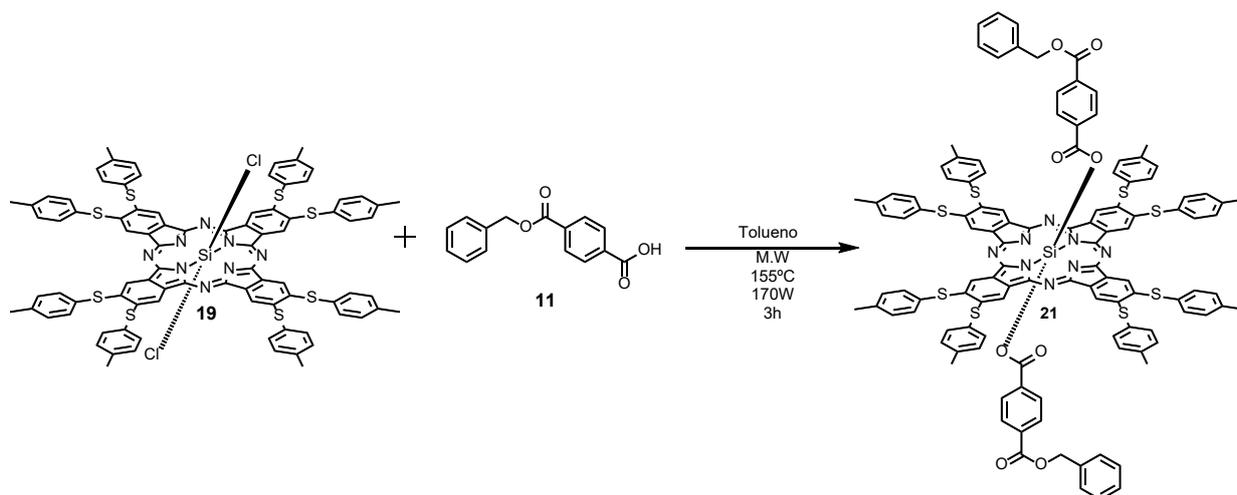
puede observar que en  $(RS)_8\text{-SiPcCl}_2$  aparecen un máximo, que coincide con el de la ftalocianina no reactiva, confirmándose la presencia de esta. Por último, se observa una banda entre 400-550nm en  $(RS)_8\text{-SiPcCl}_2$ , probablemente correspondiente a una transferencia de carga intramolecular entre los grupos periféricos *p*-metiltiofenilo y el anillo de ftalocianina. La presencia de esta banda de transferencia también está presente en la ftalocianina no reactiva más desplazado hacia el azul.



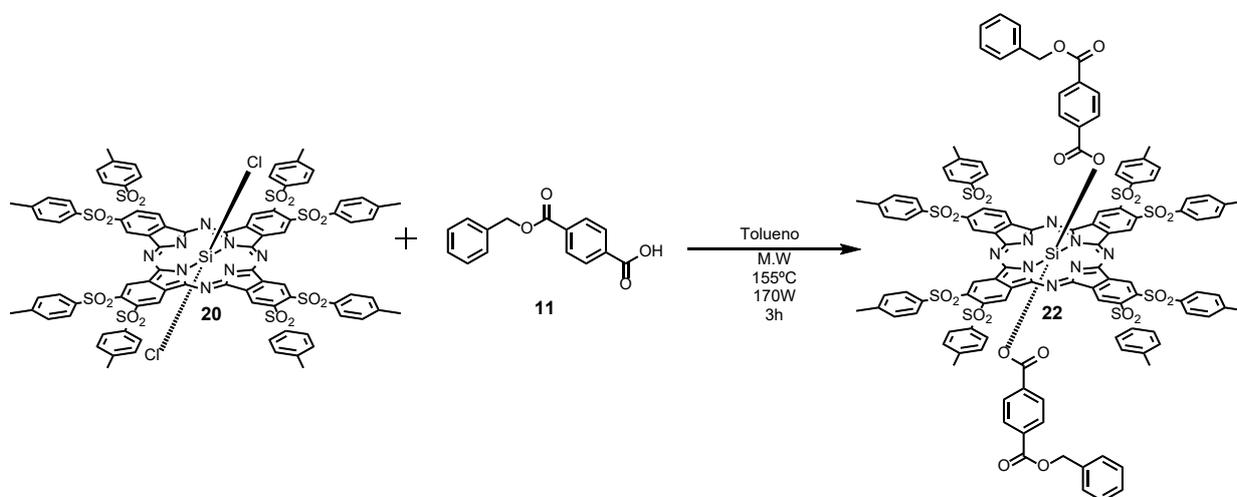
**Figura 19)** Espectro UV-VIS de  $(RSO_2)_8\text{-SiPcCl}_2$  (**8**) y  $(RSO_2)_8\text{-SiPc(OH)}_2$  en  $\text{CHCl}_3$

En la figura 19 se realiza la comparación de los espectros  $(RSO_2)_8\text{-SiPcCl}_2$  y  $(RSO_2)_8\text{-SiPc(OH)}_2$ . Se puede apreciar que el espectro de  $(RSO_2)_8\text{-SiPcCl}_2$  se encuentra más desplazado hacia el rojo en comparación con  $(RSO_2)_8\text{-SiPc(OH)}_2$  tal y como también se puede apreciar en el espectro UV-vis de la ftalocianina (19). El máximo de la banda Q de  $(RSO_2)_4\text{-SiPcCl}_2$  aparece a 720 nm mientras que la de  $(RSO_2)_8\text{-SiPc(OH)}_2$  aparece el pico a 682 nm. La base de la banda Q de  $(RSO_2)_8\text{-SiPcCl}_2$  es la más ancha de todos los espectros UV-Vis que se han observado, esto puede ser debido al amplio número de sustituyentes oxidados en la periferia, los cuales pueden sufrir un proceso de pérdida de grupos sulfona a sulfóxidos o sulfuros en el proceso, o que en la ftalocianina de partida no se haya producido la oxidación total de todos los grupos sulfuro a sulfona, obteniéndose una gran variedad de ftalocianinas. En el caso de la ftalocianina no reactiva también se puede apreciar lo ancho de la banda Q respaldando esta idea.

#### 6.2.4. Síntesis y caracterización de $(\text{ArS})_8\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$ (**21**) y $(\text{ArSO}_2)_8\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$ (**22**).

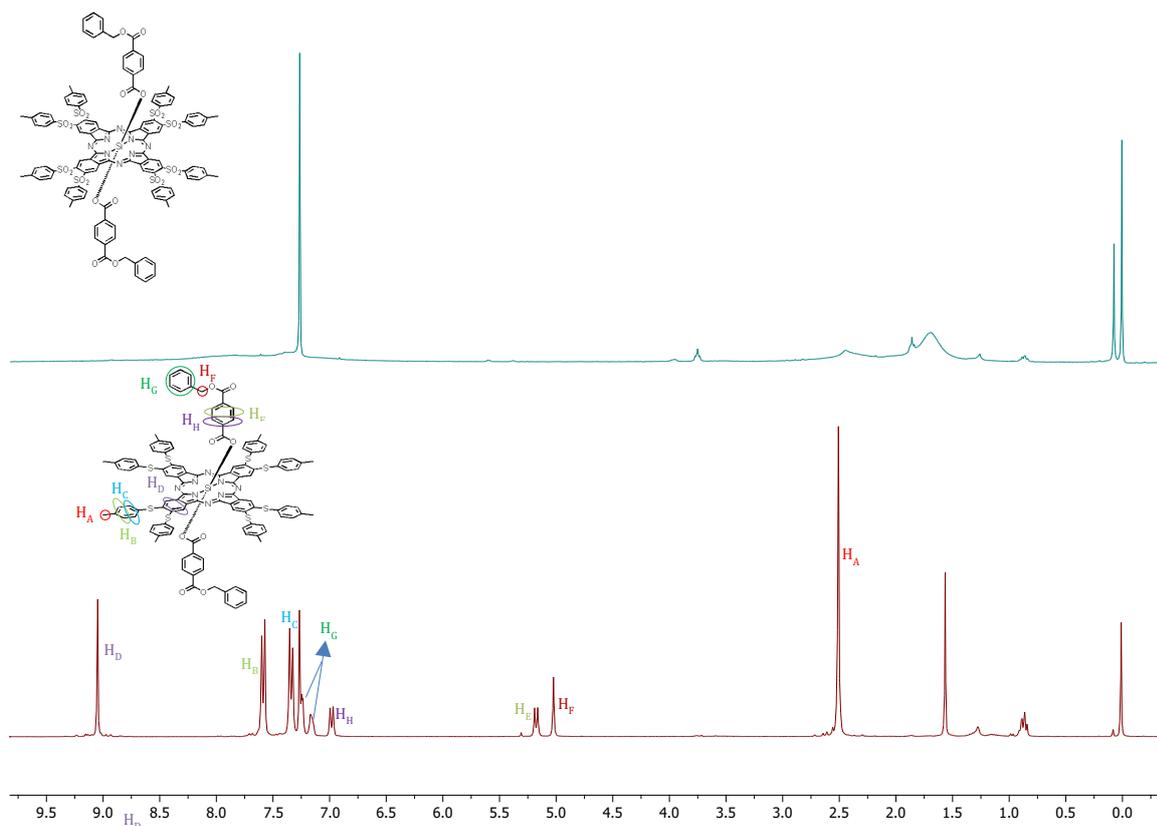


**Esquema 17)** Esquema de síntesis de  $(\text{ArS})_8\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (**21**).



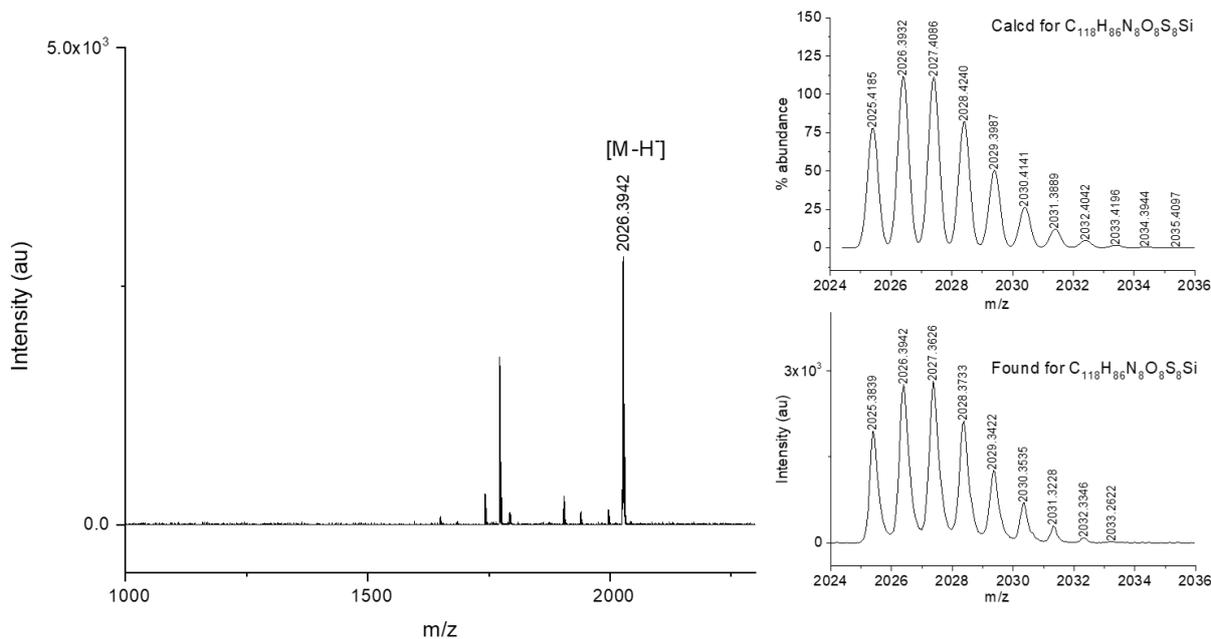
**Esquema 18)** Esquema de síntesis de  $(\text{ArSO}_2)_8\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (**22**).

El proceso de síntesis de  $(\text{ArS})_8\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (**21**) y  $(\text{ArSO}_2)_8\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (**22**) es el mismo que el descrito en el apartado **6.1.5**. En ambos casos se obtiene un crudo que se purifica por cromatografía en columna. Ambos compuestos se presentaron como un sólido y se caracterizaron y compararon mediante  $^1\text{H-RMN}$ , espectrometría de masas y UV-visible.



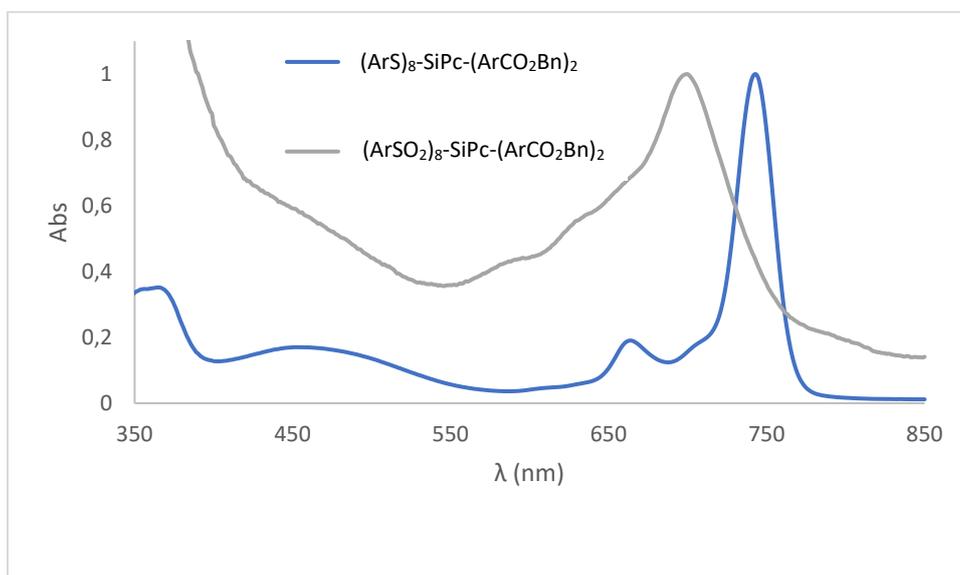
**Figura 20)** Espectro de H-RMN de  $(\text{ArS})_8\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (**21**) y  $(\text{ArSO}_2)_8\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (**22**) en  $\text{CDCl}_3$ .

En la figura **20** se observan los espectros de  $^1\text{H-RMN}$  de  $(\text{ArS})_8\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (**21**) y  $(\text{ArSO}_2)_8\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (**22**). Se observa que en el caso de **22** no aparecen señales características, por lo que no se puede afirmar la obtención de **22**. Sin embargo, en el caso de **21** el análisis de  $^1\text{H-RMN}$  confirma la estructura propuesta. A 9.04 ppm aparece un singlete correspondiente a 8 hidrógenos del anillo de la ftalocianina. A 7.58 ppm aparece un doblete correspondiente a los hidrógenos aromáticos de los sustituyentes periféricos más próximos al metilo, a 7.33 ppm aparece un doblete correspondiente a los hidrógenos aromáticos de los sustituyentes periféricos más próximos al sulfuro. Entre 7.25-7.11 ppm se observa un multiplete correspondiente a los 2 grupos bencilo que actúan como protectores de las posiciones axiales. A 6.92 ppm aparece un doblete que corresponde a los 4 hidrógenos más próximos del anillo de ftalocianina de los hidrógenos aromáticos del sustituyente axial, a 5,17 ppm aparece otro doblete que corresponde a los otros 4 hidrógenos aromáticos más lejanos al anillo de ftalocianina del sustituyente axial. A 5.02 ppm se observa un singlete correspondiente a los 4 hidrógenos del metilo que une el éster y el fenilo. A 2.50 ppm aparece un singlete correspondiente a 24 hidrógenos de los metilos de los grupos de las posiciones periféricas.



**Figura 21)** Espectro de masas de (ArS<sub>2</sub>)<sub>8</sub>SiPc-(ArCO<sub>2</sub>Bn)<sub>2</sub> (**21**).

El espectro de masas se realizó mediante la técnica MALDI-TOF, en la figura **21** se observa la señal en m/z 2026.3942 que pertenece a la molécula (**21**) propuesta usando el método de ionización negativa. La distribución isotópica teórica coincide con la distribución isotópica experimental. En el caso de **22** no se realizó espectrometría de masas adicional debido a que no se pudo confirmar la estructura mediante <sup>1</sup>H-RMN.



**Figura 22)** Espectro UV-VIS de (ArS)<sub>8</sub>-SiPc-(ArCO<sub>2</sub>Bn)<sub>2</sub> (**21**) y (ArSO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-SiPc-(ArCO<sub>2</sub>Bn)<sub>2</sub> (**22**) en CHCl<sub>3</sub>.

En la figura **22** se representa los espectros UV-vis de  $(\text{ArS})_8\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (**21**) y  $(\text{ArSO}_2)_4\text{-SiPc-(ArCO}_2\text{Bn)}_2$  (**21**), en los que se observa como la banda Q en **21** está más desplazada hacia el rojo unos 23 nm con respecto a **22**. Esta banda Q es extremadamente ancha al igual que en la ftalocianina **14** probablemente debido a los múltiples sustituyentes periféricos que durante el proceso de oxidación no se han oxidado completamente o a grupos sulfonas que se han ido perdiendo, haciendo casi imposible saber si se ha obtenido la molécula **22** deseada. Además, se observa una banda de transferencia muy ancha típica de la ftalocianina con grupos periféricos *p*-metiltiofenoxi, confirmando lo anteriormente mencionado. Esto explica la imposibilidad de caracterizar mediante  $^1\text{H-RMN}$  la molécula **22**, puesto que hay una gran cantidad de ftalocianina no reactiva que además es muy poco soluble en  $\text{CHCl}_3$ .

Una vez obtenido el compuesto **21** precursor de la molécula objetivo **3**, faltaría realizar la desprotección del grupo ácido. Para realizar este procedimiento, tal y como se ha señalado anteriormente, se puede optar por 2 vías. Emplear  $\text{LiOH}$  como se realizó anteriormente para la obtención del compuesto **12** o mediante hidrogenación catalítica empleando  $\text{H}_2(\text{g})$  y como catalizador  $\text{Pd/C}$ .

## 7. Conclusiones y proyección futura.

- Se han sintetizado las moléculas **13**, **14** y **21**, y caracterizado por  $^1\text{H}$ -RMN, espectrometría de masas (MALDI-TOF) y espectroscopía UV-visible. Estas moléculas son los precursores inmediatos de las moléculas objetivo **1**, **2** y **3**. Para la obtención de ellas solo es necesario la desprotección del grupo ácido en posición axial.
- Se ha observado que, debido a la posible pérdida de grupos sulfonas durante el trabajo de laboratorio, los compuestos con grupos *p*-metilbenzosulfonilo son considerablemente más difíciles de trabajar y purificar, presentando unos rendimientos sustancialmente inferiores a las moléculas no oxidadas.
- Debido a las dificultades encontradas durante el procedimiento no ha sido posible caracterizar las ftalocianinas de carácter aceptor con grupos *p*-metilbenzosulfonilo mediante  $^1\text{H}$ -RMN, principalmente **22**, precursora de la molécula objetivo **4**
- Como proyección futura, se obtendrán las moléculas **1**, **2** y **3** vía la desprotección de los grupos éster bencílico axiales de las precursoras **13**, **14** y **21**, respectivamente.
- Se realizará la caracterización electroquímica, tanto de los precursores como de las moléculas objetivo **1,2** y **3**, una vez hayan sido obtenidas.
- Una vez obtenidas las moléculas **1**, **2** y **3** se enviarán para su estudio al grupo del Prof. Christoff Wöll en el Karlsruhe Institute of Technology (KIT).

## 8. Bibliografía

- (1) G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Chem. Commun.* **2007**, 2000–2015.
- (2) S. Seetharaman, J. Follana-Berná, L. Martín-Gomis, G. Charalambidis, A. Trapali, P. A. Karr, A. G. Coutsolelos, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, F. D'Souza, *ChemPhysChem.* **2019**, *20*, 163–172.
- (3) I. Gürol, G. Gümüş, D.K. Tarakci, Ö. Güngör, M. Durmuş, V. Ahsen, *J. Porphyrins Phthalocyanines.* **2018**, *22*, 46–55.
- (4) F.J. Céspedes-Guirao, L. Martín-Gomis, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 266–274.
- (5) L. Kociscakova, M. I. Senipek, P. Zimcik, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2019**, *23*, 427–436.
- (6) L. Martín-Gomis, R. Díaz-Puertas, S. Seetharaman, P.A. Karr, F. Fernández-Lázaro, F. D'Souza, Á. Sastre-Santos, *Chem. - Eur. J.* **2020**, *26*, 4822–4832.
- (7) J.L. Rodríguez-Redondo, Á Sastre-Santos, F. Fernández-Lázaro, D. Soares, G.C. Azzellini, B. Elliott, L. Echegoyen, *J. Chem. Soc. D.* **2006**, *12*, 1265–1267.
- (8) L. Martín-Gomis, F. Peralta-Ruiz, M.B. Thomas, F. Fernández-Lázaro, F. D'Souza, Á. Sastre-Santos, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 3863–3874.
- (9) T. Regis, L. Cesar, P. Subrayal, M. Reddy, *Materials for Chemical Sensing.* **2017**, *1*, 507-5011.
- (10) F. Valli, M. García Vior, L.P. Roguin, J. Marino, *Apoptosis Cancer Chemother.* **2019**, *24*, 119–134.
- (11) J.D. Miller, E.D. Baron, H. Scull, A, Hsia, J.C. Berlin, T. McCormick, V. Colussi, M.E. Kenney, K.D Cooper, N.L. Oleinick, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2007**, *1*, 290–299.
- (12) A.B. Sorokin, E.V. Kudrik, *Catal. Today*, **2011**; *159*, 37–46.
- (13) J. Gu, M. Wen, X. Liang, Z. Shi, M. Kirillova, A. Kirillov, *Crystals.* **2018**, *8*, 83.
- (14) J.Zhang, E. Ding, S. Xu, Z. Li, A, Fakhri, V.K. Gupta, *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *164*, 1584–1591.
- (15) W. Zhou, L. Zhao, Z. An, G. Li, *Polyhedron* **2016**, *117*, 202–208.
- (16) Y.X. Zhang, H. Lin, Y. Wen, Q. Zhu, L. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 1057–1063.
- (17) Q. Li, M. H. Yu, J. Xu, A.L. Li, T. L Hu, X.H. Bu, X. H. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3223–3228.
- (18) M.D. Allendorf, C.A. Bauer, R.K. Bhakta, R.J.T Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330–1352.
- (19) J. Liu, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *7*, 5730–5770.
- (20) B. Wang, L.H. Xie, X. Wang, X. M. Liu, J. Li, J.R. Li, *Green Energy Environ.* **2018**, *1*, 191–228.
- (21) B. Li, H.M. Wen, W. Zhou, J.Q. Xu, B. Chen, *Chem.* **2016**, *13*, 557–580.
- (22) Z. Li, J.M. Polfus, W. Xing, C. Denonville, M.L. Fontaine, *Membranes* **2019**, *9*, 126.
- (23) H. Jia, Y. Yao, J. Zhao, Y. Gao, Z. Luo, P.A. Du, *J. Mater. Chem.* **2018**, *6*, 1188–1195.
- (24) H. Jia, Y. Yao, J. Zhao, Y. Gao, Z. Luo, P.A. Du, *J. Mater. Chem.* **2018**, *6*, 1188–1195.
- (25) H. Nagatomi, N. Yanai, T. Yamada, K. Shiraishi, N. Kimizuka, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 1806–1810.
- (26) S. Lu, H. Jia, M. Hummel, Y. Wu, K. Wang, X. Qid, Z. Gu, *Chem. Sci.* **2021**, *11*, 4472-4477.

- (27) R. Haldar, Z. Fu, R. Joseph, D. Herrero, L. Martín-Gomis, B.S. Richards, I.A. Howard, Á Sastre-Santos, C. Wöll, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 7972–7978.