

**SÍNTESIS Y ESTUDIOS ELECTRÓNICOS DE NUEVOS COLORANTES ORGÁNICOS
BASADOS EN BODIPY Y TRIARILAMINAS PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS
SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES**

Trabajo de investigación de Maestría en ciencias-Química

CARLOS ALBERTO GÓMEZ RIVEROS, Químico.

Director

ALEJANDRO ORTIZ GONZALEZ, Ph. D

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
MARZO 2023**

AGRADECIMIENTOS

Dedico esta tesis en primer lugar a mi señora madre Alba Lucia Riveros Velez por ser un ejemplo ardiente de trabajo duro y superación constante.

A los profesores del Grupo de Investigación de Compuestos Heterocíclicos, Braulio Insuasty, Jairo Quiroga y Rodrigo Abonia por sus constantes consejos y enseñanzas, pero principalmente a mi mentor, el profesor Alejandro Ortiz Gonzalez, por instruirme en el conocimiento de los materiales orgánicos y por depositar su confianza en mí para realizar este importante trabajo.

También a mis compañeros de laboratorio porque con su carisma y compañerismo hicieron más llevaderos los grandes retos que plantea la síntesis orgánica.

Y, finalmente, a todo el personal de planta que de una u otra manera hicieron que este trabajo fuera posible, almacén de laboratorio, laboratorio de espectroscopia y demás. Mil gracias.

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.

B3LYP	Funcional híbrido "Becke, 3 parámetros, Lee–Yang–Parr".
BODIPY	4-4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno.
CCD	Cromatografía de capa delgada.
CD	Cromatografía de columna.
DBa	Dibenzilidenacetona.
DCM	Diclorometano.
DDQ	2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona.
DFT	Teoría de funcional de densidad.
Dppf	Difenilfosfino ferroceno.
DSSC	Celdas solares sensibilizadas por colorantes.
D-π-A	Dador, puente π , aceptor.
EtOH	Etanol.
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado.
ICT	Transferencia de carga intramolecular.
IE	Impacto electrónico.
ITO	Óxido de Estaño e Indio
IR	Infrarrojo.
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado.
MALDI-TOF	Desorción láser asistida por matriz - tiempo de vuelo.
NBS	N-bromosuccinimida.
NIS	N-iodosuccinimida.
PCC	Clorocromato de piridinio.
PET	Transferencia de carga fotoinducida.
REDOX	Oxido-reducción.
RMN	Resonancia magnética nuclear.
RMN ^{13}C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13.
RMN ^1H	Resonancia magnética nuclear protónica.
SDS	dodecilsulfato de sodio.
SNAR	Sustitución nucleofílica aromática.
TBAB	Bromuro de tributilamonio.
TBAPF₆	hexafluorofosfonato de tetra-butilamonio.
TCO	Óxido conductor transparente
TD-DFT	Teoría de funcional de densidad dependiente del tiempo.
TEA	Trietilamina.
TFA	Ácido trifluoroacético.
THF	Tetrahidrofurano.
TPA	Trifenilamina.
UV-Vis	Ultravioleta-Visible.

LISTA DE FIGURAS Y ESQUEMAS.

Figura 1. Esquema del funcionamiento ideal de una DSSC	7
Figura 2 Curva I-V para una celda solar en color rojo y línea de potencia en color azul en donde se representan las características eléctricas básicas del dispositivo.	10
Figura 3. Complejos de Ru(II) desarrollados por Grätzel y O'Regan	11
Figura 4. Representación esquemática de un sistema D- π -A	12
Figura 5. Colorantes reportados por Mao y col. Basados en BODIPY y ácido cianoacrílico como unidad aceptora de electrones	12
Figura 6. Sensibilizadores basados en el núcleo de BODIPY reportados por Mao y colaboradores entre 2012 y 2015 con grupos dadores O-alquilados y los aceptores 2-cianoacrílico (compuestos 3, 4 y 5) y rodanina funcionalizada (compuesto 6).	13
Figura 7. Efecto de los sustituyentes CH ₃ en las posiciones 1 y 7 del BODIPY sobre el rendimiento cuántico.	14
Figura 8. Sensibilizadores de trifenilamina tipo D- π -A reportados por Hwang y Narayanaswamy.	15
Figura 9. Diferentes sensibilizadores de trifenilaminas O-alquiladas estudiadas por Palas Baran (a) y Haiya sun (b).	15
Figura 10. sistemas D- π -A basados en trifenilamina unida a BODIPY reportados por Dai, S. y col en 2017 ²⁵	16
Figura 11. Colorante derivado del BODIPY con triarilaminas en las posiciones α reportado por Kolemen y col que mostraron una absorción fuertemente desplazada al infrarrojo.	17
Figura 12. Nuevos colorantes propuestos del tipo BODIPY-triarilaminas para ser aplicados en DSSC con los grupos donadores R ² y anclajes R ¹	20
Figura 13. Espectros RMN ¹ H y ¹³ C en CDCl ₃ del derivado de BODIPY dihalogenado 21.	25
Figura 14. Espectros RMN ¹ H y ¹³ C en CDCl ₃ del derivado de BODIPY 22.	26
Figura 15. Espectros RMN ¹ H y ¹³ C en CDCl ₃ del éster borónico de pinacol 32.	29
Figura 16. Espectros RMN ¹ H y ¹³ C en CDCl ₃ del aducto 301.	31
Figura 17. Espectros RMN ¹ H en CDCl ₃ y ¹³ C en DMSO del colorante BDP5.	32
Figura 18. Espectros RMN ¹ H y ¹³ C en CDCl ₃ del colorante BDP1.	34
Figura 19. Espectros RMN ¹ H y ¹³ C en CDCl ₃ del colorante BDP8.	35
Figura 20. a) bloques de construcción b) productos finales.	36
Figura 21. Espectros de absorción de los colorantes BDP2, BDP4 y BDP7 y los bloques de construcción BDP0 y 27, en la ampliación del extremo superior izquierdo se observan los espectros de emisión de BDP4 y BDP7.	38
Figura 22. Espectros de absorción de los colorantes BDP1, BDP5 y BDP8 y los bloques de construcción BDP0 y 26, en la ampliación se observan los espectros de emisión de BDP5 y BDP8.	38
Figura 23. Espectros de absorción de los colorantes BDP3, BDP6 y BDP9 y los bloques de construcción BDP0 y 25, ampliación con espectro de emisión de BDP6 y BDP9.	39

Figura 24. Espectros de absorción de todos los productos finales normalizados en la región de (525 – 600) nm.	41
Figura 25. Voltamogramas cíclicos de los derivados de trifenilamina (BDP2 , BDP4 y BDP7).....	42
Figura 26. Voltamogramas de onda cuadrada de los derivados de trifenilamina (BDP2 , BDP4 y BDP7) (a) en la región anódica y (b) en la región catódica.....	42
Figura 27. Voltamogramas cíclicos de los derivados de BODIPY-triarilamina (OCH ₃) (BDP1 , BDP5 y BDP8).....	43
Figura 28. Voltamogramas de onda cuadrada de los derivados de BODIPY-Triarilamina (OCH ₃) (BDP1 , BDP5 y BDP8) (a) en la región anódica y (b) en la región catódica. ...	43
Figura 29. Voltamogramas cíclicos de derivados BODIPY-Triarilamina (OC ₈ H ₁₇) (BDP3 , BDP6 y BDP9).	44
Figura 30. Voltamogramas de onda cuadrada de los derivados de BODIPY-Triarilamina (OC ₈ H ₁₇) (BDP3 , BDP6 y BDP9) (a) en la región anódica y (b) en la región catódica. .	44
Figura 31. Voltamogramas cíclicos de los bloques de construcción BDP0 , rod , 25 , 26 y 27	45
Figura 32. Voltamogramas de onda cuadrada de los bloques de construcción BDP0 , rod , 25 , 26 y 27 en la región catódica (b).....	45
Figura 33. Niveles de energía experimentales de los colorantes obtenidos.	47
Figura 34. Topología de los orbitales HOMO -1, HOMO, LUMO y LUMO +1 calculado para los colorantes BDP1 , BDP5 y BDP8 , la energía de cada orbital se encuentra entre paréntesis.	48

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Ruta sintética de los derivados de BODIPY 22 y 19	23
Esquema 2. Ruta sintética de los derivados de BODIPY dihalogenados 21 y 23	24
Esquema 3. Ruta sintética de los ésteres borónicos de pinacol derivados de triarilaminas 31 , 32 y 33	28
Esquema 4. Ruta sintética de los aductos de Suzuki entre los derivados de BODIPY halogenados 21 , 23 y los ésteres borónicos de pinacol 31 , 32 y 33	30
Esquema 5. Ruta sintética de los colorantes BDP1- BDP3 y BDP7- BDP9	33

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades ópticas de los productos finales en CHCl ₃ seco a 25°C.	37
Tabla 2. Propiedades ópticas de los bloques de construcción en CHCl ₃ seco a 25°C.	37
Tabla 3. Propiedades electroquímicas de los colorantes y de los bloques de construcción a 25°C.	46
Tabla 4. Transiciones encontradas en los cálculos de energía en el estado excitado de los colorantes BDP1 , BDP5 y BDP8	49

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	6
1. ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO.....	7
1.1 Celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC).....	7
1.2 Fotoelectrodos.....	8
1.3 Semiconductores.....	8
1.4 Sistema REDOX.....	9
1.5 Caracterización de corriente-potencial y eficiencia.	9
1.6 Colorantes (Sensibilizadores).....	10
1.6.1 Colorantes derivados de BODIPY.....	11
1.6.2 Trifenilaminas en DSSCs.....	14
1.6.3 Sistema Trifenilamina-BODIPY.....	16
2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN.....	18
3. OBJETIVOS.	21
3.1 Objetivo general.	21
3.2 Objetivos específicos.....	21
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	22
4.1 SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES Y PRODUCTOS FINALES.	22
4.1.1 SÍNTESIS DE LOS HALUROS DERIVADOS DE BODIPY.....	22
4.1.2 SINTESIS DE ÉSTERES BORONICOS DE PINACOL DERIVADOS DE TRIARILAMINAS	27
4.1.3 SÍNTESIS DE PRODUCTOS FINALES.....	29
4.2 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOFÍSICAS.	36
4.3 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS.	41
4.4 CÁLCULOS COMPUTACIONALES	48
5. CONCLUSIONES	50
6. SECCIÓN EXPERIMENTAL	51
7. BIBLIOGRAFIA.....	70
ANEXOS.....	74

RESUMEN.

En el presente trabajo de investigación se obtuvieron y estudiaron nueve colorantes orgánicos nuevos (**BDP1- BDP9**) basados en el núcleo de BODIPY y derivados de trifenilaminas del tipo D- π -A con estructura en forma de "T" en donde las unidades donadoras están ubicadas en las posiciones β del núcleo de BODIPY y el aceptor en la posición *meso* del mismo. Los nuevos colorantes se obtuvieron mediante una metodología de síntesis convergente con rendimientos globales de reacción de moderados a buenos, la caracterización estructural se realizó mediante espectrometría de masas de impacto electrónico y MALDI-TOF y espectroscopia de RMN ^1H y ^{13}C .

Se realizaron estudios de las propiedades optoelectrónicas mediante espectroscopia de absorción-emisión en UV-Vis, todos los colorantes presentaron una absorción pancromática con una λ_{max} centrada alrededor de 550 nm, se evidenció un fuerte efecto del sustituyente sobre λ_{max} tal que los grupos donadores O-alkilados indujeron un mayor desplazamiento batocrómico. Adicionalmente, los espectros emisión mostraron una fuerte desactivación de la fluorescencia por la desactivación del estado excitado mediante fenómenos no radiativos.

Las propiedades redox se determinaron mediante voltamperometría cíclica y de onda cuadrada y se determinó la capacidad de modulación de los potenciales REDOX de los colorantes de BODIPY mediante funcionalización con unidades donadoras de triarilaminas, el efecto del sustituyente fue tal que los grupos electronodadores O-alkilados disminuyó la energía del primer potencial de oxidación, se calcularon los orbitales frontera HOMO -LUMO de manera experimental a partir del valor de E_{ox}^1 y E_{red}^1 y se determinó que hay una buena correspondencia entre los niveles orbitales frontera de los colorantes con el electrolito de soporte I_2/I_3^- y el semiconductor TiO_2 .

Finalmente, se realizaron cálculos computacionales a nivel de DFT utilizando el funcional híbrido B3LYP con el conjunto de bases 6-31G para determinar la geometría y energía del estado fundamental y de los estados excitados, se evidenció una buena comunicación entre las unidades donadoras y aceptoras en las transiciones HOMO $\rightarrow$ LUMO y HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 lo cual confirma un comportamiento Push-Pull

Palabras Clave: Celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC), sistemas D- π -A, Push-Pull, BODIPY, Trifenilaminas.

1. ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO.

1.1 Celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC).

Una DSSC es un dispositivo fotovoltaico que convierte la radiación solar directamente en energía eléctrica, el funcionamiento ideal se muestra en la Figura 1. Inicialmente la radiación solar es captada por una molécula de colorante (sensibilizador) que se encuentra anclada a la superficie porosa de un semiconductor (TiO_2), posterior a la absorción de un fotón, los electrones son promovidos desde el estado basal hasta un estado excitado (transición HOMO-LUMO), dentro de la molécula de colorante se produce un estado de separación de cargas en el cual los grupos electro donadores transfieren carga hacia los grupos electro aceptores generando la especie $\text{D}^+\text{-A}^-$, (proceso 1). Posteriormente, ocurre la inyección de carga desde el LUMO del colorante hacia la banda de conducción del semiconductor (proceso 2), para que este proceso sea termodinámicamente viable, la energía del LUMO del colorante debe estar por encima del inicio de la banda de conducción del TiO_2 .

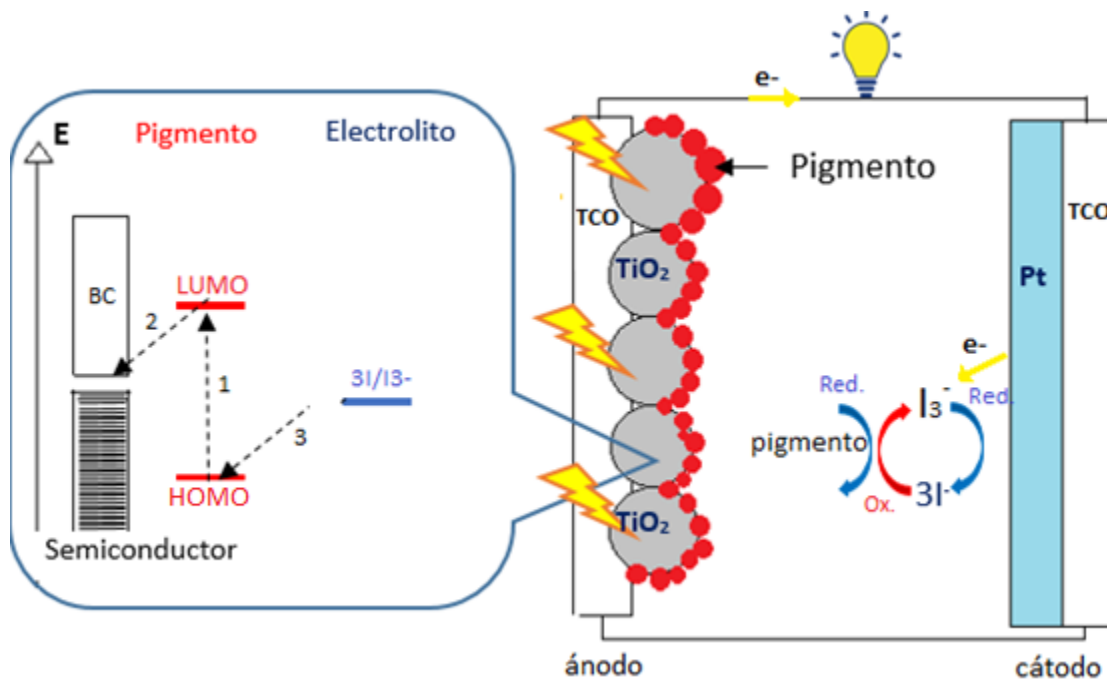


Figura 1. Esquema del funcionamiento ideal de una DSSC

Finalmente, los electrones son dirigidos hacia el contra electrodo de platino produciendo una corriente eléctrica. El colorante oxidado producido después de la inyección de carga es regenerado mediante la interacción con el sistema REDOX (electrolito), la especie oxidada I_3^- (proceso 3) es reducida por el contra electrodo de platino, en este proceso el nivel energético del sistema REDOX debe ser mayor que el HOMO del colorante.

El eficiente desarrollo de cada uno de los procesos mencionados anteriormente conlleva al correcto funcionamiento de la celda solar, evidenciando la importancia del acoplamiento de los niveles energéticos HOMO-LUMO del colorante con el semiconductor y del sistema REDOX con el colorante.

1.2 Fotoelectrodos.

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes se construyen sobre sustratos de óxidos conductores transparentes (TCO) ya que permiten la absorción de la mayor cantidad de luz visible incidente, así como también permiten el transporte de carga a través desde el contacto trasero del dispositivo hasta el circuito externo. En una DSSC se utilizan dos electrodos en los extremos del dispositivo para generar la diferencia de potencial necesaria para que haya un flujo direccional de los electrones, estos reciben el nombre de fotoelectrodos.

El fotoánodo está compuesto de un TCO sobre el cual se deposita una fina capa del semiconductor TiO_2 , después de esto el semiconductor se activa con ayuda de altas temperaturas para crear la superficie porosa sobre la cual se deposita el colorante. Dentro de los TCO más utilizados se encuentran el FTO que es óxido de estaño dopado con fluor, $SnO_2:F$, el ITO que es una aleación de óxido de estaño e indio usualmente en proporciones de 1:4, también se han utilizado óxidos de zinc dopados con aluminio (AZO), y óxido de zinc dopado con galio (GZO) así como mezclas de estos materiales¹.

Por otra parte, el fotocátodo de una DSSC comúnmente corresponde a un electrodo de platino aunque también se pueden emplear polímeros conductores como PEDOT, nanotubos de carbono, grafito, sulfato de cobalto, entre otros².

1.3 Semiconductores.

El fotoánodo es la columna vertebral de una DSSC, su forma y tamaño deben ser seleccionados y optimizados cuidadosamente, idealmente debe tener una superficie porosa que permita la adsorción de moléculas de colorante, debe ser un material foto estable y debe facilitar la rápida transferencia electrónica desde el colorante.

El TiO_2 mesoporoso en su forma anatasa ha probado ser el material más eficiente en DSSCs con ventajas como su baja toxicidad, bajo costo y mayor disponibilidad³. El ZnO tiene propiedades conductoras similares al TiO_2 sin embargo su menor estabilidad en ambientes ácidos y su propensión para formar agregados moleculares han hecho que el TiO_2 sea el semiconductor más ampliamente utilizado para DSSCs, también se han empleado otros óxidos metálicos como SnO_2 , Nb_2O_5 , SrTiO_3 , Zn_3SnO_4 , y WO_3 ⁴.

1.4 Sistema REDOX.

El electrolito es el responsable del transporte interior de carga entre los electrodos y de la regeneración del sensibilizador. Se han utilizado diversos sistemas REDOX para este propósito entre los cuales se pueden destacar los complejos de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ los cuales permiten que se modifique su potencial de reducción al cambiar el ligando, los complejos basados en ferroceno (Fc/Fc^+), los pares REDOX basados en níquel ($\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$), manganeso ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$), oxovanadio ($\text{VO}^{4+}/\text{VO}^{5+}$) y sulfuros orgánicos⁵.

Sin embargo, el sistema REDOX más usado para DSSCs es I^-/I_3^- dado a que la vida media de los electrones en el proceso (1-20 ms) es mayor que en otros sistemas REDOX⁶. No obstante, existen limitaciones inherentes del electrolito líquido que afectan significativamente la durabilidad y estabilidad operacional del dispositivo⁷, como por ejemplo la pérdida del electrolito a lo largo del tiempo debido a fugas en la celda, otra desventaja del electrolito líquido se debe a su efecto corrosivo sobre la superficie de TiO_2 responsable de la desorción de las moléculas del colorante de la superficie del semiconductor⁸, actualmente se están desarrollando electrolitos en estado sólido para superar estas limitaciones.

1.5 Caracterización de corriente-potencial y eficiencia.

Las curvas de corriente versus potencial son comúnmente utilizadas para determinar los parámetros básicos de un dispositivo electrónico y para modelar su comportamiento en un circuito eléctrico. A continuación, se muestra la gráfica I-V teórica Figura 2 para una celda solar en términos generales. La corriente de corto circuito I_{sc} , es la máxima corriente cuando el voltaje en la celda es cero, el voltaje de circuito abierto V_{oc} , es el máximo voltaje que la celda puede generar cuando no hay paso de corriente y el factor de llenado FF, es una medida del grado de idoneidad que tiene una celda solar asignando valores entre 0 y 1⁹.

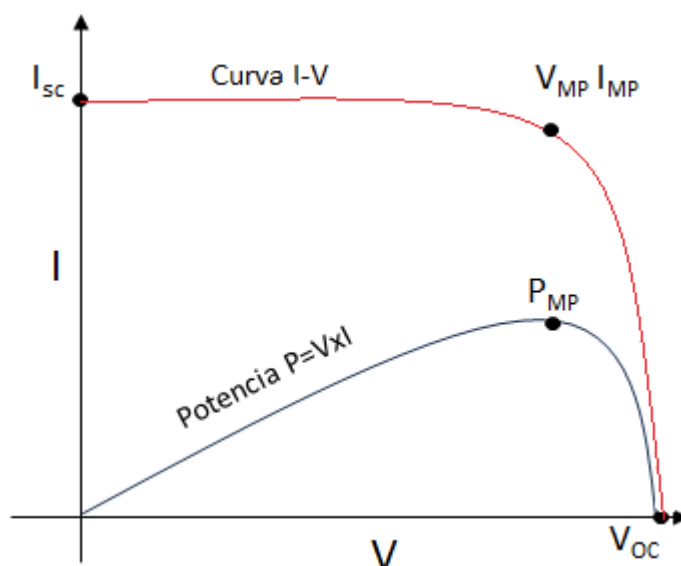


Figura 2 Curva I-V para una celda solar en color rojo y línea de potencia en color azul en donde se representan las características eléctricas básicas del dispositivo.

La eficiencia del proceso de conversión de fotones a corriente eléctrica (PCE), también denotado por el símbolo η , es el parámetro más utilizado para comparar dispositivos fotovoltaicos, teniendo en cuenta los parámetros anteriores, la eficiencia de la celda se puede calcular según la siguiente relación.

$$PCE = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad Ec. 1$$

En donde P_{in} representa la potencia incidente de la luz solar y es una constante que corresponde a 100 mWcm^{-2} .

1.6 Colorantes (Sensibilizadores).

El colorante es el material responsable de la absorción de la luz incidente y de la inyección de carga a la superficie del semiconductor, éste debe tener propiedades fotoquímicas y fotofísicas deseables tales como presentar una absorción fuerte en la mayor parte de la región UV-Vis, ser fotoestable, tener energía del HOMO menor que la del sistema redox y tener energía del LUMO ligeramente superior que la banda de conducción del semiconductor, la periferia del colorante debe ser hidrofóbica para evitar la formación de

agregados moleculares haciendo que la interacción de las moléculas del colorante con la superficie del semiconductor sea óptima, entre otras.

Las primeras DSSCs fueron construidas por Grätzel y O'Regan en 1991 las cuales se basan en una capa delgada de TiO_2 recubierta por una película de un complejo de rutenio (colorante **N3**), que actuaba como un sensibilizador del TiO_2 alcanzando una eficiencia de conversión de energía lumínica a eléctrica (η) de hasta 7.9 %¹⁰, una estructura análoga se presenta en el colorante comercial **N749** con una eficiencia $\eta=10.4$ %, estos colorante pancromáticos pueden absorber luz en la mayor parte de la región del visible y parte del infrarrojo cercano⁷ (Figura 3).

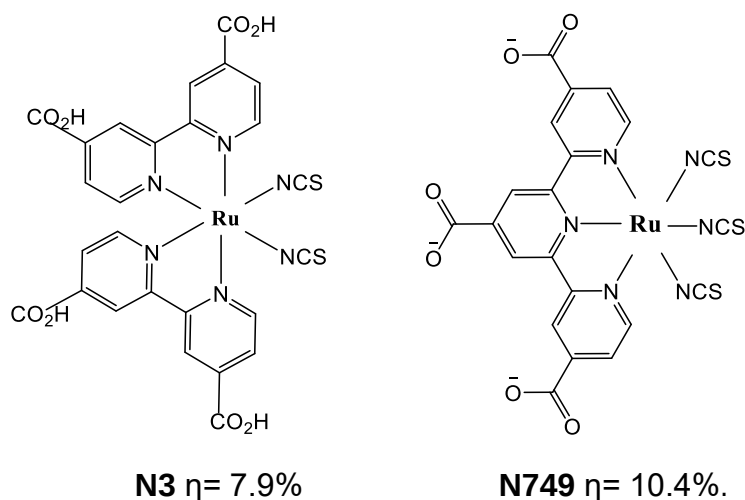


Figura 3. Complejos de Ru(II) desarrollados por Grätzel y O'Regan

Sin embargo, aunque los colorantes basados en complejos de Ru(II) han demostrado una relativa alta eficiencia, tienen diversas limitaciones entre las cuales se destacan: alto costo, limitada cantidad natural de metales nobles así como su complicada síntesis y purificación⁷. Para solucionar esta limitación se han propuesto diversos colorantes libres de metales en DSSCs para reemplazar los complejos de Ru(II)¹¹.

1.6.1 Colorantes derivados de BODIPY.

Los primeros compuestos con el núcleo de BODIPY fueron sintetizados en 1968 por parte de Treibs y Kreuzer¹² mostrando destacables propiedades ópticas. Varios años después se empezaron a comercializar diversos colorantes derivados del BODIPY, su gran estabilidad térmica y fotoquímica, alto rendimiento cuántico de fluorescencia, escasa formación de estado triplete, alto coeficiente de absorción y buena solubilidad en solventes orgánicos han hecho que el BODIPY sea uno de los principales focos de investigación y generación de patentes en los últimos años¹³.

Las evidencias experimentales y teóricas han demostrado que para construir sensibilizadores que puedan ser empleados en DSSC de manera óptima, el LUMO de éstas moléculas debe estar localizado cerca del grupo de anclaje hacia la superficie de TiO_2 , para favorecer la inyección de carga desde el estado excitado del colorante hacia la banda de conducción del semiconductor, por otro lado, el HOMO del colorante debería estar ubicado sobre el grupo donador de electrones y se debe localizar lejos del semiconductor para inhibir los procesos de recombinación⁶. Diversas configuraciones estructurales de grupos dadores, espaciadores y aceptores se han estudiado para favorecer el proceso de inyección d carga, una de las arquitecturas más comunes es el sistema D- π -A representado en la siguiente figura. (Figura 4).

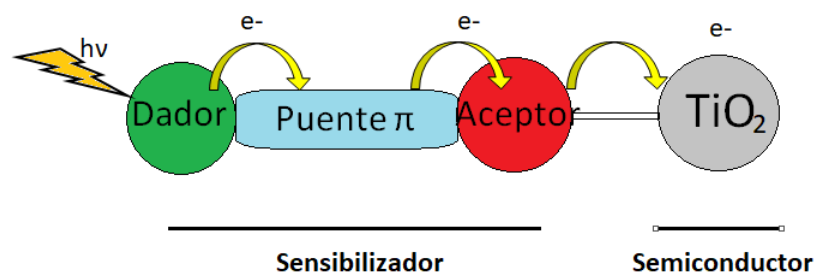


Figura 4. Representación esquemática de un sistema D- π -A

En 2014, Mao y colaboradores¹⁴ reportaron la síntesis de cuatro nuevos colorantes libres de metales usando el núcleo de BODIPY como un puente π entre distintos grupos de fenotiazina como electro donantes y el grupo 2-cianoacrílico como electro aceptor, sus propiedades estructurales mostraron la conveniencia del uso de sistemas D- π -A para la construcción de sensibilizadores de DCCSs, como los compuestos **1** y **2** de la Figura 5.

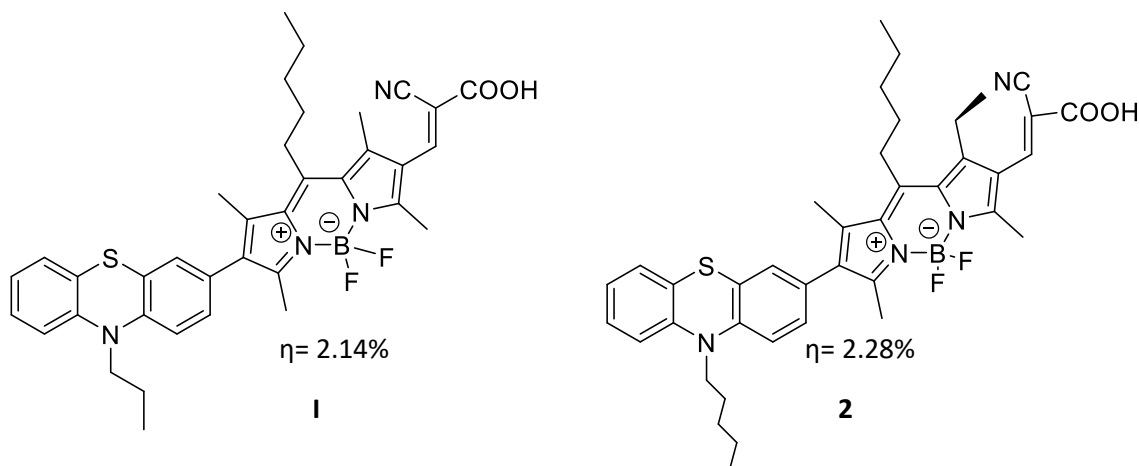


Figura 5. Colorantes reportados por Mao y col. Basados en BODIPY y ácido cianoacrílico como unidad aceptora de electrones

En 2012 Mao ¹⁵ y colaboradores publicaron nuevos sensibilizadores para DSSCs basados en BODIPY enlazados a unidades fenílicas como puentes π , los más relevantes se muestran en la (Figura 6), sus resultados mostraron que la introducción de grupos dadores con sustituyentes metoxi resulta favorable para mejorar la eficiencia en DSSCs; estas observaciones fueron ratificadas en 2014 por los mismos investigadores¹⁶ al reportar la síntesis de nuevos sensibilizadores con la unidad dadora fenotiazina, en este caso las propiedades estructurales mostraron que la introducción de diferentes grupos auxiliares conjugados como espaciadores y de grupos 2-cianoacrílico o derivados de rodanina como anclajes resultan en sensibilizadores de mayor eficiencia. Resultados similares obtuvieron en 2015¹⁷ al reportar la síntesis de sensibilizadores del tipo D-(- π -A)₂ es decir una unidad dadora unida a dos aceptores separados por un espaciador, en este caso usando el aceptor 2-cianoacrílico se obtuvo un sensibilizador con $\eta=4.52\%$.

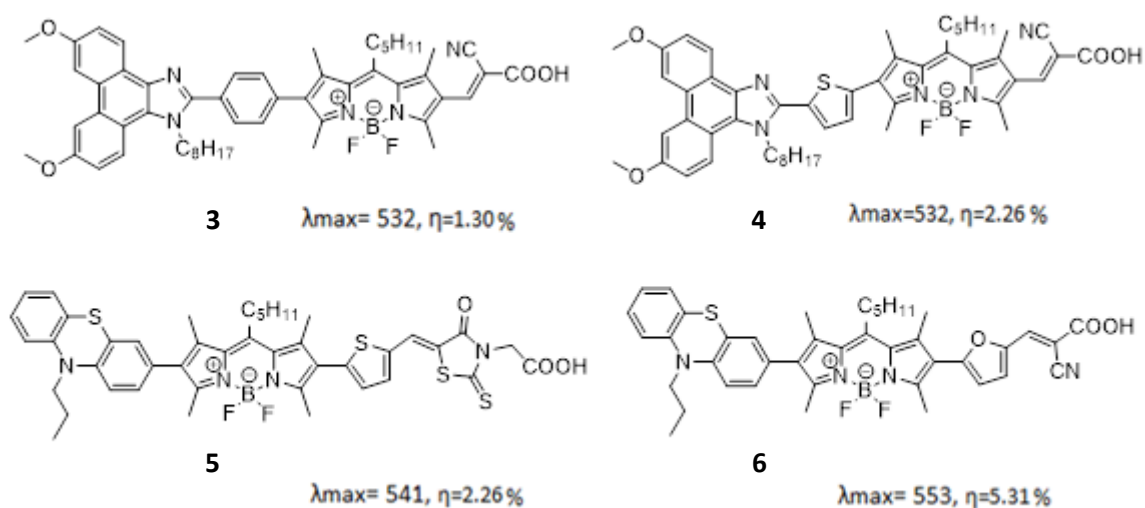
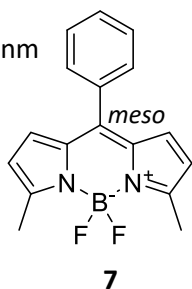


Figura 6. Sensibilizadores basados en el núcleo de BODIPY reportados por Mao y colaboradores entre 2012 y 2015 con grupos dadores O-alkilados y los aceptores 2-cianoacrílico (compuestos 3, 4 y 5) y rodanina funcionalizada (compuesto 6).

Los sustituyentes metilo en las posiciones 1 y 7 del núcleo de BODIPY inhiben la libre rotación del sustituyente fenilo en la posición *meso* (posición 8) reduciendo la pérdida de energía del estado excitado por movimientos moleculares no radiantes, por ende aumentando su rendimiento cuántico¹⁸ (Φ) como se puede apreciar en la Figura 7.

MeOH $\Phi = 0.19$
 $\lambda_{\text{máx abs}} = 508 \text{ nm}$



MeOH $\Phi = 0.65$
 $\lambda_{\text{máx abs}} = 498 \text{ nm}$

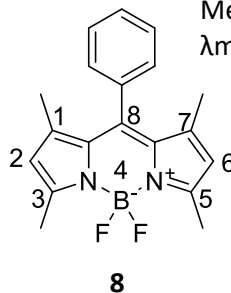


Figura 7. Efecto de los sustituyentes CH_3 en las posiciones 1 y 7 del BODIPY sobre el rendimiento cuántico.

1.6.2 Trifenilaminas en DSSCs.

Los derivados de trifenilamina (TPA) actúan como eficientes dadores de electrones y han sido ampliamente utilizados en la construcción de dispositivos fotovoltaicos¹⁹. Estudios experimentales y teóricos han demostrado que la unidad TPA es capaz de confinar la carga positiva lejos de la superficie del TiO_2 cuando ocurre el fenómeno intramolecular de separación de cargas²⁰. La estructura tridimensional de TPA evita la formación de agregados en las moléculas del sensibilizador aumentando el número de moléculas que interactúan en la superficie del semiconductor por unidad de área.

En el 2007 Hwang y colaboradores sintetizaron un colorante que contiene una unidad π conjugada de oligo-fenilenvinileno con el grupo trifenilamina como electro donador y un grupo 2-cianoacrílico como aceptor y anclaje al semiconductor TiO_2 , mostrando una eficiencia total η de 9.1 %²¹ (Figura 8a).

Narayanaswamy²⁰ y col. reportaron en el año 2015 el diseño y síntesis de sensibilizadores para TiO_2 del tipo D- π -A con TPA y tiofeno como dadores, y con los grupos de anclaje y aceptores 2-cianoacrílico y rodaninacético. En este caso las ramificaciones alquiladas de los grupos dadores jugaron un papel importante evitando la formación de agregados (Figura 8b).

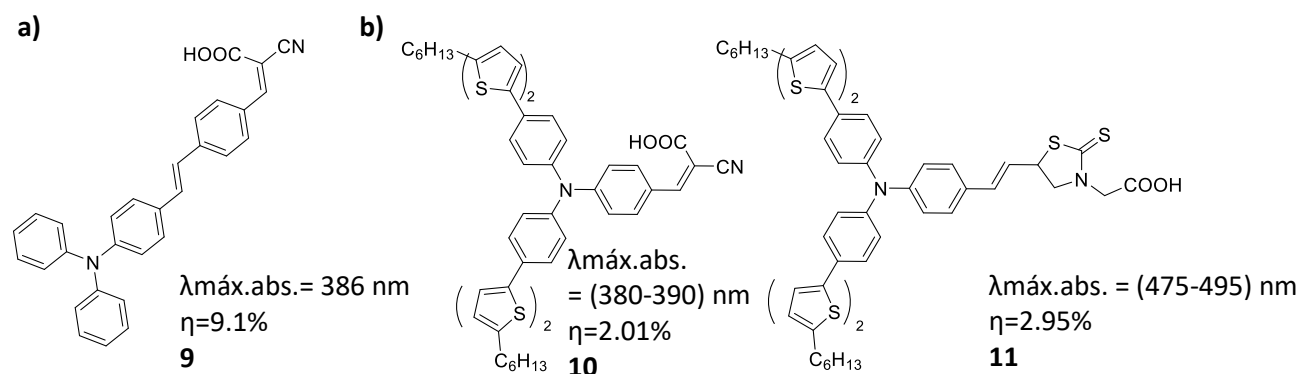


Figura 8. Sensibilizadores de trifenilamina tipo D- π -A reportados por Hwang y Narayanaswamy.

Los resultados de Palas Baran²² y colaboradores en 2017 mostraron que las ramificaciones donantes asimétricas pueden ayudar a reducir la agregación en la superficie del semiconductor y ampliar el rango de absorción del sensibilizador mediante un sistema D-D- π -A (Figura 9a). los grupos O-alquilados como OCH₃ o OC₈H₁₇ en las posiciones *para* de la trifenilamina incrementan el tiempo de vida del estado de carga separada, y favorecen la transferencia electrónica foto inducida, además los compuestos que tienen estas unidades dadores experimentan un efecto batocrómico desplazando su pico máximo de absorción hacia menores frecuencias como lo muestran los resultados de Haiya sun²³ y colaboradores publicados en 2019 (Figura 9b).

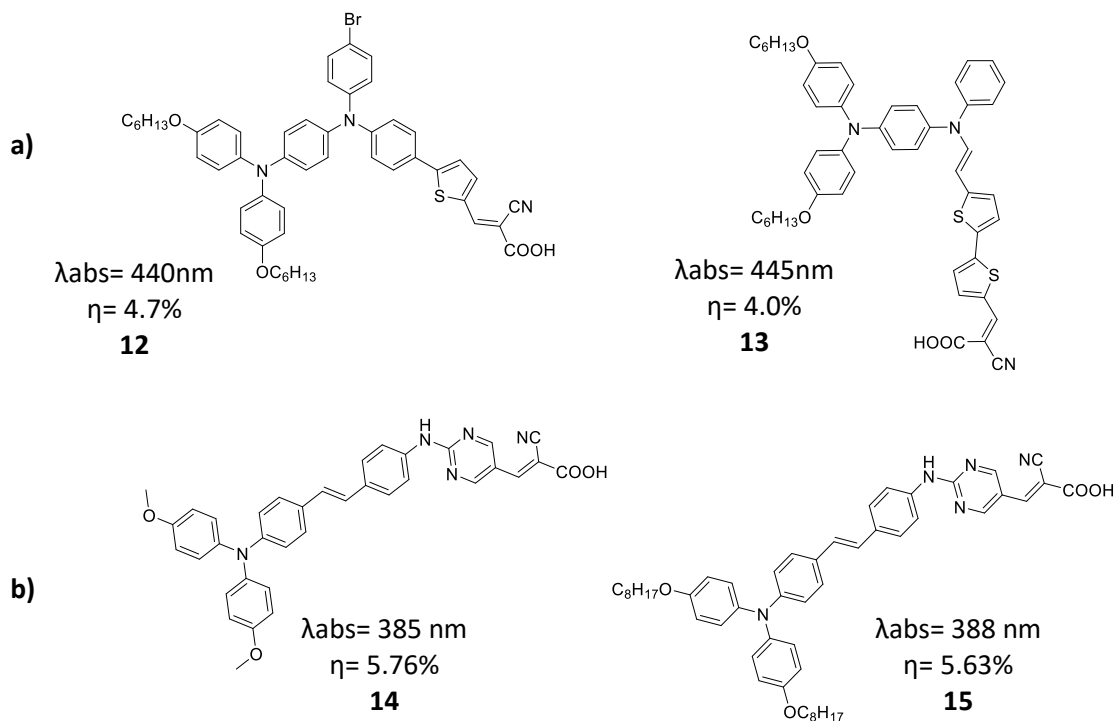


Figura 9. Diferentes sensibilizadores de trifenilaminas O-alquiladas estudiadas por Palas Baran (a) y Haiya sun (b).

1.6.3 Sistema Trifenilamina-BODIPY.

En los sistemas contruidos con unidades de trifenilamina unidas a BODIPY y con el grupo de anclaje 2-cianoacrílico se ha encontrado que el núcleo de BODIPY puede actuar como un grupo electroattractor el cual puede mejorar la recolección de radiación al ampliar el espectro de absorción del compuesto y desplazarlo hacia el infrarrojo cercano^{24,25}, además de esto, la optimización estructural redujo la probabilidad de agregación, los más destacados se muestran en la Figura 10. Cabe resaltar que estos colorantes no tienen el grupo de anclaje enlazado en la posición *meso* del núcleo de BODIPY.

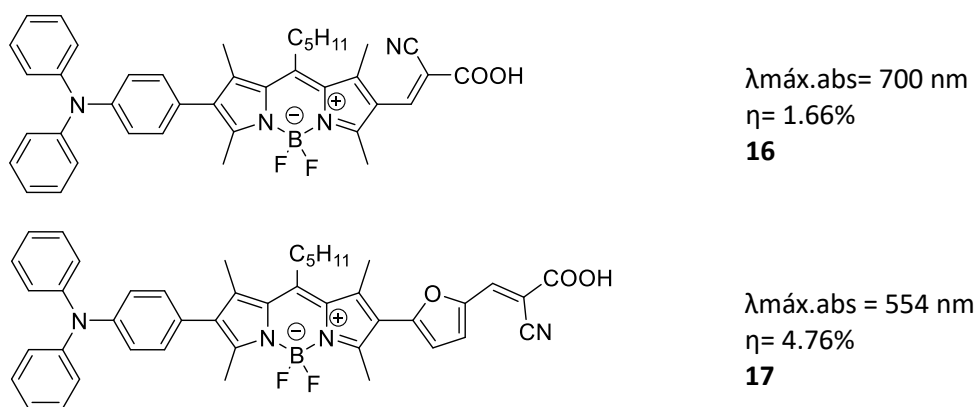


Figura 10. sistemas D- π -A basados en trifenilamina unida a BODIPY reportados por Dai,S. y col en 2017²⁵.

El colorante D- π -A derivado de BODIPY con donadores de triarilamina en las posiciones α y el aceptor en la posición *meso* reportados por Erten-Ela y colaboradores en el 2008²⁶ exhibió características prometedoras como una buena comunicación entre los niveles HOMO – LUMO del colorante así como una absorción pancromática con un máximo de absorción en la región del IR cercano, sin embargo el rendimiento de conversión de energía solar del dispositivo fue tan sólo del 1.66% (Figura 11), los resultados de Kolemen S. en 2010²⁷ y 2011²⁸ confirman el desplazamiento batocrómico hacia el IR cercano como consecuencia de incorporar las unidades donadoras de triarilamina en las posiciones α del BODIPY, resultando en un bajo rendimiento de conversión solar ya que en esta zona la intensidad de la emisión solar es sustancialmente más baja que en la región alrededor de 500 nm.

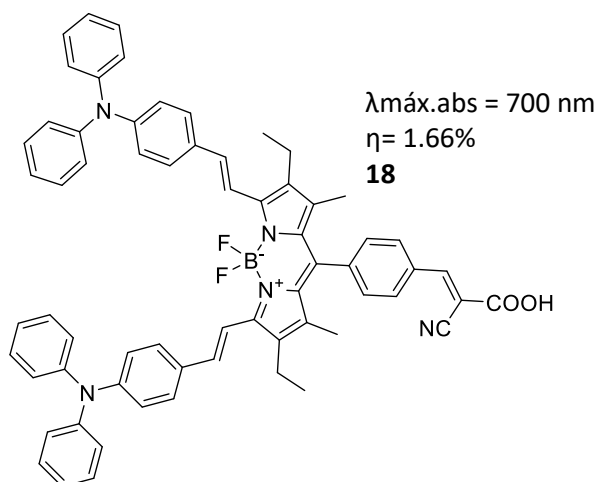


Figura 11. Colorante derivado del BODIPY con triarilaminas en las posiciones α reportado por Kolemen y col que mostraron una absorción fuertemente desplazada al infrarrojo.

Con el fin de explorar la funcionalización del BODIPY con unidades donadoras sobre las posiciones β , Ortiz, A. en el 2019 postuló nuevos derivados que podrían ser aplicados como transportadores de huecos en celdas de perovskita²⁹, el trabajo de Rocha-ortíz JS. y col. en 2021³⁰ así como los estudios teóricos de Madrid-Úsuga, D. en 2021³¹ también postulan derivados similares con bandas de absorción alrededor de 550 nm, una buena comunicación y transferencia de carga entre las unidades donadoras y aceptoras así como un comportamiento REDOX aplicable en tecnologías de celdas solares. Sin embargo, hasta la fecha no se ha explorado la aplicación de este diseño molecular en colorantes para DSSC derivados de BODIPY-triarilaminas.

2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN.

¿Se pueden obtener nuevos colorantes orgánicos sintéticos del tipo BODIPY-Triarilamina a través del diseño molecular que tengan propiedades optoelectricas y electroquímicas destacables para ser aplicados en celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSCCs)?

La creciente demanda energética ha impulsado un consumo acelerado de las fuentes de combustible fósil, se estima que estas reservas mundiales sólo darán abasto por 40 años para el caso del petróleo, 60 años para gas natural, y 200 años para carbón³².

La generación de energía limpia y renovable mediante celdas fotovoltaicas se ha propuesto como una solución a la demanda energética mundial al aprovechar el potencial energético de la luz solar (120000 TW/día) que supera con creces a la demanda energética actual⁷.

Sin embargo, las celdas solares tradicionales de silicio tienen diversas desventajas como: alto costo de obtención del silicio monocristal, complicado proceso de producción de las celdas, rigidez estructural y alto peso, lo que ha limitado su uso extensivo y comercialización. Dentro de las celdas solares orgánicas, las sensibilizadas por colorante sobresalen al ser la tecnología de más fácil implementación³² debido a que sus materiales de construcción son más baratos y su proceso de producción más simple, también son más eficientes para aplicaciones domésticas al ser más flexibles, livianas y más eficientes bajo condiciones de escasa iluminación³³.

Según las cifras oficiales publicadas por el laboratorio nacional de energías renovables (NREL) de estados unidos, la eficiencia de las celdas DSSCs (11.9%) es aún muy inferior a las celdas de silicio (27.6% para el monocristalino) por lo cual es necesario centrar la atención en la optimización de esta tecnología teniendo en cuenta las ventajas citadas anteriormente. Los resultados reportados en la literatura reflejan que uno de los enfoques para mejorar la eficiencia de estas celdas es a través del diseño racional de nuevos colorantes.

En este sentido, la síntesis de nuevos colorantes con configuración D- π -A aprovechando el gran potencial electrodonador de triarilaminas *p*-sustituidas unidas al núcleo de BODIPY incrementaría el tiempo de vida del estado de cargas separadas por lo cual favorecería la transferencia electrónica fotoinducida a la superficie de TiO₂ y también dada su funcionalización con grupos alquilo prevendrían la formación de agregados moleculares sobre el semiconductor mejorando la eficiencia de la celda.

Por otra parte, las deseables propiedades fotoquímicas del BODIPY entre las cuales se destacan: un alto rendimiento cuántico de emisión, altos coeficientes de extinción, alta absorción en el visible que puede ser desplazada hacia el IR cercano y la potencial modulación de sus propiedades ópticas mediante síntesis orgánica, implicaría la

obtención de nuevos sensibilizadores pancromáticos con una buena absorción en una amplia región espectral permitirán la generación de DSSCs que aprovecharían la radiación solar de una forma más eficiente.

La mayoría de los sensibilizadores para DSSCs reportados en la literatura tienen grupos de ácidos carboxílicos como anclajes a la superficie de TiO_2 , sin embargo esto puede generar desorción de los sensibilizadores a $\text{pH} > 9$, por otro lado, se cree que la adición de grupos ciano incrementa la estabilidad de la adsorción cuando la interacción ocurre a través del enlace CN con la superficie del semiconductor, mejorando también, las propiedades fotovoltaicas³. Además, se ha demostrado que dada su asimetría en la redistribución de carga en el estado basal, el núcleo de BODIPY muestra un incremento en la densidad de carga en el carbono *meso*²⁴ (C-8, Figura 8), por lo cual esta es la posición óptima para la inyección de carga. Por esta razón es necesario obtener sensibilizadores con diferentes grupos de anclaje como el grupo 2-cianoacrílico y ácido N-acético de la rodanina en la posición C-8 del BODIPY y evaluar su desempeño en la celda.

Teniendo en cuenta la evidencia presentada así como el alcance y las limitaciones de los resultados publicados hasta el momento en el estudio de los sistemas electroactivos derivados del BODIPY se propone sintetizar y estudiar las propiedades fotoquímicas y electroquímicas de nuevos sensibilizadores derivados del BODIPY del tipo D- π -A en los cuales las unidades donadoras se enlacen en las posiciones β y el aceptor en la posición *meso* como los propuestos en la Figura 13, para establecer su viabilidad de su aplicación en DSSCs. Además, el estudio de sus propiedades contribuirá al entendimiento de los procesos de transferencia de carga, así como de las propiedades estructurales de derivados electroactivos de BODIPY.

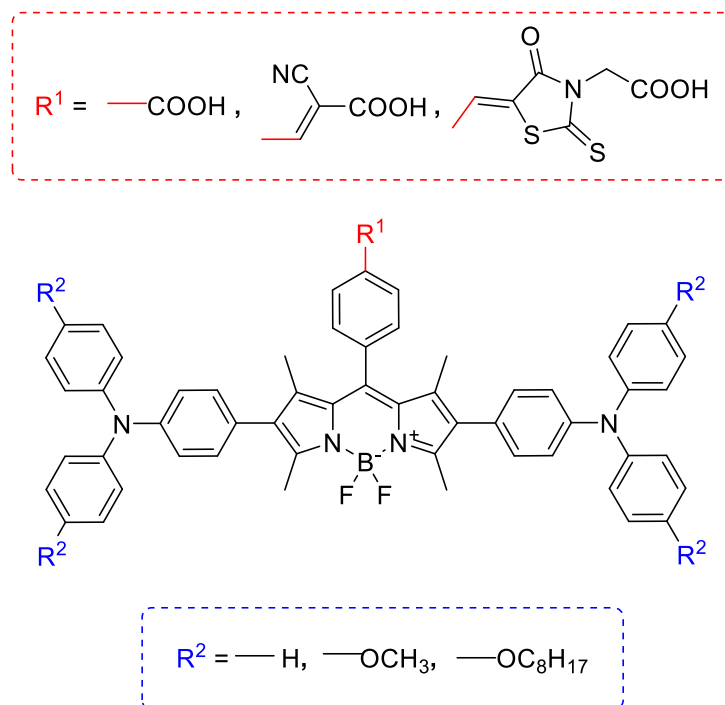


Figura 12. Nuevos colorantes propuestos del tipo BODIPY-triarilaminas para ser aplicados en DSSC con los grupos donadores R^2 y anclajes R^1 .

3. OBJETIVOS.

3.1 Objetivo general.

- Obtener nuevos colorantes orgánicos basados en BODIPY funcionalizado con diferentes triarilaminas y enlazado a diversos grupos de anclaje con el fin de determinar sus propiedades ópticas y electrónicas para su posible aplicación como sensibilizadores en DSSCs.

3.2 Objetivos específicos.

- Sintetizar y caracterizar los ésteres borónicos de diferentes triarilaminas sustituidas con los grupos $-H$, $-OCH_3$, y $-OC_8H_{17}$, en las posiciones C-4 y C-4' así como el precursor del BODIPY halogenado en las posiciones C-2 y C-6.
- Sintetizar y caracterizar los productos obtenidos entre los derivados del BODIPY y las triarilaminas sustituidas, con los grupos de anclaje ácido benzoico, ácido 2-cianoacrílico y el ácido N-acético de la rodanina incorporados en la posición C-8.
- Determinar las propiedades ópticas y REDOX de los nuevos colorantes y de los precursores.
- Calcular por medio de un funcional DFT las características electrónicas y estructurales de las moléculas para conocer la topología electrónica del estado fundamental y excitado, así como determinar los valores de HOMO y LUMO calculados.
- Establecer una relación de viabilidad termodinámica entre los valores de energía del HOMO y LUMO determinados, frente a el valor de energía de la banda de conducción del TiO_2 y la función de trabajo del electrolito REDOX.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

4.1 SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES Y PRODUCTOS FINALES.

Para la obtención de las moléculas propuestas se siguió una metodología de síntesis convergente aprovechando la gran versatilidad sintética que tienen los derivados de triarilaminas como bloques de construcción de materiales electroactivos³⁴, así como también la alta capacidad de modificación estructural del núcleo de BODIPY³⁵.

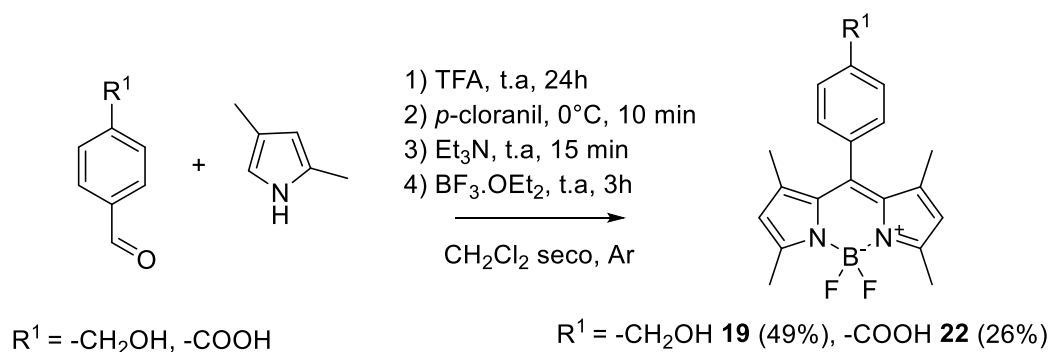
Teniendo en cuenta que los derivados de triarilaminas presentan un fuerte carácter nucleofílico debido al par de electrones libres sobre el átomo de nitrógeno³⁶, estos bloques de construcción se emplearon para preparar los respectivos ésteres borónicos de pinacol. Por otra parte, los haluros de arilo correspondientes se prepararon a partir de derivados de BODIPY.

De esta manera se sintetizaron los bloques de construcción de manera independiente y después se realizó una reacción de acoplamiento cruzado entre ellos para obtener el aducto deseado. Por último, se realizó la incorporación de los grupos de anclaje.

4.1.1 SÍNTESIS DE LOS HALUROS DERIVADOS DE BODIPY

Una de las rutas sintéticas más utilizada para la obtención del núcleo de BODIPY se deriva de la química de porfirinas, en la cual se realiza la condensación de derivados de pirrol con aldehídos sustituidos³⁵.

En el caso particular, para la síntesis del derivado de BODIPY con sustituyente benzaldehído en la posición *meso* (**19**) se siguió el procedimiento reportado por Coskun A. y colaboradores en el cual se emplea el precursor 4-(hidroximetil)benzaldehído **101**³⁷. Por otra parte, la síntesis del derivado de BODIPY con sustituyente ácido benzoico **22** se realizó a partir del ácido 4-formilbenzoico siguiendo el procedimiento reportado por Kolemen S. y colaboradores²⁸ como se muestra en el Esquema 1



Esquema 1. Ruta sintética de los derivados de BODIPY **22** y **19**.

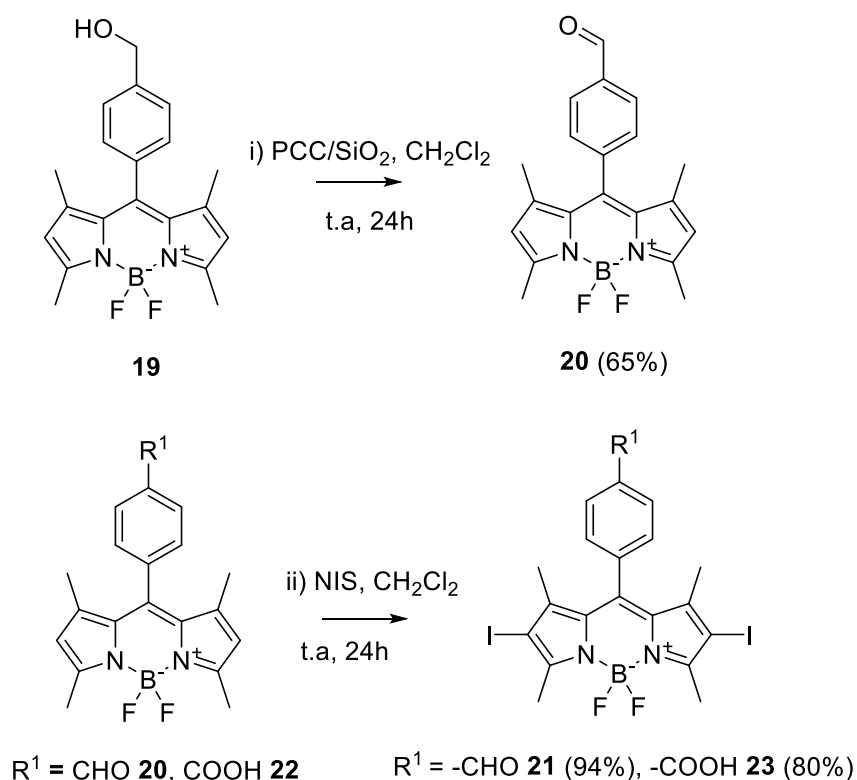
En ambos casos, se realizó la condensación de 2,4-dimetilpirrol (2,2 equivalentes) con el aldehído aromático correspondiente (1 equivalente) con una cantidad catalítica de TFA en DCM seco y degasificado, la reacción se mantuvo bajo atmósfera inerte y protegida de la luz hasta la desaparición del aldehído según CCD, después de esto se agregó *p*-cloranil (1,1 equivalente) para oxidar el dipirrometano metaestable intermediario a 0°C por 10 minutos para finalmente formar el complejo de BF₂ al adicionar TEA (8 equivalentes) y BF₃·OEt₂ (8 equivalentes) hasta evidenciar la formación completa de los productos, caracterizada por una intensa coloración naranja con fluorescencia fuerte en longitud de onda UV corta sobre CCD. Para el BODIPY **19** el rendimiento fue del 49% mientras que para el BODIPY **22** fue del 26%, una posible causa de este resultado puede deberse a la menor solubilidad del ácido 4-formilbenzoico en DCM frente al 4-(hidroximetil)benzaldehído.

Después de esto, se convirtió el grupo funcional de alcohol bencílico del BODIPY **19** en benzaldehído para poder utilizarlo eventualmente en una reacción de condensación, Kálai T. y colaborador reportaron la síntesis de este aldehído utilizando 15 equivalentes de MnO₂ activado con un rendimiento de 64%³⁸, sin embargo en este trabajo se planteó un procedimiento alternativo utilizando un pequeño exceso PCC (1,5 equivalentes) en DCM con agitación constante protegido de la luz y con la adición de una cantidad equimolar de Silica gel para inmovilizar el PCC y proveer condiciones anhidras en el medio de reacción con el fin de disminuir la formación subproductos de polimerización de especies reducidas de cromo³⁹ y facilitar el posterior aislamiento del producto, de este manera se implementó una metodología alternativa (Esquema 2). que permitió la obtención del aldehído **20** con un buen rendimiento (65%) utilizando una menor cantidad del agente oxidante.

La halogenación del BODIPY **20** fue estudiada por Cabrera-Espinoza A. y colaboradores para producir el derivado diiodado utilizando PIFA y I₂ en acetonitrilo con atmosfera de Ar a 0°C obteniendo un rendimiento del 82%⁴⁰. Adicionalmente, de manera inesperada,

obtuvieron el producto dibromado de la oxima de **20** utilizando NBS en DMF a temperatura ambiente en atmosfera de Ar con un rendimiento del 32%⁴¹. Sin embargo, teniendo en cuenta que los carbonos de la posición β del BODIPY **20** son susceptibles al ataque de un electrófilo mediante un mecanismo S_NAr se utilizó NIS (2,1 equivalentes) en DCM por 24 horas a temperatura ambiente para obtener los derivados dihalogenados **21** y **23** con altos rendimientos de reacción de 94% y 80% respectivamente utilizando condiciones suaves de reacción (Esquema 2).

De forma alternativa se estudió la bromación de **20** utilizando NBS en las condiciones anteriormente mencionadas y se obtuvo el producto dibromado con un rendimiento del 85%, adicionalmente se exploró la Iodación de **22** utilizando I_2 con la presencia del agente oxidante HIO_3 para desplazar el equilibrio de la Iodación hacia la formación del producto en etanol a 60°C, en este caso la reacción tuvo un rendimiento del 60%. Por esta razón, dado la mayor eficiencia de la reacción de halogenación, el empleo de condiciones más suaves, así como la mayor reactividad de los Ioduros respectivos hacia los subsecuentes pasos de síntesis, se optó por sintetizar los diioduros de los derivados **20** y **22** utilizando NIS según el procedimiento del Esquema 22.



Esquema 2. Ruta sintética de los derivados de BODIPY dihalogenados **21** y **23**.

En el espectro RMN 1H en $CDCl_3$ del derivado **21** (Figura 13) se observan dos singuletes a campo alto correspondientes a los metilos del núcleo de BODIPY cada uno integrando

para seis protones, la señal 1,37 ppm corresponde a los protones H-5 mientras que la señal a 2,65 ppm corresponde a los protones H-1, estos últimos se encuentran a campo más bajo debido al efecto desprotector de los átomos de nitrógeno cercanos, en la región aromática del espectro se observan dos dobletes cada uno integrando para dos protones correspondientes a los protones del anillo de benzaldehído, la señal a 8,06 ppm corresponde a los protones H-10 que están más próximos al grupo formilo. Finalmente, a 10,13 ppm se observa un singulete en la región típica de los protones del grupo formilo correspondiente al protón H-12. Por otra parte, en el espectro RMN ^{13}C se observan 12 señales correspondientes a los 12 átomos de carbono que tienen ambientes magnéticos diferentes, siendo características las dos señales a campo alto correspondientes a los carbonos de los metilos C-1 y C-5, la señal a campo bajo en la zona típica del carbono del grupo formilo correspondiente a C-12 y las señales en la región aromática del espectro correspondiente a los átomos de carbono aromáticos.

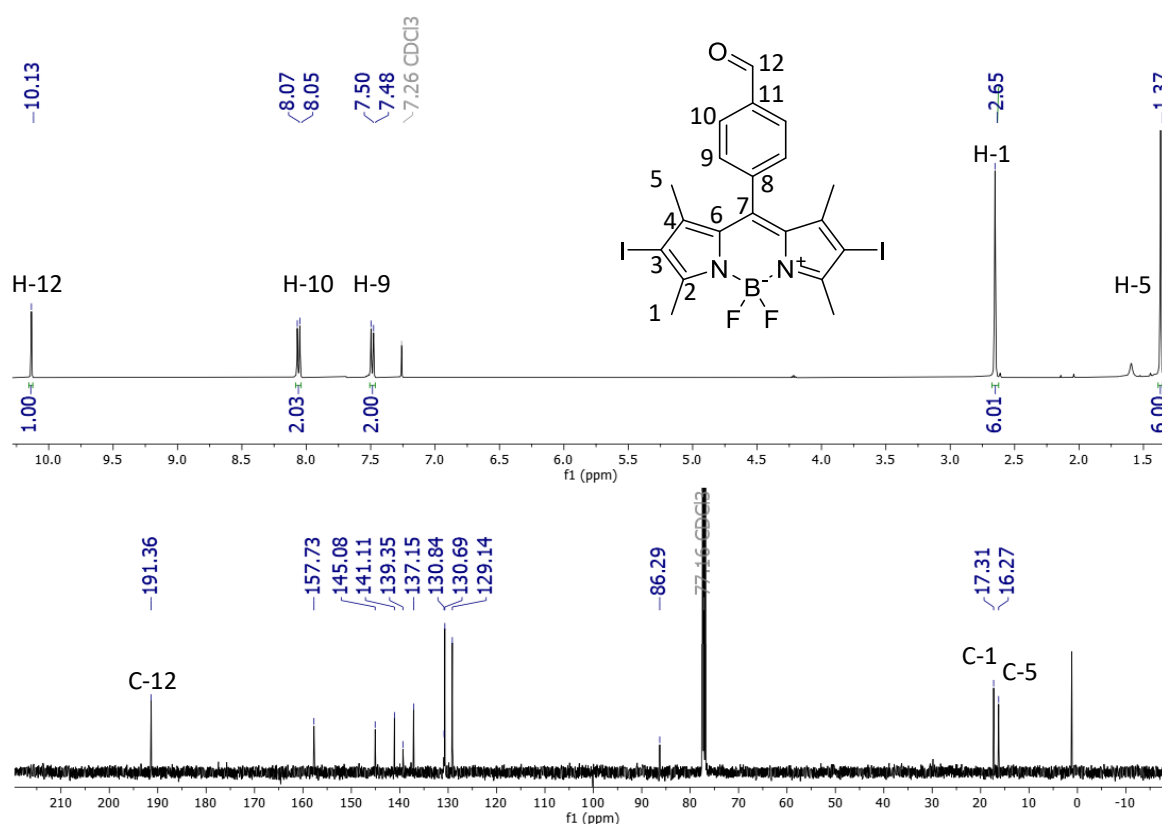


Figura 13. Espectros RMN ^1H y ^{13}C en CDCl_3 del derivado de BODIPY dihalogenado **21**.

La obtención del derivado **22** se llevó a cabo mediante la síntesis del BODIPY utilizando el ácido 4-formilbenzoico directamente. Otros procedimientos reportados en la literatura

han planteado una ruta de oxidación del aldehído **20** en condiciones básicas leves utilizando complejos de cobre con bipyridina como oxidantes en condiciones aerobias utilizando TEMPO y DMAP como catalizadores⁴².

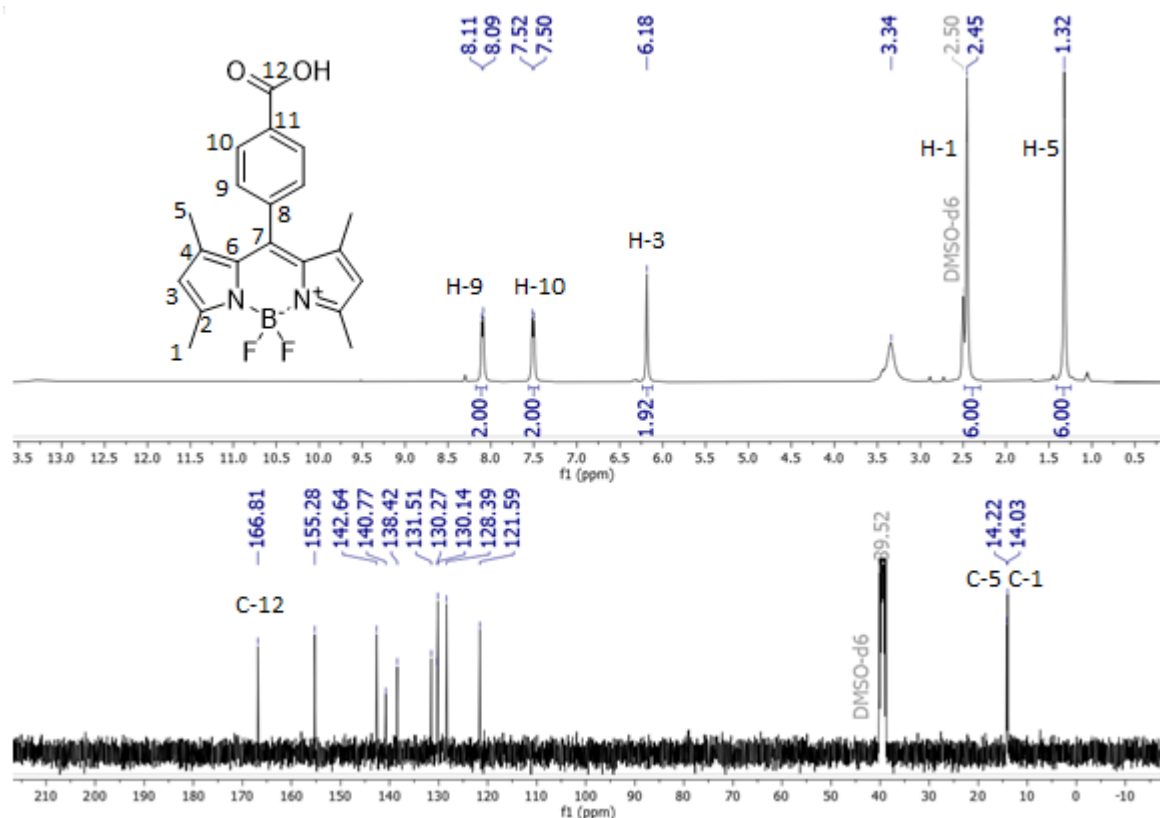


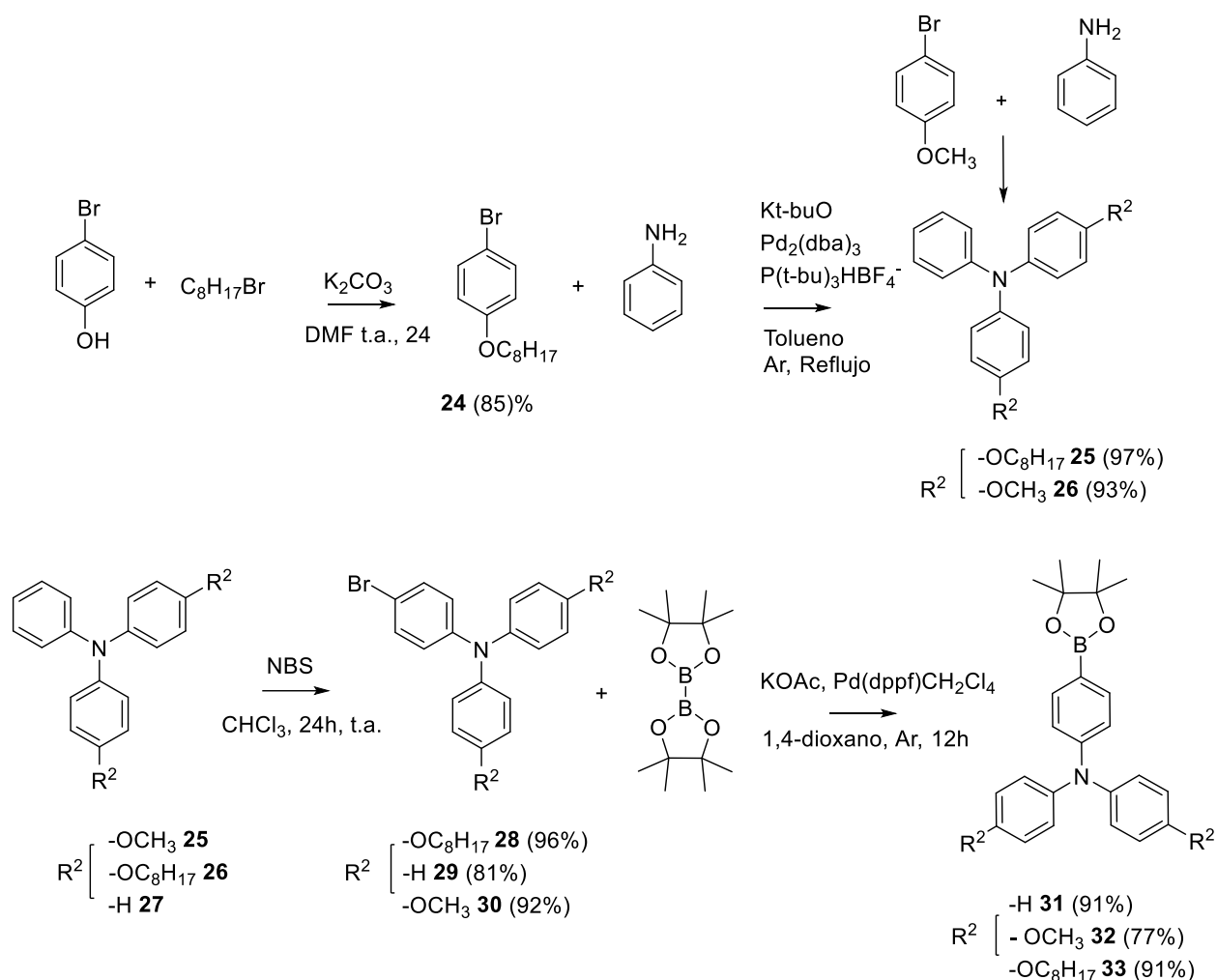
Figura 14. Espectros RMN ^1H y ^{13}C en CDCl_3 del derivado de BODIPY **22**.

En el espectro RMN ^1H y ^{13}C (Figura 14) del compuesto **22** se observan dos singuletes a campo alto en 1,32 ppm y 2,45 ppm correspondientes a los metilos C-1 y C-5 respectivamente, se observa un singulete a 6,18 ppm correspondiente a los protones de la posición β y en la región aromática se observan dos dobletes a 7,51 ppm y 8,10 ppm correspondientes a los protones aromáticos H-10 y H-9 respectivamente, el protón ácido H-12 presenta un intercambio rápido con el residuo de agua presente en el solvente deuterado (3,34 ppm), por esta razón no se observa una señal para este protón a campo bajo. El espectro ^{13}C presenta las doce señales esperadas para el producto **22**, entre las cuales se destacan las dos señales en campo alto a 14,03 ppm y 14,22 ppm correspondientes a C-5 y C-1 así como la señal en campo bajo a 166,81 ppm correspondiente al C-12 del grupo carboxilo.

4.1.2 SINTESIS DE ÉSTERES BORONICOS DE PINACOL DERIVADOS DE TRIARILAMINAS

En los últimos años los ésteres borónicos de pinacol han ganado gran popularidad como pareja de acoplamiento en la reacción de Suzuki-Miyaura debido a que presentan la ventaja de ser más fáciles de purificar así como relativamente fáciles de preparar con buenos rendimientos de reacción⁴³. Por otra parte, muchos procedimientos reportados hasta la fecha utilizan los derivados de ácidos arilbóricos ya que estos tienden a tener un mejor rendimiento en el paso de transmetalación⁴⁴, sin embargo su purificación por CC es a menudo complicada debido a su alta polaridad y la formación de enlaces de H muy fuertes con el soporte de Silica gel. En consecuencia, en el presente trabajo se sintetizaron los ésteres borónicos de pinacol de triarilaminas sustituidas empleando la reacción de borilación de Miyaura.

Los ésteres borónicos de pinacol derivados de triarilaminas **31**, **32**, y **33** se sintetizaron según la ruta sintética del Esquema 3, como se puede observar, inicialmente se realizó una reacción de alquilación aprovechando la naturaleza ácida del bromofenol, la sustitución nucleofílica S_N2 con el haluro adecuado resulta en la formación del producto **24**. Después de esto, se empleó la reacción de aminación de Buchwald-Hartwig⁴⁵ para obtener la arilamina **25**, la arilamina **26** se preparó a partir del mismo del mismo procedimiento utilizando bromoanisol. Posteriormente, se obtuvieron los haluros **28**, **29** y **30** al tratar las arilaminas correspondientes con NBS para sustituir el hidrógeno de la posición *para* disponible por un átomo de bromo, en el caso de la trifenilamina la monobromación se llevó a cabo mediante el control estequiométrico del agente bromante y el monitoreo por CCD. Finalmente, los boronatos **31**, **32** y **33** se obtuvieron al someter los respectivos haluros a la reacción de borilación de Miyaura⁴⁶. Cabe destacar el alto rendimiento de cada uno de los pasos de síntesis del Esquema 3. Ruta sintética de los ésteres borónicos de pinacol derivados de triarilaminas **31**, **32** y **33**, la mayoría de ellos cercanos al 90%. Adicionalmente, la purificación de todos los derivados con sustituyentes metoxi (OCH₃) y octiloxi (OC₈H₁₇) se realizó mediante recristalización en CH₃OH aprovechando la baja polaridad de estos compuestos, esto supone una ventaja frente a los métodos de síntesis descritos para boronatos similares los cuales mayoritariamente se aíslan mediante CC.



Esquema 3. Ruta sintética de los ésteres borónicos de pinacol derivados de triarilaminas **31**, **32** y **33**.

En el espectro RMN ^1H en CDCl_3 del derivado **32** (Figura 15) se observa un singulete a campo alto en 1,32 ppm que integra para doce protones correspondientes a los protones de los cuatro grupos metilo del sustituyente de pinacol de boro (H-11), a 3,8 ppm se observa un singulete que integra para seis protones correspondiente a la señal de los protones de los dos grupos metoxi en las posiciones *para* de los anillos aromáticos de la triarilamina (H-1), y en la región aromática se observan las señales de los protones sobre los anillos aromáticos, cabe resaltar el doblete a campo más bajo ubicada a 7,60 ppm correspondiente a los dos protones H-8 al estar más cercanos al grupo funcional de éster borónico de pinacol. Por otra parte, en el espectro RMN ^{13}C se observan las once señales esperadas en donde se pueden resaltar las tres señales a campo alto correspondientes a los carbonos alifáticos del producto; C-1, C-10 y C-11.

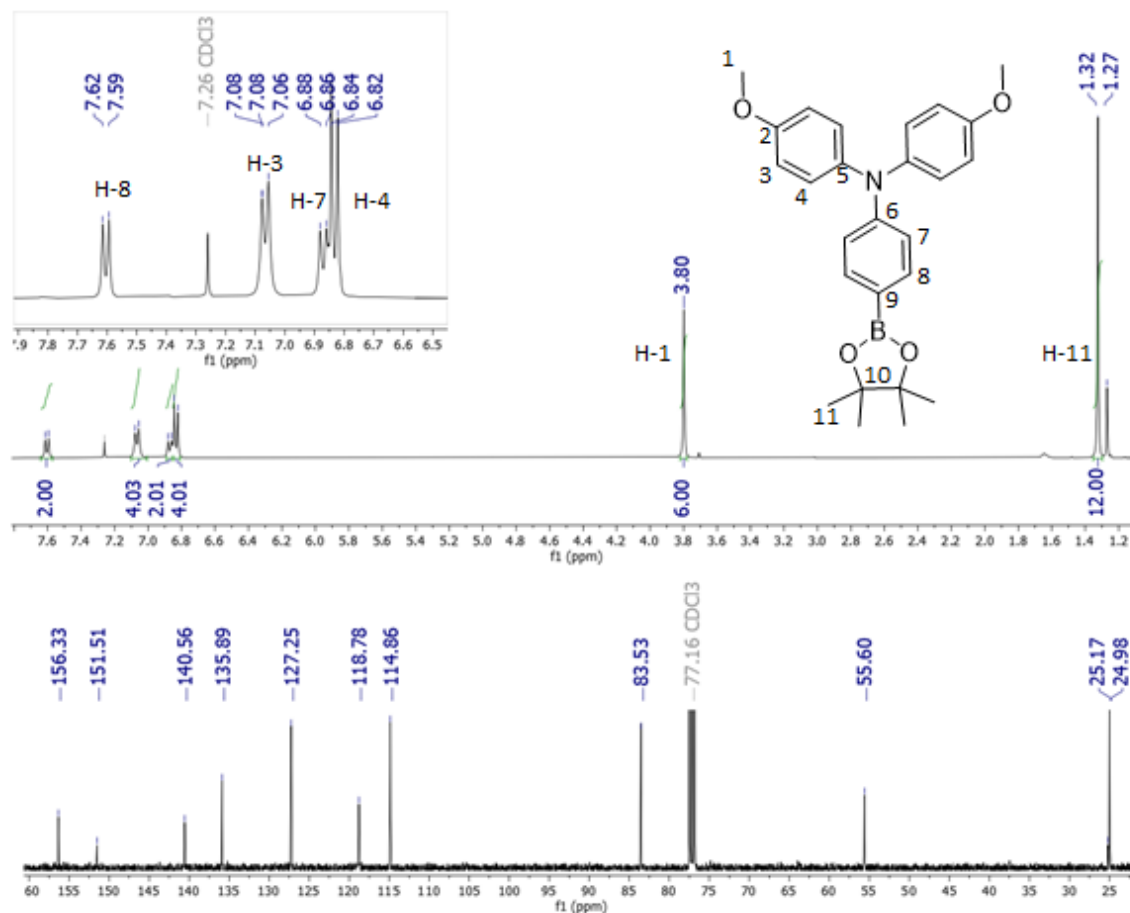


Figura 15. Espectros RMN ^1H y ^{13}C en CDCl_3 del éster borónico de pinacol **32**.

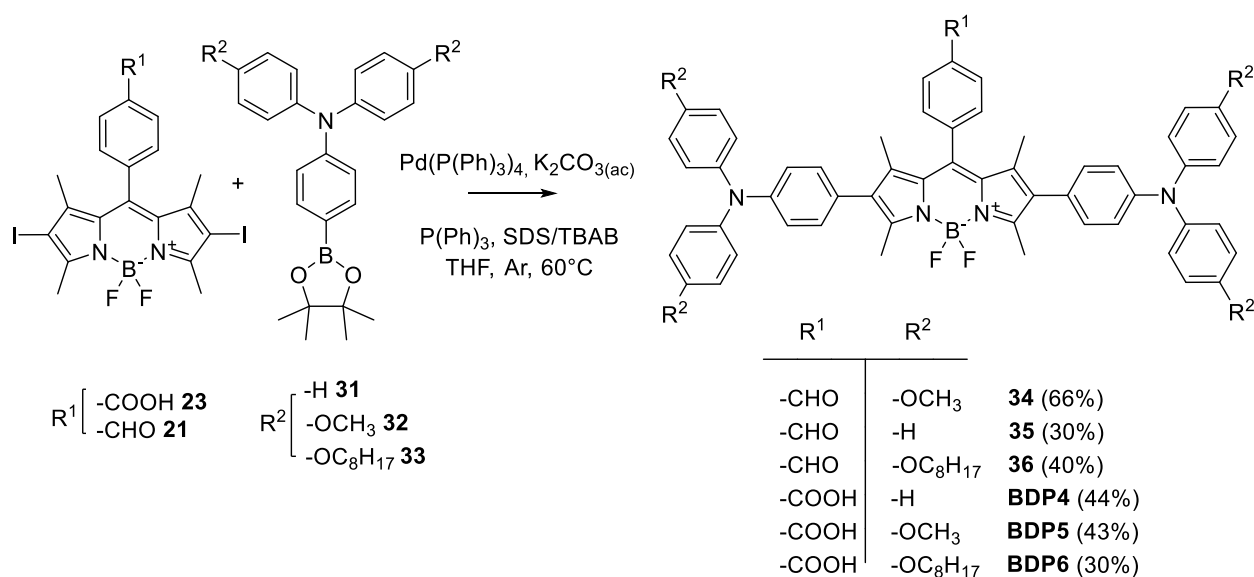
4.1.3 SÍNTESIS DE PRODUCTOS FINALES

Se empleó la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura catalizada por paladio para sintetizar los aductos entre los haluros derivados de BODIPY **21** y **23** con los ésteres borónicos de pinacol **31**, **32** y **33** usando una variación de metodologías anteriormente reportadas en nuestro grupo de investigación^{29,47}. En este caso particular se implementaron dos modificaciones a estos procedimientos para favorecer la formación del producto deseado.

En primer lugar, se observó que la miscibilidad del éster borónico de pinacol disuelto en THF y la solución acuosa de K_2CO_3 era baja lo cual favorecía la formación de dos fases en el medio de reacción, el seguimiento de la reacción por CCD evidenció el consumo del respectivo haluro y la formación de múltiples productos sin embargo no fue posible aislar el producto deseado, esto se atribuyó a la dificultad que puede presentar la base para formar el anión activado de organoborato, especie que juega un papel crucial en el paso de transmetalación⁴⁸. Para superar esta dificultad se adicionó una cantidad catalítica

de uno de los agentes de transferencia de fase que previamente han demostrado ser efectivos en la reacción de Suzuki⁴⁹, en el caso de los ésteres borónicos de pinacol que tiene una cadena O-alquilada corta (**32**) o no tienen sustituyentes (**31**) se utilizó la sal de amonio cuaternario TBAB, mientras que para el derivado con una cadena O-alquilada larga (**33**) se utilizó el tensoactivo SDS, puesto que de esta manera se evidenciaron los mayores rendimientos de reacción.

Adicionalmente, los análisis por CCD evidenciaron la formación de múltiples productos, entre los productos secundarios que se han reportado en la literatura se encuentran el homacoplamiento del derivado borado y la deborilación⁵⁰, esto hace que la cantidad de moles de éster borónico de pinacol disponibles para realizar el acoplamiento disminuya. En el caso particular también se observó una competencia entre la formación de cantidades iguales del aducto de Suzuki de diacoplamiento y el monoacoplamiento. Con el fin de favorecer la formación del producto de diacoplamiento se adicionó el haluro de manera dosificada utilizando un embudo de adición, esto permitió que hubiera un gran exceso del boronato por cada molécula de haluro que participaba en la reacción, especialmente en las primeras horas, lo cual permitió obtener una mayor cantidad relativa del producto deseado (Esquema 44).



Esquema 4. Ruta sintética de los aductos de Suzuki entre los derivados de BODIPY halogenados **21**, **23** y los ésteres borónicos de pinacol **31**, **32** y **33**.

En el espectro RMN ¹H en CDCl₃ del producto **301** (Figura 16) se observan dos singletes a campo alto que integran para seis protones cada uno en 1,29 y 2,56 ppm correspondientes a los grupos metilo (H-14 y H-12) del núcleo de BODIPY, a 3,79 ppm se observa un singlete que integra para doce protones correspondiente a los protones

de los sustituyentes metoxi (H-1), en la región aromática del espectro se observan las señales para los veinticuatro protones aromáticos de las unidades de triarilamina y a 10,11 ppm se observa el protón característico del grupo formilo H-21. Por otra parte, en el espectro RMN ^{13}C se observan todas las señales esperadas para el producto esperado destacando las tres señales a campo alto correspondientes a los carbonos alifáticos, dos grupos metilo (C-12 y C-14) del núcleo de BODIPY, así como el grupo metoxi de las unidades de triarilamina (C-1) y la señal a 191,70 ppm correspondiente al carbono del grupo formilo (C-21).

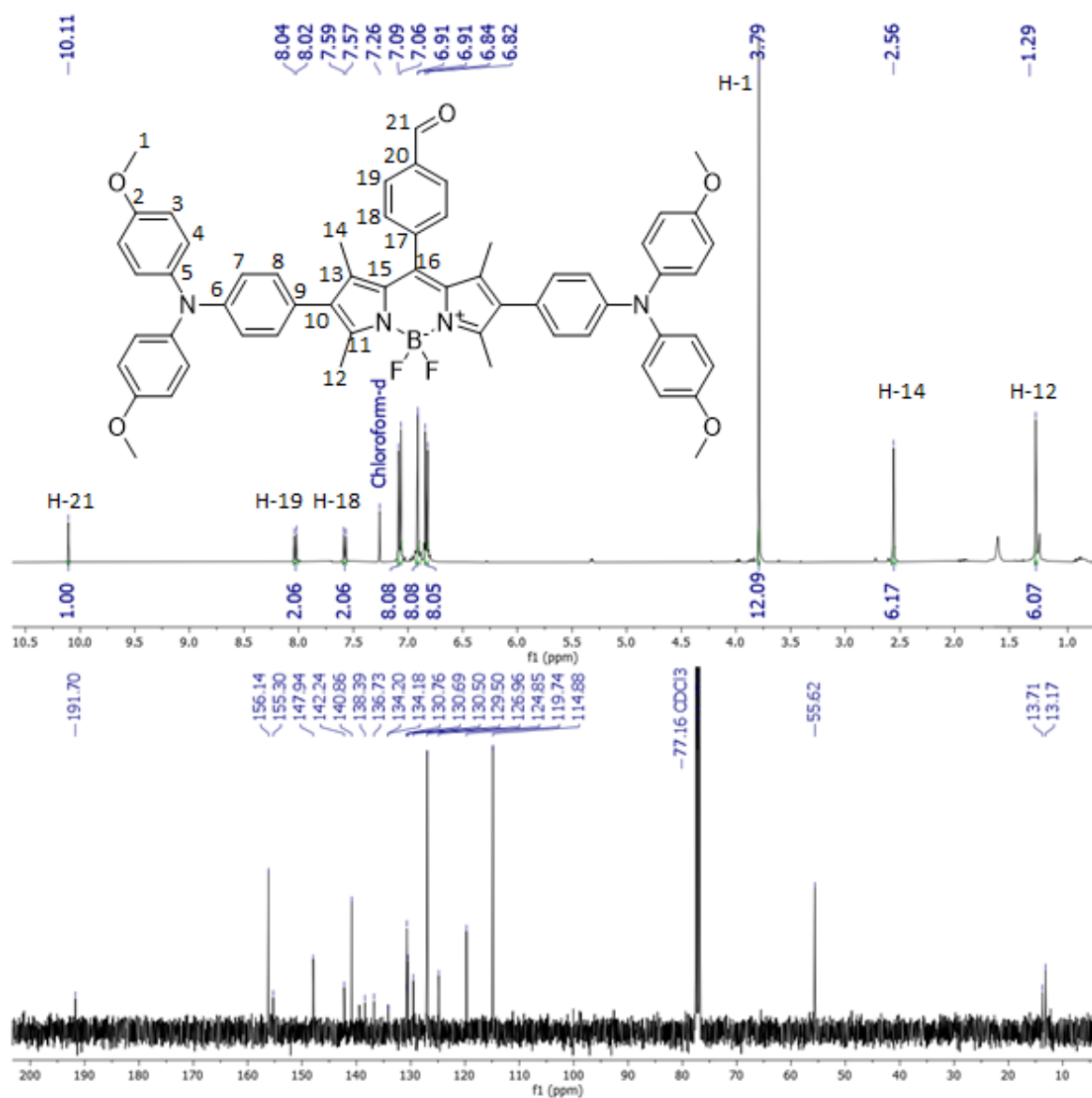


Figura 16. Espectros RMN ^1H y ^{13}C en CDCl_3 del aducto **301**.

En el espectro RMN ^1H del producto **BDP5** (Figura 17) se observan dos singletes a campo bajo que integran cada uno para seis protones correspondientes a los grupos metilo del BODIPY H-12 y H-14 a 2,57 ppm y 1,32 ppm respectivamente, a 3,79 ppm se observa un singlete que integra para doce protones correspondiente a los grupos metoxi H-1 de las unidades de triarilamina, en la región aromática se encuentran las señales para los veinticuatro protones sobre los anillos aromáticos de las unidades de triarilaminas así como los cuatro protones aromáticos sobre el grupo fenilo en la posición *meso* del núcleo de BODIPY, finalmente la señal del protón del grupo carboxilo no se observa en el espectro posiblemente por el intercambio de H con el solvente deuterado.

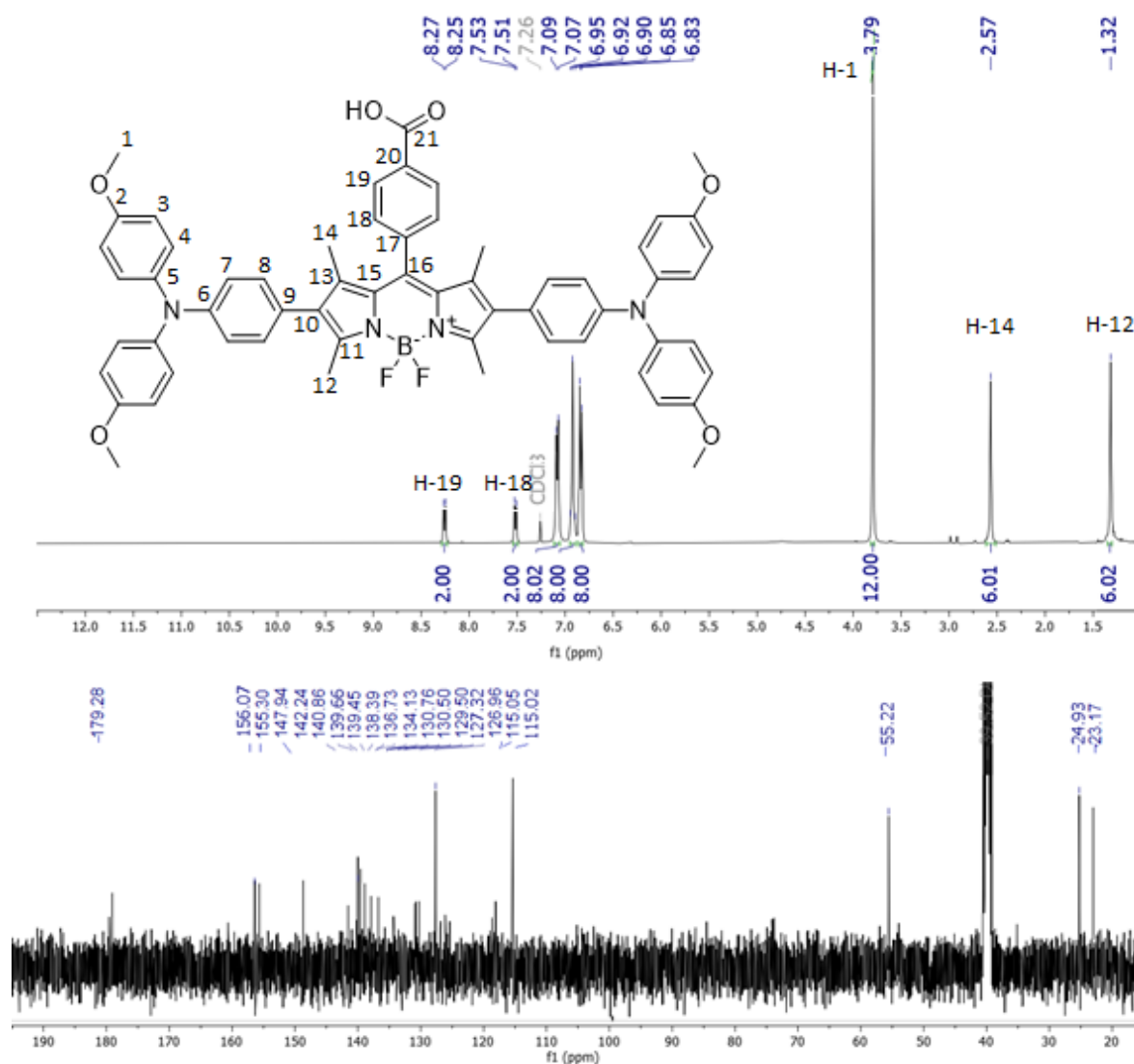
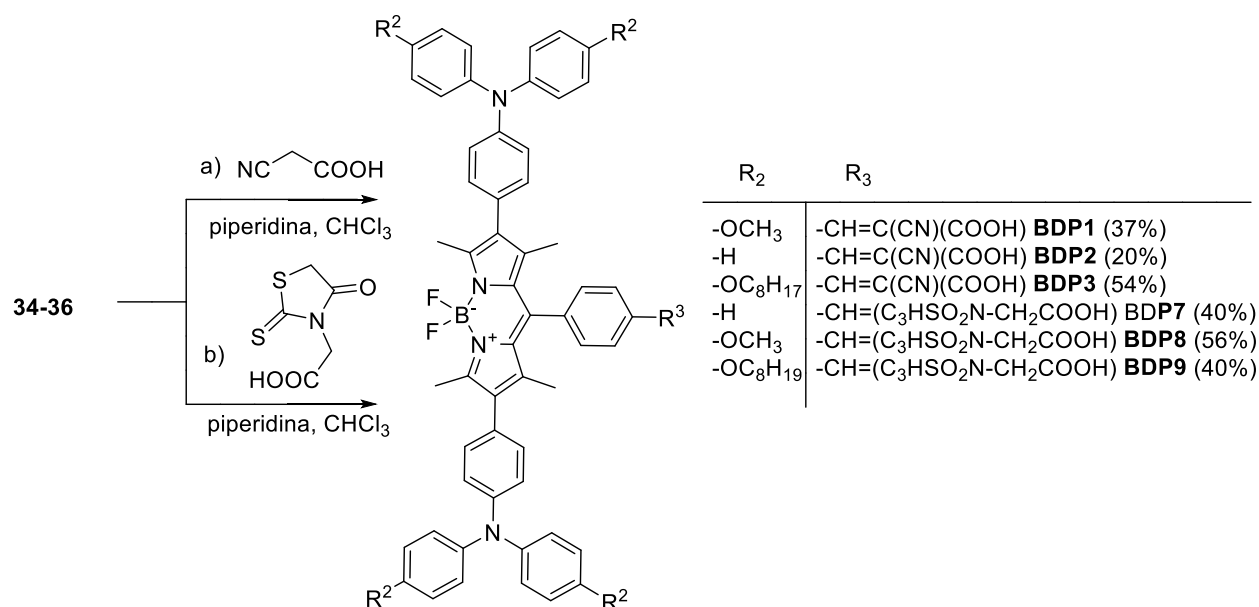


Figura 17. Espectros RMN ^1H en CDCl_3 y ^{13}C en DMSO del colorante **BDP5**.

Una vez obtenidos los aldehídos **301**, **302** y **302** se incorporaron los demás grupos de anclaje propuestos en la Figura 12 mediante una reacción de condensación de Knoevenagel entre el aldehído correspondiente y cada uno de los compuestos con metileno activo siguiendo un procedimiento modificado de condensaciones similares⁵¹. La síntesis del colorante **BDP2** se realizó utilizando acetonitrilo como solvente y una cantidad catalítica de piperidina como base, a temperatura ambiente se observó poca solubilidad del precursor **302** la cual aumentó con la temperatura, para este caso el rendimiento de la reacción fue bajo (20%), sin embargo al llevar a cabo la reacción en CHCl_3 , piperidina como base y utilizando una trampa de cloruro de calcio adaptada al condensador se observó una mayor disolución durante el transcurso de toda la reacción aumentando considerablemente el rendimiento, por ejemplo para el colorante **BDP8** fue del 56%. Utilizando este procedimiento modificado se obtuvieron los colorantes **BDP1**, **BDP3** y **BDP7- BDP9** (Esquema 55).



Esquema 5. Ruta sintética de los colorantes **BDP1- BDP3** y **BDP7- BDP9**.

En el espectro RMN ¹H del colorante **BDP1** (Figura 18) se observan los dos singuletes a campo alto ubicados a 1,33 ppm y 2,56 ppm que integran cada uno para seis protones correspondientes a los protones H-12 y H-14 respectivamente del núcleo de BODIPY así como el singulete que integra para doce protones ubicado a 3,78 ppm que corresponde a los metoxi de las unidades de triarilamina, en la región aromática se observan las señales para los protones aromáticos de las triarilaminas y del grupo fenilo del BODIPY,

se observa un nuevo singulete a 8,35 ppm correspondiente al protón H-21, también se evidencia la desaparición de la señal para el grupo formilo del precursor **301**. El espectro RMN ^{13}C muestra las señales esperadas para el colorante **BDP1** en donde se evidencia la desaparición de la señal del grupo formilo y la aparición de una señal a 173,71 ppm correspondiente al carbono C-24 del nuevo grupo carboxilo.

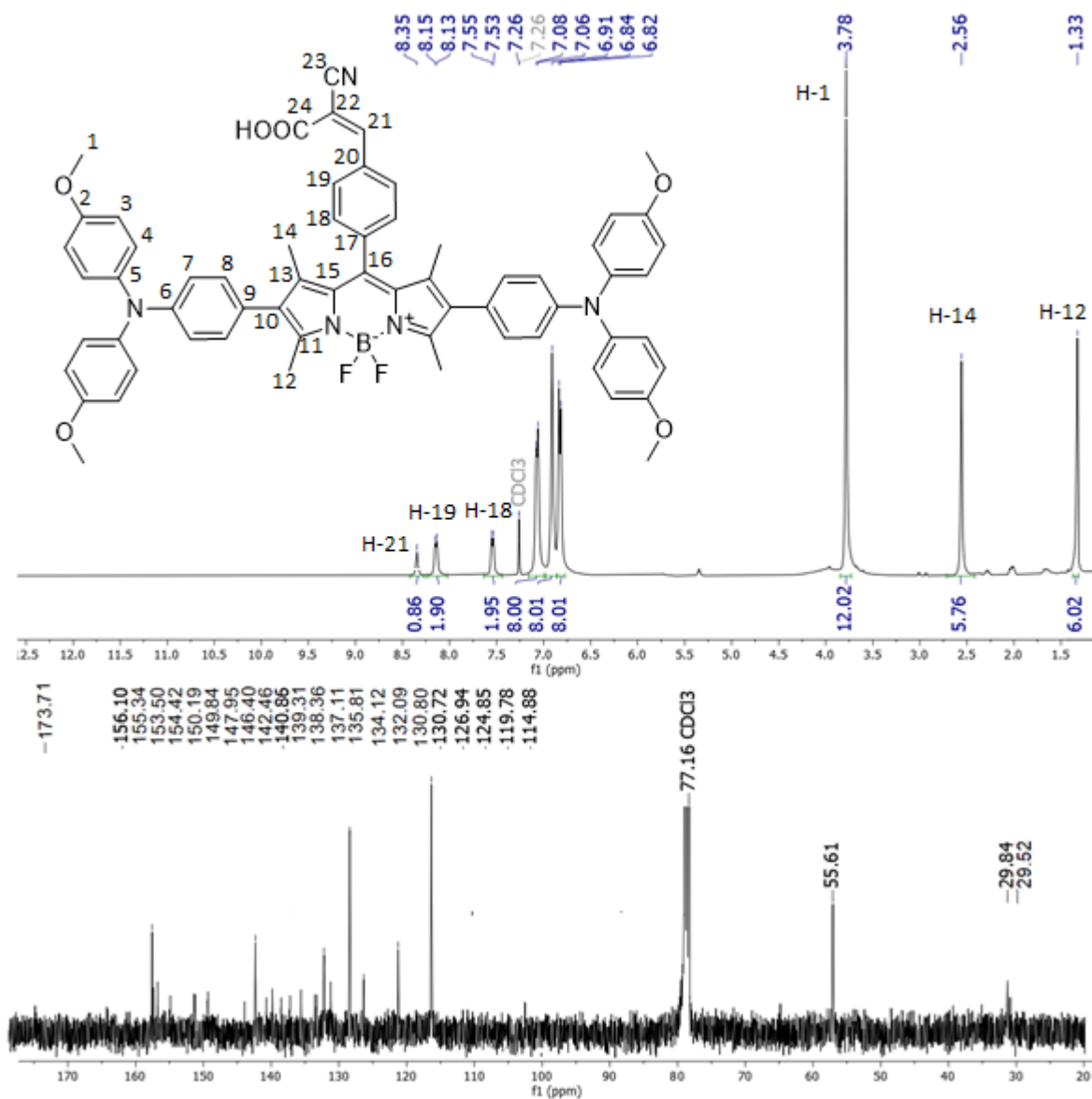


Figura 18. Espectros RMN ^1H y ^{13}C en CDCl_3 del colorante **BDP1**.

En el espectro RMN ^1H del colorante **BDP8** (Figura 19) se observan las señales típicas del núcleo del BODIPY (H-12, H-14) así como también de las unidades de triarilamina como los grupos metoxi (H-1) así como las señales de la región aromática, además de esto, se observa un nuevo singulete a 7,48 ppm correspondiente al protón del doble enlace H-21, también se observa otro nuevo singulete a 4,93 ppm correspondiente al CH_2

del aceptor de rodanina H-25, adicionalmente no se observa la señal del grupo formilo del precursor **301**. El espectro RMN ^{13}C muestra la cantidad de señales esperadas para el colorante **BDP8** entre las cuales se destacan cuatro señales a campo alto correspondientes a los carbonos alifáticos C-1 de las unidades de triarilamina, C-12 y C-14 del núcleo de BODIPY y C-25 del grupo de anclaje de rodanina. Adicionalmente, a 173,71 se observa el carbono del grupo carbonilo C-24.

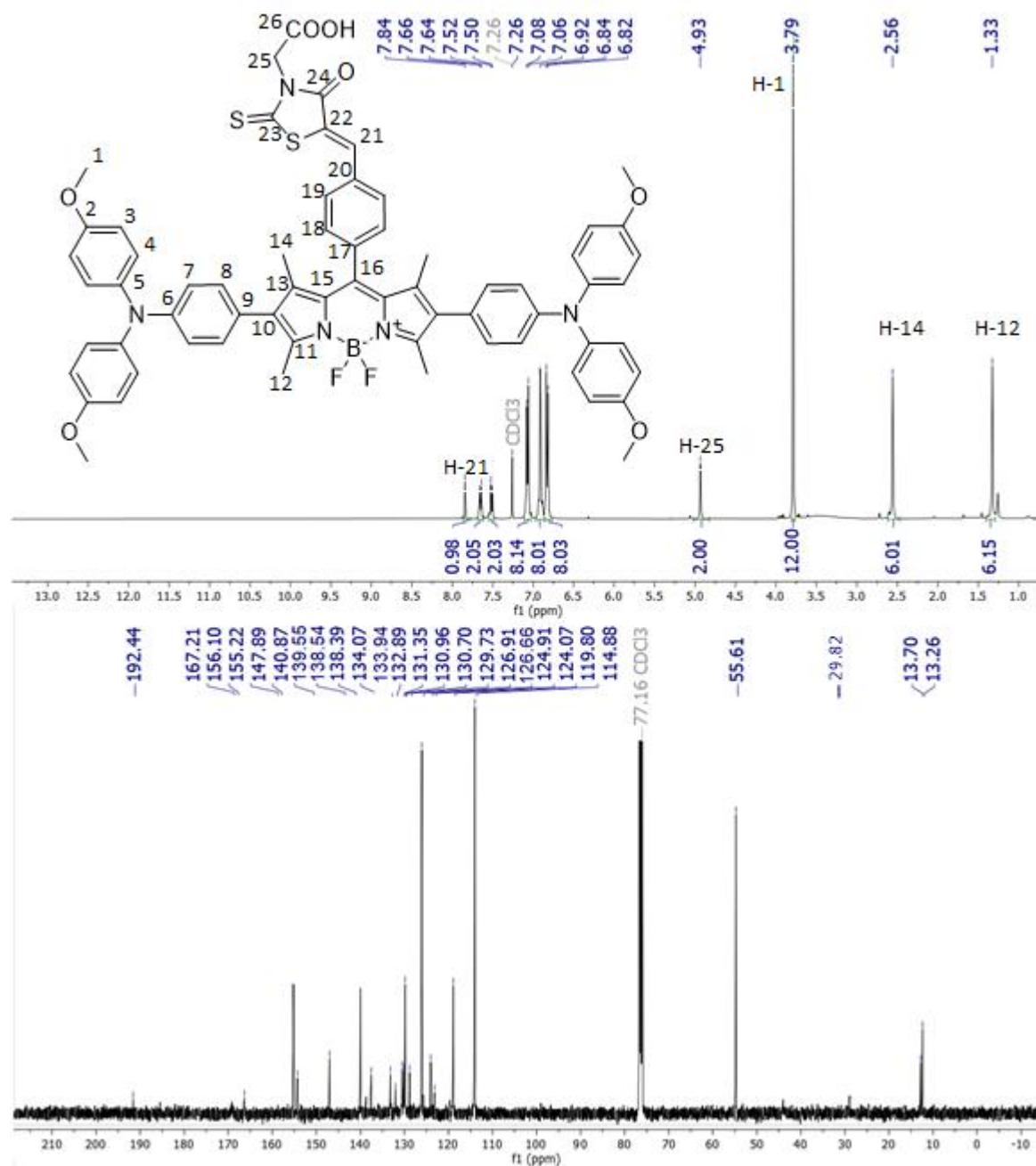


Figura 19. Espectros RMN ^1H y ^{13}C en CDCl_3 del colorante **BDP8**.

4.2 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOFÍSICAS.

El estudio de las propiedades fotofísicas se realizó midiendo la absorción y emisión en el rango UV-Vis de los productos finales, así como de los bloques de construcción (Figura 20) para elucidar el efecto de los sustituyentes. Para ello se prepararon soluciones del orden de 1×10^{-5} M en CHCl_3 seco, los espectros de absorción y emisión UV-Vis de los productos finales y precursores se muestran en las Figura 21, Figura 22 y Figura 23, las propiedades fotofísicas halladas se reportan en las Tabla 1 y Tabla 2.

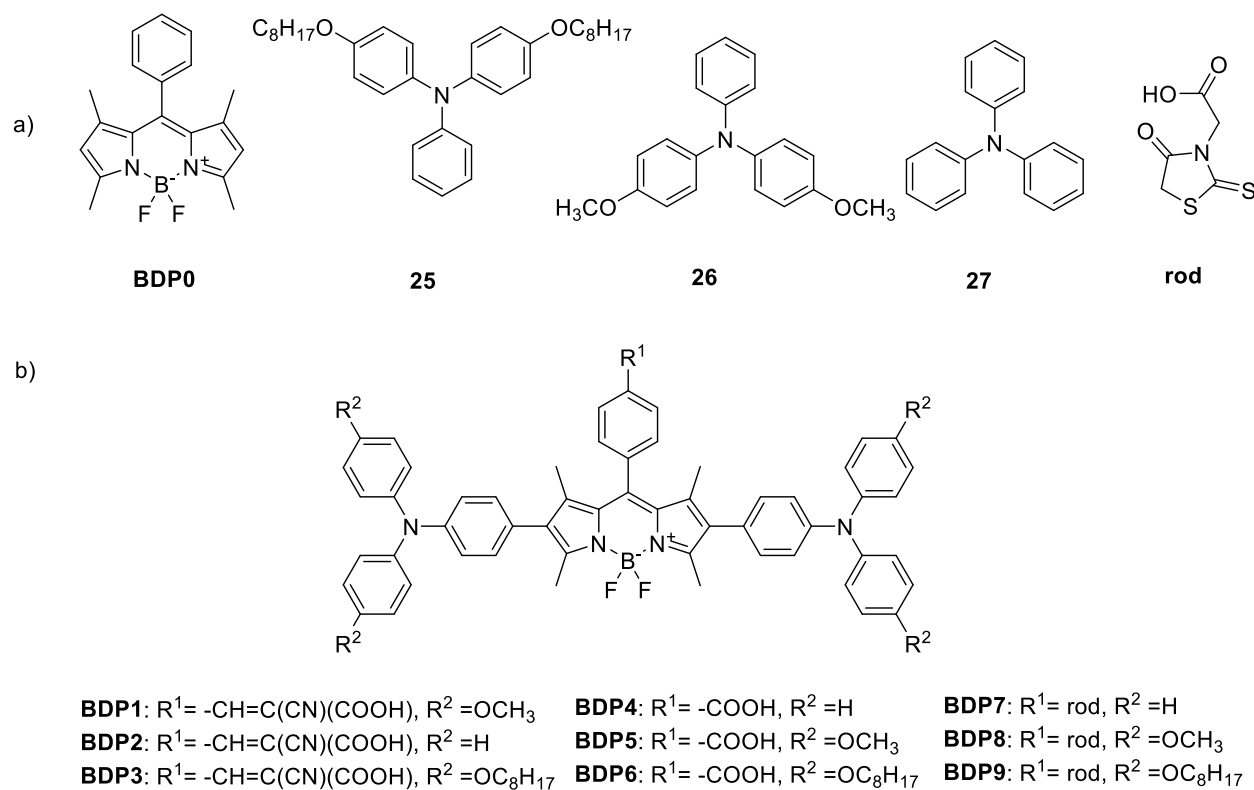


Figura 20. a) bloques de construcción b) productos finales.

Tabla 1. Propiedades ópticas de los productos finales en CHCl₃ seco a 25°C.

Colorante	$\lambda_{\max}(\text{abs})$ [nm]	ϵ [cm⁻¹M⁻¹]	$E_{(0,0)}$ [eV]
BDP1	564	22200	1,92
BDP2	554	33900	2,00
BDP3	566	28100	1,92
BDP4	552	51100	2,02
BDP5	562	33400	1,95
BDP6	558	38300	1,94
BDP7	553	42500	2,01
BDP8	565	38900	1,92
BDP9	566	40800	1,92

Tabla 2. Propiedades ópticas de los bloques de construcción en CHCl₃ seco a 25°C

Precursor	$\lambda_{\max}(\text{abs})$ [nm]	ϵ [cm⁻¹M⁻¹]
BDP0	502	77000
25	298	12700
26	300	18400
27	302	9330
rod	294	5300

El valor de $E_{(0,0)}$ se calculó únicamente para los productos finales a partir de determinar el punto del punto corte entre una línea recta que pasa por el punto de mayor pendiente percibida en la banda de mayor longitud de onda y una línea recta que pasa por la región llana del del espectro a mayores longitudes de onda (λ_{onset}) , según un procedimiento computacional reportado en la literatura⁵², después de esto, el valor obtenido en nm se convirtió a energía en eV utilizando la ecuación 1 derivada de la ley de Planck.

$$E_{(0,0)} = \frac{1240}{\lambda_{onset}} \text{ Ec. (2)}$$

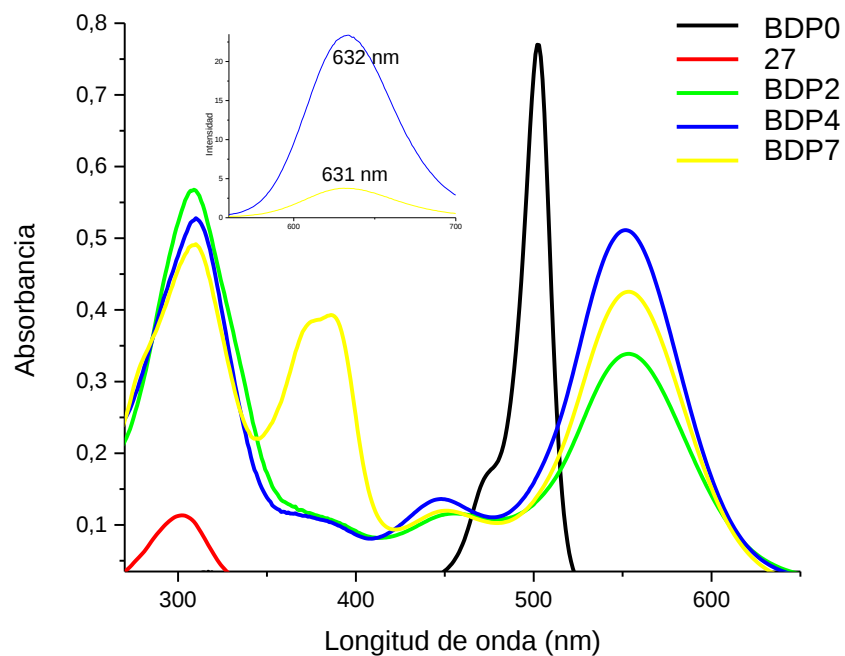


Figura 21. Espectros de absorción de los colorantes **BDP2**, **BDP4** y **BDP7** y los bloques de construcción **BDP0** y **27**, en la ampliación del extremo superior izquierdo se observan los espectros de emisión de **BDP4** y **BDP7**.

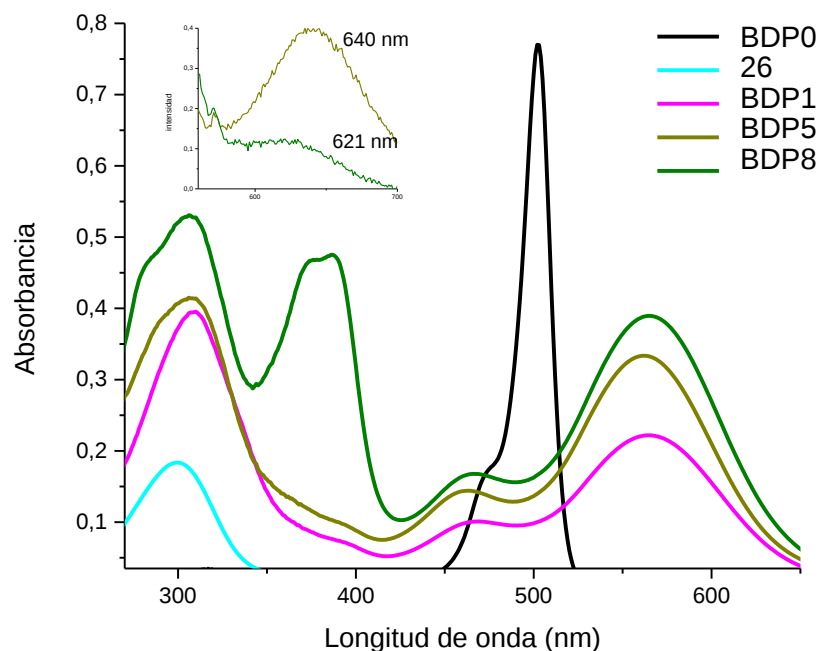


Figura 22. Espectros de absorción de los colorantes **BDP1**, **BDP5** y **BDP8** y los bloques de construcción **BDP0** y **26**, en la ampliación se observan los espectros de emisión de **BDP5** y **BDP8**.

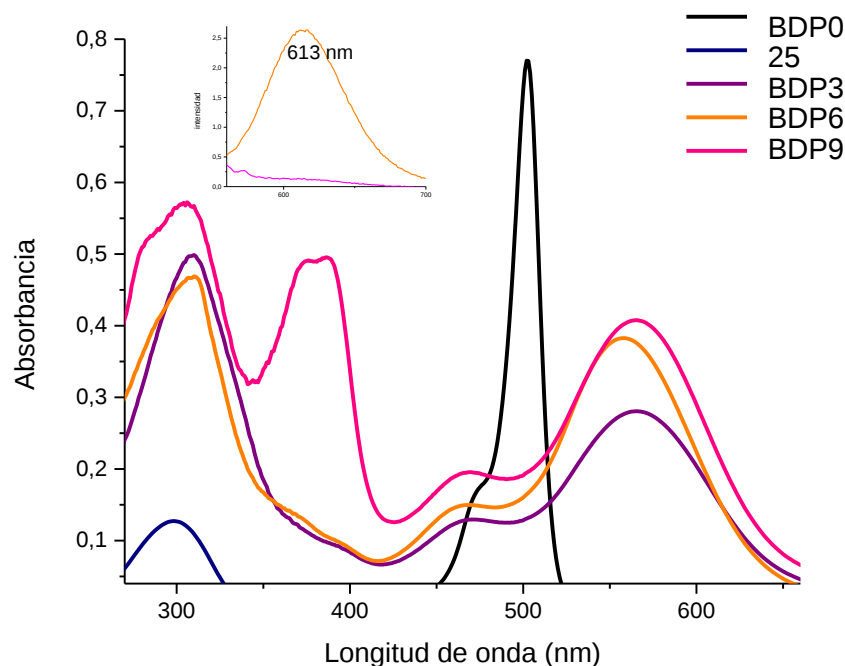


Figura 23. Espectros de absorción de los colorantes **BDP3**, **BDP6** y **BDP9** y los bloques de construcción **BDP0** y **25**, ampliación con espectro de emisión de **BDP6** y **BDP9**.

A partir del análisis de los espectros anteriores se puede destacar que todos los colorantes sintetizados **BDP1-BDP9** presentaron una absorción pancromática, es decir, son capaces de absorber radiación en casi toda la región del UV-Vis, concretamente en el rango (250-650) nm. Los colorantes que tienen el aceptor de ácido benzoico y ácido fenilcianoacrílico presentaron dos bandas de absorción, una de mayor energía en la región (250 – 350) nm correspondiente a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de las unidades donadoras de triarilamina y otra banda con hombro situada a mayor longitud de onda entre (450 y 650) nm correspondiente a un ICT entre las unidades donadoras hacia el núcleo central de BODIPY y hacia la unidad aceptora con el grupo de anclaje. Por otra parte, los colorantes con aceptor del ácido N-acético de la rodanina (**BDP7**, **BDP8** y **BDP9**) presentaron una banda adicional las dos discutidas anteriormente entre (350 a 450) nm que probablemente corresponda a una nueva ICT entre las unidades donadoras y el aceptor derivado de la rodanina⁵¹.

Además de esto, se observa que las λ_{max} de absorción de todos los colorantes sintetizados presentaron un desplazamiento batocrómico, es decir hacia mayores longitudes de onda, acompañadas de un ensanchamiento de esta misma banda, con respecto al bloque de construcción **BDP0** (Tabla 1 Tabla 2) el cual presentó una λ_{max} de absorción más estrecha con un máximo a 502 nm. Los colorantes que tienen donadores de trifenilamina (sin sustituir) **BDP4**, **BDP2** y **BDP6** presentaron el menor desplazamiento

batocrómico, siendo el menor $\lambda_{\max}$ para **BDP4** de 552 nm con una diferencia de 50 nm con respecto al compuesto de referencia **BDP0**, por otro lado, los colorantes con donadores de triarilaminas con grupos O-alkilados presentaron un mayor desplazamiento batocrómico, siendo el mayor $\lambda_{\max}$ para **BDP3** y **BDP9** de 566 nm con una diferencia de 64 nm con respecto **BDP0** seguidos de **BDP8** con $\lambda_{\max}$ 565 nm, por lo tanto se evidencia un fuerte efecto de sustituyente de los grupos donadores ricos en electrones así como una influencia menor del aceptor de ácido N-acético de rodanina en el aumento desplazamiento batocrómico.

Con respecto al coeficiente de absortividad molar ϵ en $\lambda_{\max}$ se evidencia una disminución con respecto a **BDP0** (Tabla 1 Tabla 2). sin embargo los colorantes **BDP7**, **BDP8** y **BDP9** que tienen el aceptor de ácido N-acético de la rodanina presentaron coeficientes de extinción molar de hasta el doble en la $\lambda_{\max}$ de absorción que los colorantes de tipo (D- π -A) reportados tradicionalmente, así como también mayor que colorantes derivados de azatruxenos con que emplean este mismo aceptor⁵¹, por otra parte la funcionalización triarilamina-BODIPY resultó en colorantes de tipo D- π -A con relativamente altos coeficientes de absortividad recalando el papel importante que cumple el núcleo de BODIPY como antena de la radiación UV-Vis⁵³.

Los espectros de emisión mostrados como ampliaciones en las figuras anteriores evidencian la desactivación de la fluorescencia de los colorantes sintetizados (sólo se encontraron emisiones a menores longitudes de onda correspondientes a la excitación de los modos $n \rightarrow \pi^*$ estos resultados se encuentra en la sección de Anexos), este fenómeno se debe a una desactivación no radiativa del estado excitado y ha sido observado y reportado en diversos colorantes de BODIPY funcionalizado, usualmente se han argumentado diferentes explicaciones como, cambio estructural debido al pH⁵⁴, transferencia electrónica fotoinducida (PET)²⁹ y transferencia electrónica intramolecular atravesada (TICT)³⁰ esto se discutirá con detalle más adelante a partir de los cálculos computacionales.

A continuación, se muestran los espectros de absorción normalizados en la región de $\lambda_{\max}$ (Figura 24) en donde se evidencia que el incremento del desplazamiento batocrómico sigue el orden: **BDP3=BDP9>BDP8>BDP1>BDP5>BDP6>BDP2>BDP7>BDP4>BDP0** lo cual es un indicio de la comunicación electrónica entre las unidades donadoras yceptoras a través del espaciador de BODIPY al aumentar la conjugación de la molécula, así como el carácter donador de electrones de las triarilaminas.

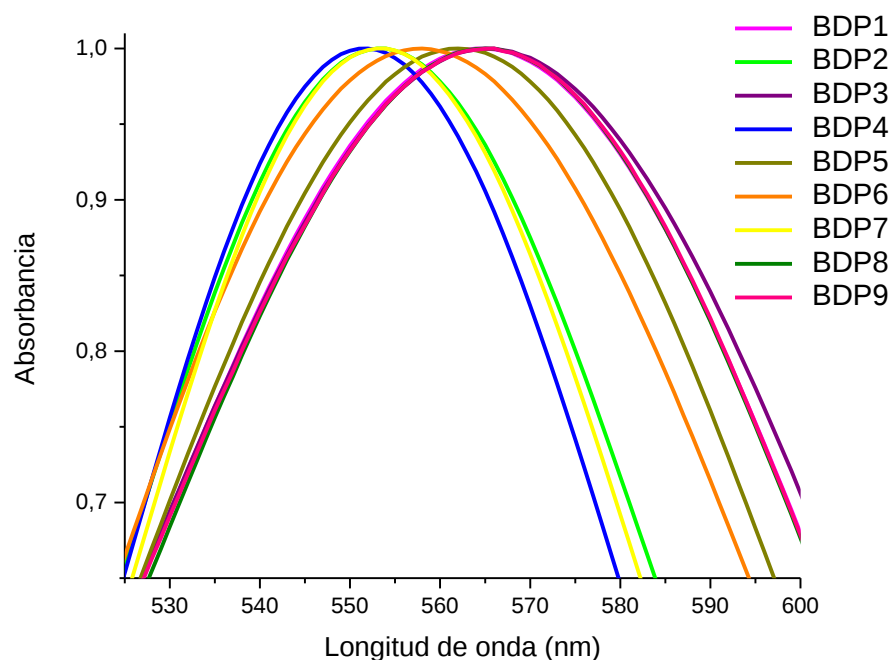


Figura 24. Espectros de absorción de todos los productos finales normalizados en la región de (525 – 600) nm.

4.3 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS.

El estudio de las propiedades electroquímicas se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica y de onda cuadrada. Con el fin de facilitar su comprensión, los voltamogramas de todos los productos y bloques de construcción se muestran a continuación de manera separada para un mismo derivado de triarilamina unido a los tres distintos grupos de anclaje utilizados. Los derivados de BODIPY-trifenilamina se reportan en la Figura 25 y Figura 26, BODIPY-triarilamina (OCH₃) en la Figura 27 y Figura 28, BODIPY-triarilamina(OC₈H₁₇) en la Figura 29 y Figura 30 y los bloques de construcción en la Figura 31 y Figura 32 respectivamente. Los potenciales electroquímicos están reportados vs Fc/Fc⁺ como sistema REDOX de referencia.

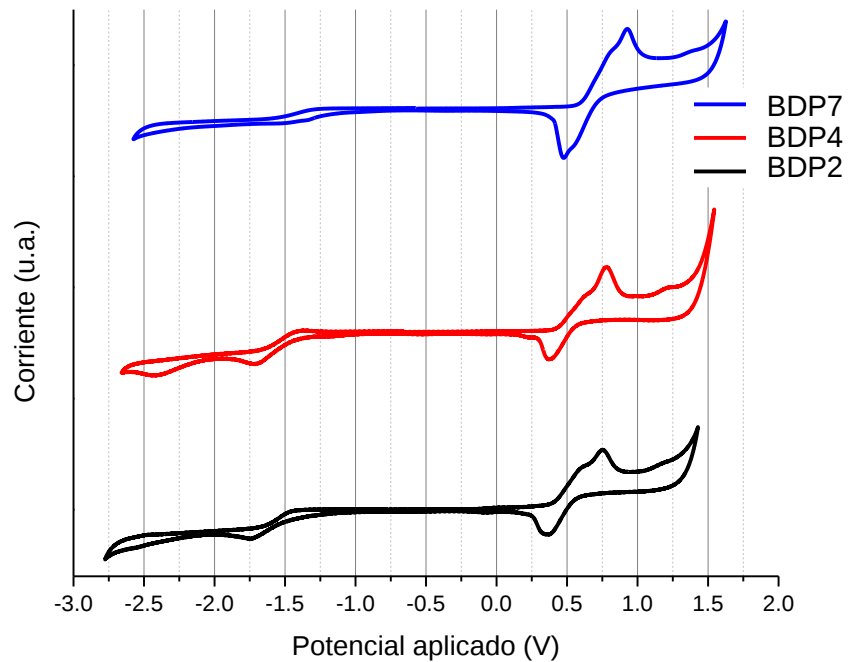


Figura 25. Voltamogramas cíclicos de los derivados de trifenilamina (**BDP2**, **BDP4** y **BDP7**).

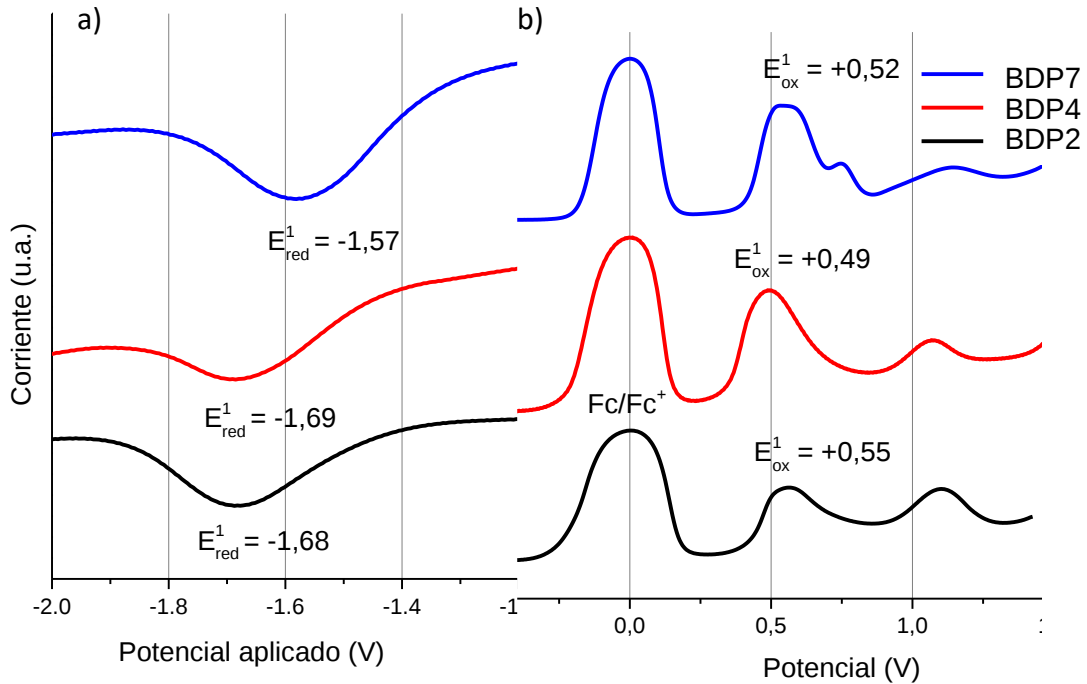


Figura 26. Voltamogramas de onda cuadrada de los derivados de trifenilamina (**BDP2**, **BDP4** y **BDP7**) (a) en la región anódica y (b) en la región catódica.

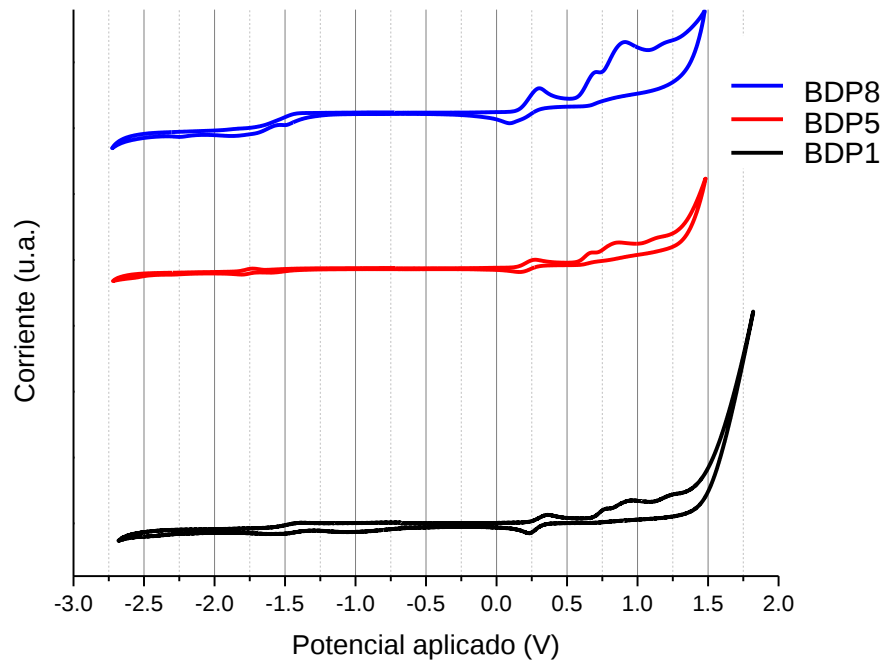


Figura 27. Voltamogramas cíclicos de los derivados de BODIPY-triarilamina (OCH_3) (**BDP1**, **BDP5** y **BDP8**).

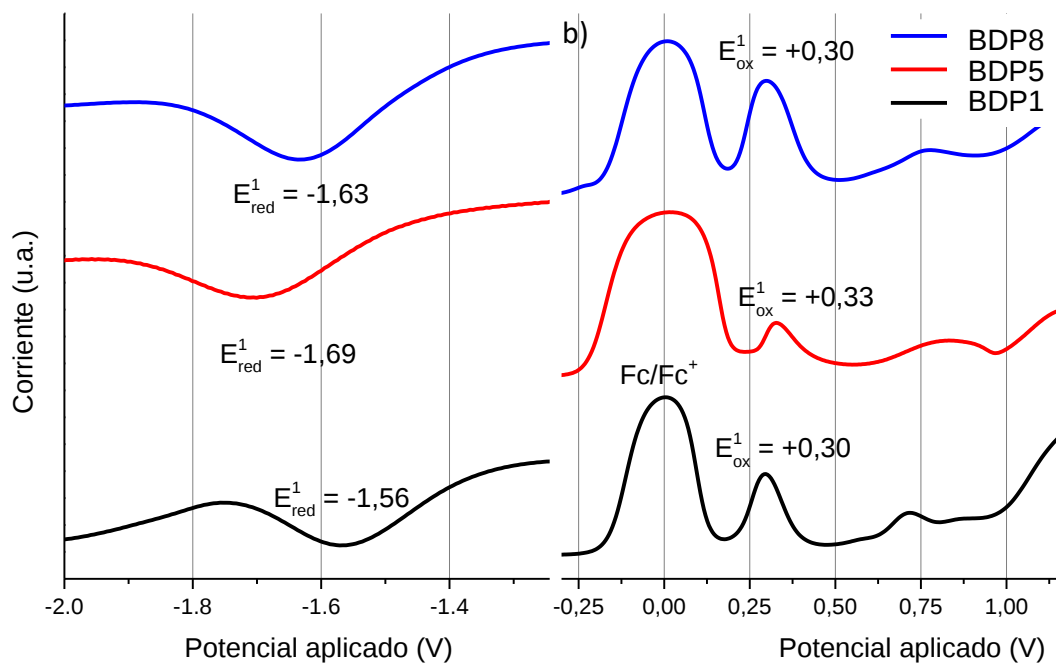


Figura 28. Voltamogramas de onda cuadrada de los derivados de BODIPY-Triarilamina (OCH_3) (**BDP1**, **BDP5** y **BDP8**) (a) en la región anódica y (b) en la región catódica.

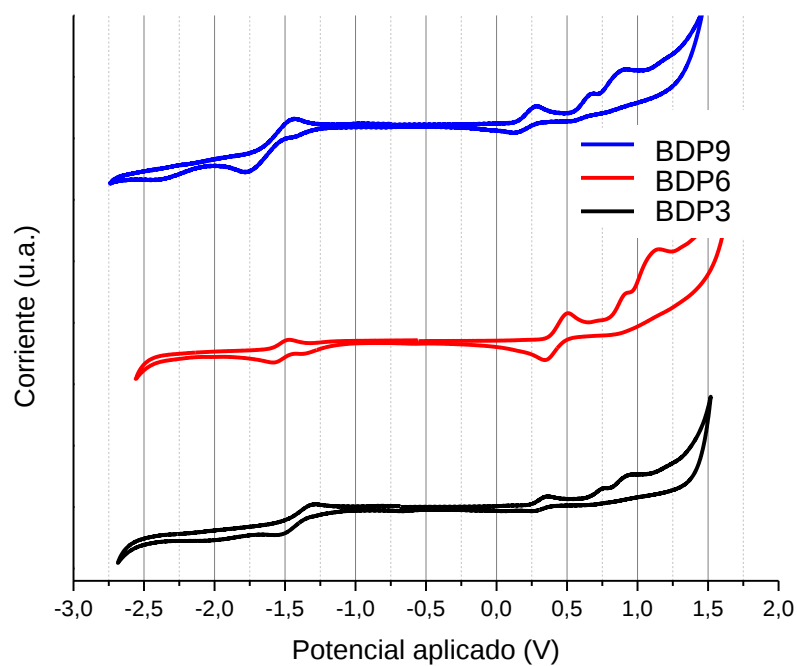


Figura 29. Voltamogramas cíclicos de derivados BODIPY-Triarilamina (OC_8H_{17}) (**BDP3**, **BDP6** y **BDP9**).

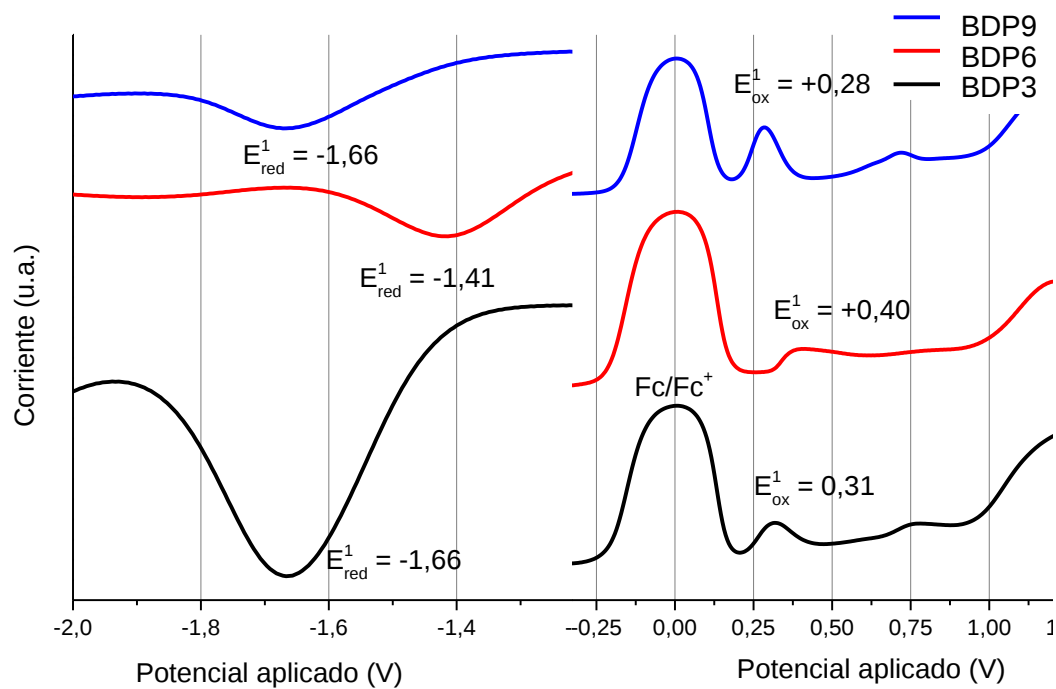


Figura 30. Voltamogramas de onda cuadrada de los derivados de BODIPY-Triarilamina (OC_8H_{17}) (**BDP3**, **BDP6** y **BDP9**) (a) en la región anódica y (b) en la región catódica.

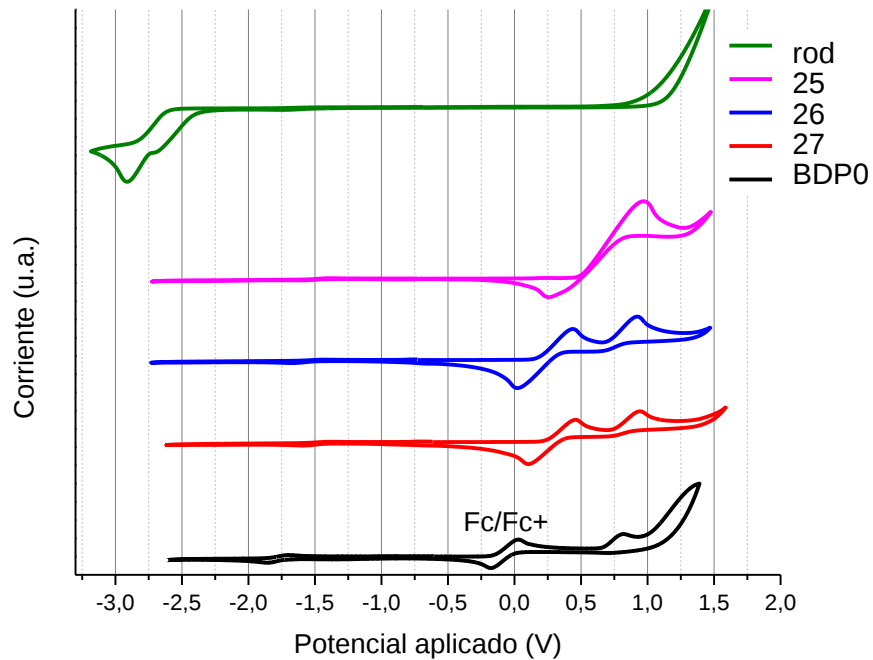


Figura 31. Voltamogramas cíclicos de los bloques de construcción **BDP0**, **rod**, **25**, **26** y **27**.

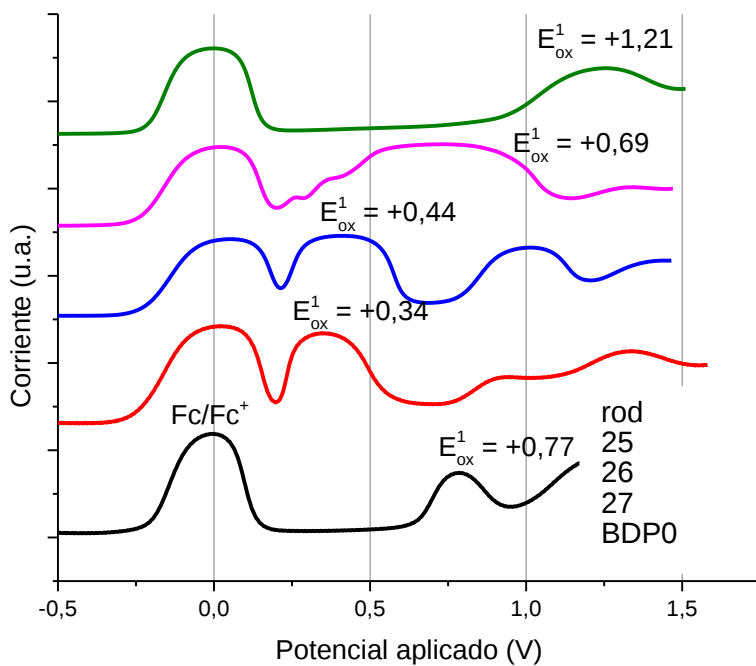


Figura 32. Voltamogramas de onda cuadrada de los bloques de construcción **BDP0**, **rod**, **25**, **26** y **27** en la región catódica (b).

La Tabla 3 muestra el resumen de los potenciales electroquímicos hallados en donde E_{HOMO} , E_{LUMO} y ΔE se calcularon de la siguiente manera:

$$E_{HOMO} = -(E_{ox}^1 + 4,8) \text{ Ec. (3)}$$

$$E_{LUMO} = -(E_{red}^1 + 4,8) \text{ Ec. (4)}$$

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \text{ Ec. (5)}$$

Tabla 3. Propiedades electroquímicas de los colorantes y de los bloques de construcción a 25°C.

Compuesto	E_{ox}^1 (V)	E_{red}^1 (V)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE
BDP1	+0,30	-1,56	-5,10	-3,24	1,86
BDP2	+0,55	-1,68	-5,35	-3,12	2,23
BDP3	+0,31	-1,66	-5,11	-3,14	1,97
BDP4	+0,49	-1,69	-5,29	-3,11	2,17
BDP5	+0,33	-1,69	-5,13	-3,11	2,02
BDP6	+0,40	-1,41	-5,20	-3,39	1,82
BDP7	+0,52	-1,57	-5,32	-3,23	2,09
BDP8	+0,30	-1,63	-5,10	-3,17	1,93
BDP9	+0,28	-1,66	-5,08	-3,14	1,94
BDP0	+0,77	-1,77	-5,10	-3,24	2,54
27	+0,69	-	-	-	-
26	+0,44	-	-	-	-
25	+0,34	-	-	-	-
rod	+1,21	-2,51	-	-	-

Del análisis de los voltamogramas de los bloques de construcción se evidencia que las triarilaminas muestran principalmente potenciales de oxidación, la triafenilamina **27** muestra un único potencial de oxidación reversible a +0,69 V mientras que las triarilaminas O-alkiladas **25** y **26** muestran dos potenciales siendo el primero de ellos a +0,34 V y +0,44 V respectivamente. Por otra parte, el **BDP0** muestra un potencial de oxidación a +0,77 V mientras que un potencial de reducción a -1,7 V. Respecto a los colorantes estudiados se observan que los potenciales de oxidación en todos los casos fueron menores que aquellos de las triarilaminas de los cuales provienen y del **BDP0**, por ejemplo los colorantes **BDP1** y **BDP8** presentaron un primer potencial de oxidación reversible a +0,30 V es decir un desplazamiento catódico de 140 mV con respecto a la trifenilamina **27** lo cual indica que la funcionalización triarilamina-BODIPY resultó en colorantes con mayor facilidad de sufrir procesos de oxidación. Adicionalmente, los potenciales de reducción de los colorantes con el aceptor **rod** fueron sustancialmente de

menor energía que aquel del aceptor libre, por ejemplo, para el caso del colorante **BDP7** el desplazamiento anódico fue de 920 mV respecto a la referencia **rod**, lo cual implica una mayor facilidad de los colorantes para sufrir procesos de reducción gracias a la modificación estructural.

Los colorantes con donadores de trifenilamina **27** presentaron los mayores potenciales de oxidación (Tabla 3), siendo **BDP2** el mayor a +0,55 V, por otra parte, los colorantes con donadores O-alquilados mostraron los menores potenciales siendo **BDP9** aquel de menor voltaje a +0,28 mV, esta tendencia indica un claro efecto del sustituyente en donde las triarilaminas O-alquiladas presentaron un mayor carácter donador de electrones.

La siguiente figura (Figura 33) muestra los niveles de energía de los orbitales HOMO y LUMO obtenidos de forma experimental del estudio electroquímico (Ec 2 y 3) comparados con el nivel del LUMO del sistema electrolito I_2/I_3^- (-4,90 eV) y la banda de conducción del semiconductor TiO_2 (-3,90 eV), los niveles de energía obtenidos demuestran que la transferencia electrónica desde el LUMO del colorante hacia el semiconductor así como desde el electrolito de soporte hacia el HOMO del colorante es termodinámicamente favorable. Por lo tanto, los colorantes obtenidos son candidatos para su implementación en DSSC

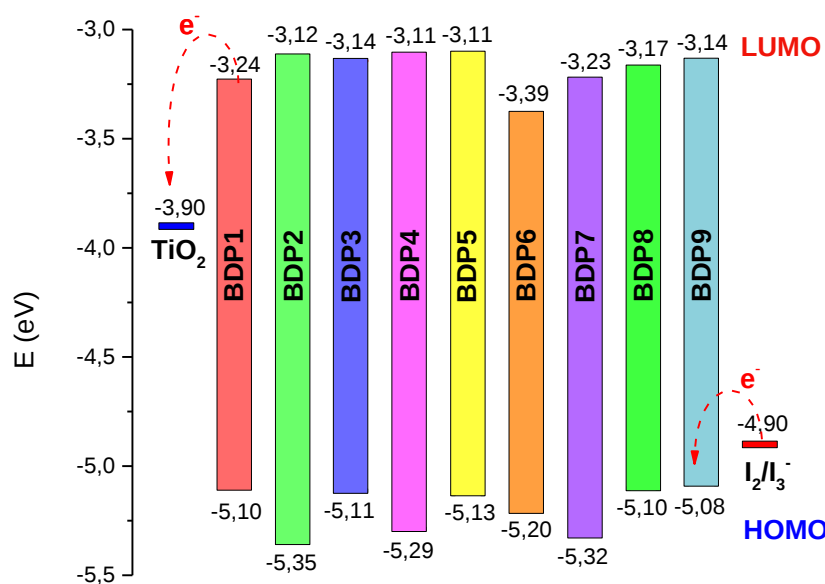


Figura 33. Niveles de energía experimentales de los colorantes obtenidos.

4.4 CÁLCULOS COMPUTACIONALES

Se seleccionaron los colorantes **BDP1**, **BDP5** y **BDP8** como estructuras representantes de todos los productos obtenidos y con éstos se realizaron cálculos computacionales de a nivel DFT en el vacío utilizando el funcional híbrido B3LYP y el conjunto de bases 6-31G en el estado fundamental para establecer la geometría óptima y posteriormente en el estado excitado para determinar las transiciones electrónicas principales, así como también la energía y topología de los orbitales frontera involucrados en dichas transiciones, los resultados se muestran en la Figura 34 y la Tabla 4. Transiciones encontradas en los cálculos de energía en el estado excitado de los colorantes **BDP1**, **BDP5** y **BDP8**.

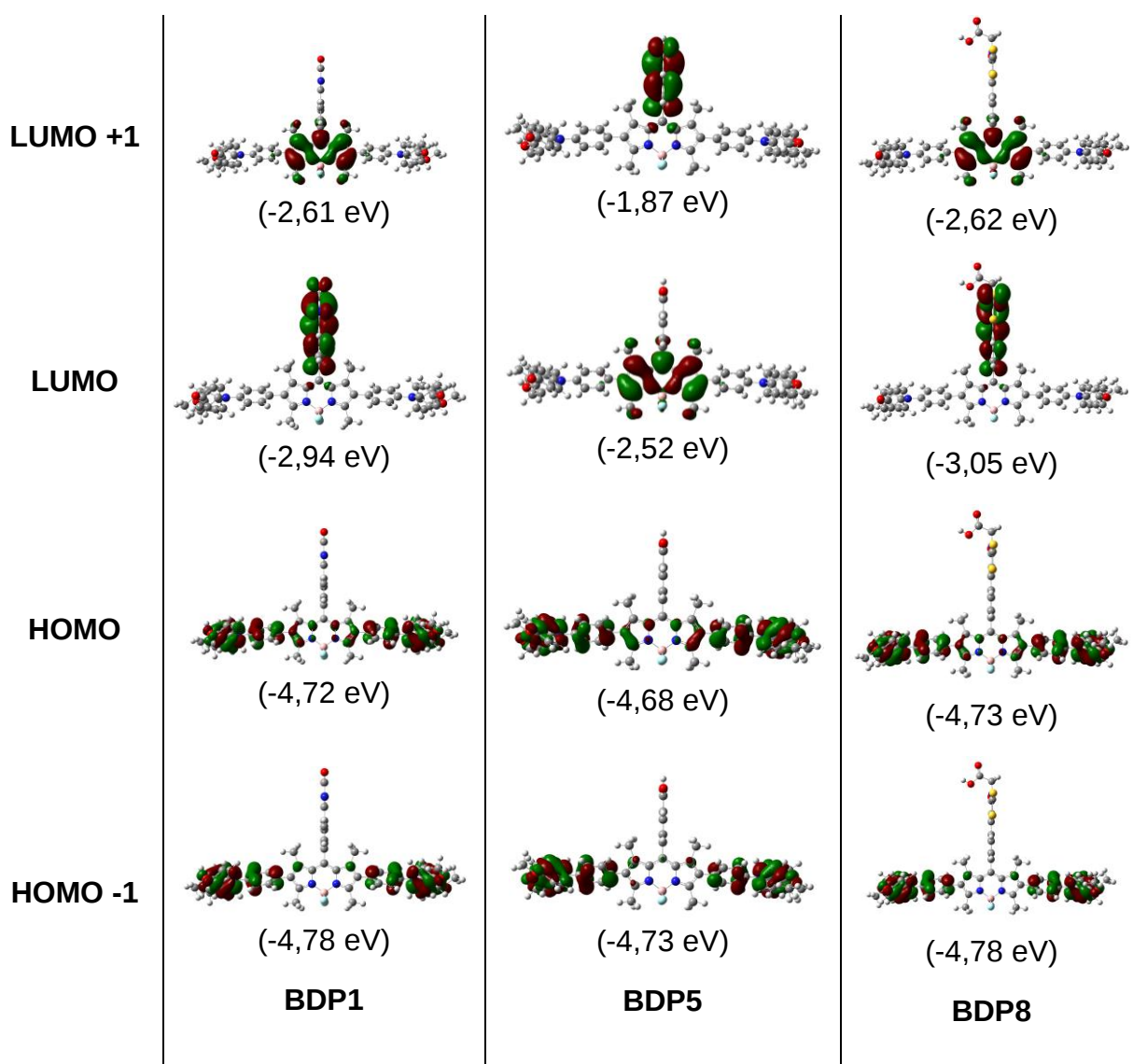


Figura 34. Topología de los orbitales HOMO -1, HOMO, LUMO y LUMO +1 calculado para los colorantes **BDP1**, **BDP5** y **BDP8**, la energía de cada orbital se encuentra entre paréntesis.

Del análisis de la geometría de colorantes estudiados se evidenció que el sustituyente fenilo ubicado en la posición *meso* del núcleo de BODIPY sobre el cual se encuentran los grupos aceptores y de anclaje se encuentra en un plano ortogonal al BODIPY central debido a la presencia de los grupos metilo sobre las posiciones β lo que impide la libre rotación de este enlace y le confiere rigidez estructural, en términos de la topología de los orbitales frontera se aprecia que en todos los casos el HOMO se encuentra principalmente compuesto por la contribución de las unidades donadoras laterales de triarilaminas y los átomos de nitrógeno del BODIPY mientras que los niveles LUMO y LUMO+1 se encuentran compuesto por las unidades centrales de BODIPY así como por las unidadesceptoras. Esto demuestra que dichas transiciones son transferencia de carga intramolecular como se observó en los espectros UV-Vis.

Tabla 4. Transiciones encontradas en los cálculos de energía en el estado excitado de los colorantes **BDP1**, **BDP5** y **BDP8**.

Colorante	Transición	λ (nm)	E (eV)	Fuerza del oscilador	Simetría
BDP1	H $\rightarrow$ L+1 (99%)	821,85	1,51	0.0009	singlete
	H-1 $\rightarrow$ L (100%)	787,45	1,52	0,0004	
	H $\rightarrow$ L+1 (99%)	697,28	1,78	0,1686	
BDP5	H $\rightarrow$ L (99%)	678,32	1,83	0,1677	
	H-1 $\rightarrow$ L (100%)	657,11	1,89	0,0073	
	H $\rightarrow$ L+1 (98%)	494,34	2,51	0,0002	
BDP8	H $\rightarrow$ L (100%)	863,22	1,44	0,0003	
	H-1 $\rightarrow$ L (100%)	830,33	1,49	0,0003	
	H $\rightarrow$ L+1 (99%)	695,99	1,78	0,1534	

Según los datos de la Tabla 3, se evidencia que las principales transiciones son aquellas que van desde las unidades donadoras laterales hacia el núcleo de BODIPY central, y desde las unidades donadoras hacia el aceptor ubicado en la posición *meso*, es decir se evidencia un carácter Push–Pull a través de los colorantes de tipo D- π -A, estos resultados están en concordancia con aquellos anteriormente reportados para sistemas D- π -A similares basados en BODIPY^{30,31,40}. Teniendo en cuenta estos resultados, así como la fuerte desactivación de la fluorescencia se concluye que el estado excitado presenta una desactivación no radiativa por un mecanismo de transferencia de carga intramolecular (ICT).

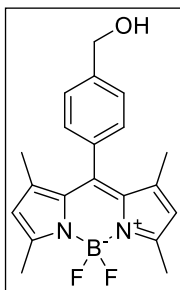
5. CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron y caracterizaron 9 nuevos colorantes del tipo D- π -A derivados de BODIPY funcionalizado sobre las posiciones β con derivados de triarilaminas como unidades donadoras y tres distintos grupos de anclaje sobre la posición *meso* con rendimientos globales de moderados a buenos. Adicionalmente se planteó una nueva metodología para favorecer la síntesis del aducto del diacoplamiento en la reacción de Suzuki-Miyaura.
2. El estudio de las propiedades fotofísicas reveló que los nuevos colorantes presentan una absorción pancromática en la mayor parte del rango UV-vis con una fuerte absorción en la región entre 500 nm a 650 nm, los colorantes **BDP3** y **BDP9** presentaron el mayor desplazamiento batocrómico de 64 nm con respecto al BDP0 de referencia, lo cual evidencia un importante efecto del sustituyente para modular las propiedades ópticas de los derivados de BODIPY.
3. Los experimentos de voltametría cíclica y de onda cuadrada demostraron que los nuevos colorantes sufren eventos de oxidación y reducción con mayor facilidad que los bloques de construcción individuales, los colorantes **BDP1** y **BDP8** presentaron un primer potencial de oxidación con un desplazamiento catódico de 140 mV respecto a la referencia **27**. Por otro lado, el colorante **BDP7** presentó un primer potencial de reducción con un desplazamiento anódico de 920 mV, lo cual evidencia una alta modulación de las propiedades electroquímicas de los derivados de BODIPY a partir de la incorporación de grupos donadores y aceptores adecuados.
4. Los cálculos computacionales permitieron establecer las transiciones electrónicas más probables, la energía y la topología de los orbitales involucrados, se confirmó la presencia de un carácter Push–Pull en donde el HOMO se encuentra ubicado sobre las unidades donadoras laterales y el LUMO y LUMO+1 se encuentra ubicado sobre el puente π de BODIPY y las unidades aceptoras, estas transiciones están acompañadas de un fenómeno de Transferencia de carga Fotoinducida (PET)
5. La favorabilidad termodinámica sugerida por la buena correspondencia de los niveles de energía HOMO y LUMO de los nuevos colorantes con el sistema de electrolito de soporte I_2/I_3^- y la banda de conducción del TiO_2 , así como los resultados de las propiedades fotofísicas y electroquímicas confirman la viabilidad de emplear estos colorantes como sensibilizadores de celdas solares DSSC.

6. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Todos los reactivos empleados son comerciales y fueron utilizados sin previa purificación. Todos los disolventes se secaron de acuerdo con los procedimientos estándar, llevando a cabo las reacciones sensibles al aire bajo atmósfera inerte de argón. Los análisis de CCD se realizaron con placas de sílica gel Merck 60 F254 con soporte de aluminio empleando como revelador una lámpara manual UV Spectroline Serie E con dos longitudes de onda (254 y 365 nm). Los espectros RMN¹H y RMN¹³C fueron realizados en un espectrómetro Bruker Ultrashield Advance II 400 operando a 400 MHz y 100 MHz respectivamente, en DMSO-d₆ y CDCl₃-d a una temperatura de 25 °C. Los desplazamientos químicos (δ) son reportados en ppm respecto al TMS (estándar interno). Los espectros de masas fueron tomados en un equipo Shimadzu-GCMS-QP2010 con ionizador por impacto electrónico a 70 eV. Los experimentos de ionización-desorción laser asistida por matriz (acoplado a un analizador de tiempo de vuelo) (MALDI-TOF) se realizaron en un espectrómetro Bruker REFLEX. La voltametría cíclica se llevó a cabo usando un potenciómetro Autolab PGStat 30, utilizando un electrodo de carbón vitrificado pulido con alúmina, un alambre de platino como contra-electrodo y un alambre de plata como electrodo de pseudoreferencia, como electrolito de soporte se utilizó una solución 0,1M de Hexafluorofosfato de *Tetra-n*-butilamonio (TBAPF₆) en THF anhidro. Las medidas de absorción y emisión se hicieron utilizando un espectrómetro y fluorómetro respectivamente preparando soluciones de 1x10⁻⁵ M de cada muestra en CHCl₃ a 25 °C. Los cálculos computacionales se realizaron utilizando el programa Gaussian con la interfaz gráfica GaussView.

(4-(5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4,5,4-dipirrol[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborin-10-il)fenil)metanol (19).

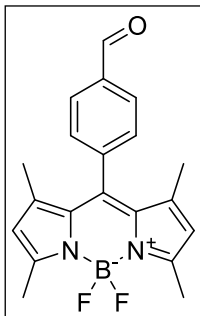


A una solución de 4-(hidroximetil)benzaldehído (5 mmol, 1 equivalente) en 250mL de CH₂Cl₂ seco y desoxigenado se adicionó 2,4-dimetilpirrol (2.1 equivalentes) gota a gota, seguidamente, se adicionó una gota de TFA a la mezcla de reacción y se dejó en agitación a temperatura ambiente cubierta de la luz hasta el consumo del aldehído según CCD (12h), después de esto se adicionó *p*-cloranil (1 equivalente disuelto en CH₂Cl₂ seco) en un baño de hielo-sal y se agitó durante 40 minutos. Posteriormente se adicionó trietilamina (1 equivalente) y se agitó por 15 minutos a temperatura ambiente, finalmente se adicionó BF₃.OEt₂ (1 equivalente) en agitación constante por tres horas adicionales. El solvente se evaporó a presión reducida y el crudo de reacción se purificó mediante CC usando *n*-hexano/acetato de etilo 7:2 como fase móvil. Sólido rojo brillante (49%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.48 (d, J = 4Hz, 2H), 7.27(d, J = 8Hz, 2H), 5.97 (s, 2H), 4.80 (s, 2H), 2.55 (s, 3H), 1.38 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 155.60,

143.22, 142.02, 141.68, 134.30, 131.60, 128.29, 127.50, 121.35, 64.89, 14.71, 14.61. EIMS (70 eV) m/z (%) = 354 (100) $[M^+]$, 334 (41), 214 (18).

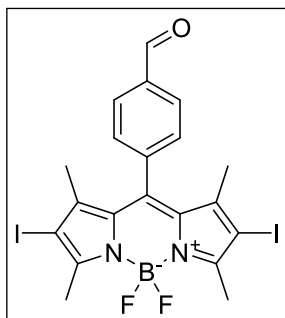
4-(5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4l4,5l4-dipirrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-il)benzaldehido (20).



A una solución del alcohol bencílico **19** (0.5 mmol, 1 equivalente) y una cantidad equimolar de Silica gel en CH_2Cl_2 seco (25 mL) se agregaron 0.75 mmol (1.5 equivalentes) de PCC en porciones durante 30 minutos y se dejó en agitación a temperatura ambiente cubierta de la luz hasta la formación del nuevo producto según CCD (24h), la mezcla de reacción se filtró haciendo varios lavados con pequeñas porciones de CH_2Cl_2 y se descartó el sólido. El filtrado se evaporó a presión reducida y el crudo de reacción de purificó mediante CD usando n-hexano/acetato de etilo 2:1 como fase móvil. Sólido naranja brillante (65%).

1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 10.11 (s, 1H), 8.03 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.00 (s, 2H), 2.56 (s, 6H), 1.35 (s, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 191.59, 156.38, 142.88, 141.53, 139.81, 136.80, 130.95, 130.46, 129.28, 121.74, 14.76, 14.65. EIMS (70 eV) m/z (%) = 352 (100) $[M^+]$, 332 (53).

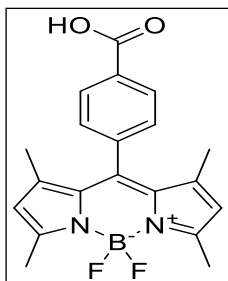
4-(5,5-difluoro-2,8-diiodo-1,3,7,9-tetrametil-5H-4l4,5l4-dipirrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-il)benzaldehido (21).



A una solución del aldehído **20** (0.5mmol, 1 equivalente) en CH_2Cl_2 (15mL) se le adiciona gradualmente N-lodosuccinimida (2.2 equivalentes) con agitación constante a temperatura ambiente cubierto de la luz hasta el consumo del precursor según CCD (24h). Se adicionó una solución acuosa de tiosulfato de sodio y el producto orgánico se extrajo usando 3 porciones de 20 mL de CH_2Cl_2 , las fracciones orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro y se evaporó el solvente a presión reducida, el crudo de reacción se purificó por CC usando como fase móvil n-hexano/acetato de etilo 4:1. Sólido fucsia brillante (94%).

1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 10.13 (s, 1H), 8.06 (d, J = 8. Hz, 2H), 7.49 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 2.65 (s, 6H), 1.37 (s, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 191.36, 157.73, 145.08, 141.11, 139.35, 137.15, 130.69, 129.14, 77.16, 17.31, 16.27. EIMS (70 eV) m/z (%) = 603 (28) $[M^+-1]$, 604 (100) $[M^+]$, 605 (23) $[M^++1]$.

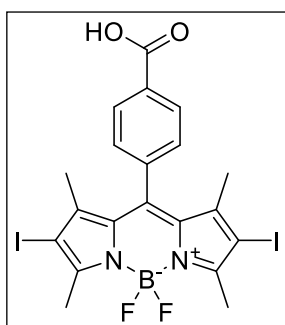
Ácido 4-(5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4l4,5l4-dipirrol[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-il)benzoico (22).



A una solución del ácido 4-formilbenzoico (5mmol, 1 equivalente) en 300mL de CH₂Cl₂ seco y desoxigenado se adicionó 2,4-dimetilpirrol (2.1 equivalentes) gota a gota, se adicionó una gota de TFA a la mezcla de reacción y se dejó en agitación a temperatura ambiente cubierta de la luz hasta el consumo del aldehído según CCD (12h), después de esto se adicionó *p*-cloranil (1 equivalente disuelto en CH₂Cl₂ seco) en un baño de hielo-sal y se agitó durante 40 minutos. Posteriormente se adicionó trietilamina (1 equivalente) y se agitó por 15 minutos a temperatura ambiente, finalmente se adicionó BF₃.OEt₂ (1 equivalente) en agitación constante por tres horas adicionales. El solvente se evaporó a presión reducida y el crudo de reacción se purificó mediante CC usando CHCl₃/CH₃OH 20:1 como fase móvil. Sólido rojo brillante (26%).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 8.10 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8 Hz, 2H), 6.18 (s, 2H), 2.45 (s, 6H), 1.32 (s, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 166.81, 155.28, 142.64, 140.77, 138.42, 131.51, 130.27, 130.14, 128.39, 121.59, 14.22, 14.03. EIMS (70 eV) m/z (%) = 368 (100) [M⁺], 348 (51).

Ácido 4-(5,5-difluoro-2,8-diiodo-1,3,7,9-tetrametil-5H-4l4,5l4-dipirrol[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-yl)benzoico (23).



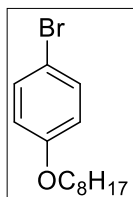
A una solución del ácido carboxílico **22** (0.5 mmol, 1 equivalente) en etanol (15mL), se adicionó 1.35 mmol (2.5 equivalentes) de I₂ y 1.8 mmol (2 equivalentes) de HIO₃. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación constante a temperatura ambiente protegida de la luz hasta el consumo del ácido precursor según CCD (24h). Se adicionó una solución acuosa de tiosulfato de sodio y el etanol residual se evaporó a presión reducida, la solución resultante se extrajo con 3 lavados de 20 mL de CH₂Cl₂. Posterior a la evaporación del solvente, el crudo de reacción se purificó por CC usando CHCl₃/CH₃OH (30:1) como fase móvil. Sólido fucsia (80%).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 8.12 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.56 (d, J = 8 Hz, 2H), 2.55 (s, 6H), 1.32 (s, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 167.20, 156.91, 145.30, 141.08,

138.65, 132.37, 130.91, 130.82, 128.88, 87.63, 17.16, 16.30. EIMS (70 eV) m/z (%) = 621 (22) $[M^{+}+1]$, 620 (100) $[M^{+}]$, 619 (31) $[M^{+}-1]$.

1. SÍNTESIS DE ESTERES BORÓNICOS DE DERIVADOS DE TRIARILAMINA

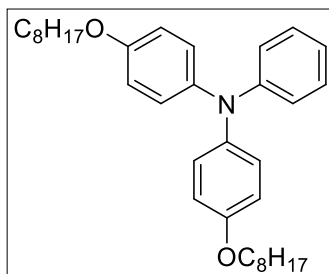
1-bromo-4-(octiloxi)benceno (24).



5.78mmol (1 equivalente) de 4-bromofenol y 17.34 mmol (3 equivalentes) de K_2CO_3 se disolvieron en 30 mL de acetona por 30 minutos bajo agitación constante, después de esto, se adicionaron 8.67 mmol (1.5 equivalentes) de BrC_8H_{17} a la mezcla y dejó reaccionar a reflujo hasta el consumo del 4-bromofenol según CDD (24h). Después de evaporar el solvente a presión reducida, se adicionó una solución de NaCl y el producto se extrajo con 3 porciones de $CHCl_3$ de 20mL, las fracciones orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro. El solvente se evaporó a presión reducida y el crudo se purificó mediante CC usando n-hexano como fase móvil. Líquido incoloro (85%).

1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) 7.36 (d, J = 8 Hz, 2H), 6.77 (d, J = 8 Hz, 2H), 3.91 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 1.77 (m, 2H), 1.51 – 1.23 (m, 10H), 0.90 (t, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 158.42, 132.31, 116.46, 112.69, 68.43, 31.96, 29.49, 29.37, 29.33, 26.16, 22.80, 14.23. EIMS (70 eV) m/z (%) = 284 (100) $[M^{+}-1]$, 285 (24) $[M^{+}]$, 286 (98) $[M^{+}+1]$.

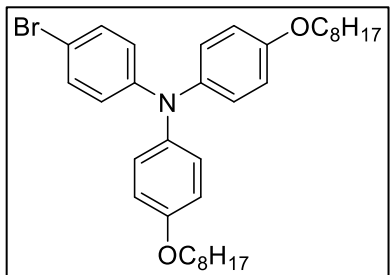
4-(octiloxi)-N-(4-(octiloxi)fenil)-N-fenilnilina (25).



En un balón de dos bocas de 250mL acoplado a un condensador se agregaron 4 mmol (2.14 equivalentes) del precursor **24** y 1.87 mmol (1 equivalente) de anilina en 50 mL de tolueno seco y degasificado. Posteriormente, se añadieron 0.05 mmol (0.025 equivalentes) de $Pd_2(dba)_3$, 0.19 mmol (0.1 equivalentes) de $[(t-Bu)_3PH]BF_4^-$ y 5.61 mmol (3 equivalentes) de $K^+(CH_3)_3CO^-$. La mezcla se dejó reaccionar a reflujo con agitación constante protegida de la luz y en atmosfera inerte de Ar hasta el consumo del precursor 24 según CCD (12h). La mezcla de reacción se filtró y se conservó la fracción líquida. Después de evaporar el solvente a presión reducida, el crudo de reacción se purificó por CC usando $CHCl_3$ /hexano 1:2 como fase móvil. Líquido incoloro (97%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.17 (t, 2H), 7.04 (d, $j=8$ Hz, 4H), 6.94 (d, 8 Hz, 2H), 6.88 - 6.81 (m, 5H), 3.93 (t, 4H), 1.82 - 1.75 (m, 4H), 1.51 - 1.26 (m, 20H), 0.91 (t, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 155.43, 148.99, 141.12, 129.01, 126.53, 120.97, 120.55, 115.37, 68.41, 31.98, 29.53, 29.40, 26.24, 22.81, 14.25. EIMS (70 eV) m/z (%) = 501 (100) $[\text{M}^+]$, 388 (29), 276 (16).

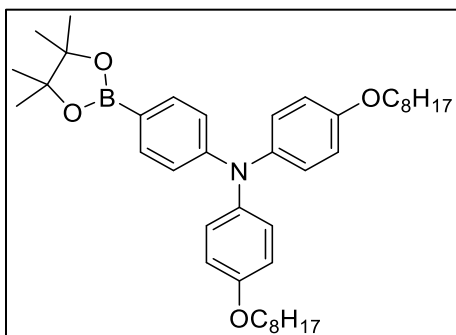
4-bromo-N,N-bis(4-(octiloxi)fenil)anilina (**28**).



A una solución de 0.94 mmol (1 equivalente) del derivado de arilamina **25** en 50 mL CHCl_3 se adicionaron pequeñas porciones cada 30 minutos de una cantidad equimolar de NBS durante 2 horas manteniendo una agitación constante. Posteriormente, la mezcla se mantuvo a temperatura ambiente con agitación constante protegida de la luz hasta el consumo del precursor **25** según CCD (24h). Después de esto, la mezcla de reacción se lavó con H_2O (3x50 mL) y la fase orgánica se secó sobre MgSO_4 . Una vez evaporado el solvente a presión reducida, el crudo se purificó mediante CC usando $\text{CHCl}_3/\text{n-hexano}$ 1:1 como fase móvil. Líquido amarillo (96%).

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.23 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 6.80 (t, $J = 9.6$ Hz, 6H), 3.93 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 1.78 (p, $J = 6.5$ Hz, 4H), 1.52 – 1.23 (m, 20H), 0.94 – 0.86 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 155.79, 148.14, 140.49, 131.85, 126.70, 121.99, 115.48, 112.32, 68.41, 31.97, 29.52, 29.50, 29.39, 26.23, 22.81, 14.25. EIMS (70 eV) m/z (%) = 581 (100) $[\text{M}^+-1]$, 580 (55) $[\text{M}^+]$, 579 (96) $[\text{M}^+-1]$.

4-(octiloxi)-N-(4-(octiloxi)fenil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)anilina (**33**).

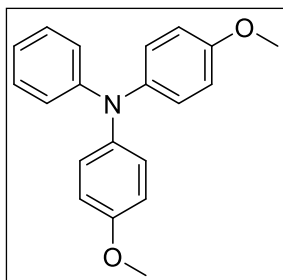


En un balón de dos bocas de 250 mL acoplado a un condensador se agregaron 3,98 mmol (1 equivalente) del precursor **28**, 4,98 mmol (1,25 equivalentes) de bispinacolato de diboro y 12,42 mmol (3,12 equivalentes) de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-\text{K}^+$ como base en 70 mL de 1,4-dioxano seco y el medio de reacción se degasificó por 15 minutos. Posteriormente, se añadieron 0,398 mmol (0.01 equivalentes) de $\text{Pd}(\text{dppf})\text{CH}_2\text{Cl}_4$ como catalizador. La mezcla se dejó reaccionar a reflujo con agitación constante protegida

de la luz y en atmosfera inerte de Ar hasta el consumo del precursor **28** según CCD (12h). La mezcla de reacción se filtró y se conservó la fracción líquida. Después de evaporar el solvente a presión reducida se hizo una extracción con acetato de etilo (3x25mL) y una solución saturada de NaCl (25mL), las fracciones orgánicas combinadas se secaron con MgSO₄ anhidro y el solvente se evaporó a presión reducida, el crudo de reacción se purificó mediante cromatografía de columna utilizando la mezcla CHCl₃/hexano 1:1 como fase móvil. Líquido ámbar (91%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.65 – 7.51 (m, 2H), 7.10 – 7.01 (m, 4H), 6.87 - 6.81 (m, 6H), 3.96 – 3.89 (m, 4H), 1.77 (p, J = 6, 4H), 1.46 (p, J = 6, 4H), 1.39 - 1.27 (m, 28H), 0.91 - 0.88 (m, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 135.87, 134.64, 130.22, 127.25, 118.68, 118.64, 115.41, 115.39, 83.51, 68.40, 31.97, 29.53, 29.50, 29.40, 26.24, 24.99, 22.81, 14.25. EIMS (70 eV) m/z (%) = 627,45 (38) [M⁺].

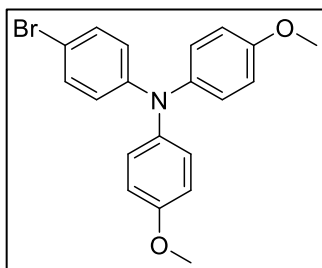
4-metoxi-N-(4-metoxifenil)-N-fenilnilina (**26**).



En un balón de dos bocas de 250 mL acoplado a un condensador se agregaron 23 mmol (2.14 equivalentes) de 4-bromoanisol y 10.74 mmol (1 equivalente) de anilina en 70 mL de tolueno seco y degasificado. Posteriormente, se añadieron 0.27 mmol (0.025 equivalentes) de Pd₂(dba)₃, 1.07 mmol (0,1 equivalentes) de [(t-Bu)₃PH]BF₄⁻ y 32 mmol (3 equivalentes) de K⁺(CH₃)₃CO⁻. La mezcla se dejó reaccionar a reflujo con agitación constante protegida de la luz y en atmosfera inerte de Ar hasta el consumo del 4-bromoanisol según CCD (12h). La mezcla de reacción se filtró y se conservó la fracción líquida. Después de evaporar el solvente a presión reducida, el crudo de reacción se purificó por CC usando CHCl₃/hexano 1:2 como fase móvil. Sólido blanco (93%).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.18 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.05 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 6.95 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.91 – 6.79 (m, 5H), 3.80 (s, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 155.83, 148.92, 141.32, 129.05, 126.51, 121.08, 120.71, 114.79, 55.62. EIMS (70 eV) m/z (%) = 305 (100) [M⁺], 290 (92).

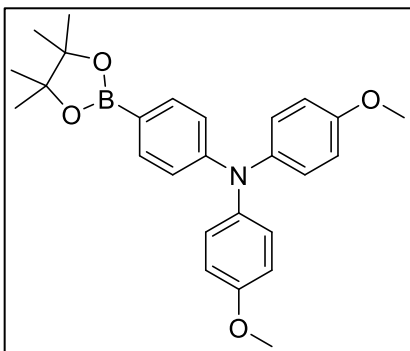
4-bromo-N,N-bis(4-metoxifenil)anilina (**30**).



A una solución de 3,90 mmol (1 equivalente) del derivado de arilamina **26** en 50 mL CHCl_3 se adicionaron pequeñas porciones cada 30 minutos de una cantidad equimolar de NBS durante 2 horas manteniendo una agitación constante. Posteriormente, la mezcla se mantuvo a temperatura ambiente con agitación constante protegida de la luz hasta el consumo del precursor **26** según CCD (24h). Después de esto, la mezcla de reacción se lavó con H_2O (3x50 mL) y la fase orgánica se secó sobre MgSO_4 . Una vez evaporado el solvente a presión reducida, el crudo se purificó mediante recristalización en metanol frío. Sólido blanco (92%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.24 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.03 (d, J = 8 Hz, 4H), 6.81 (dd, J = 12, 8 Hz, 6H), 3.79 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156.19, 148.08, 140.71, 131.90, 126.70, 122.12, 114.93, 112.50, 77.16, 55.63. EIMS (70 eV) m/z (%) = 383, 385 (100:100) [M^+].

4-metoxi-N-(4-metoxifenil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)anilina (**32**).

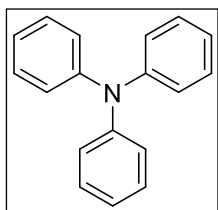


En un balón de dos bocas de 250 mL acoplado a un condensador se agregaron 3,91 mmol (1 equivalente) del precursor **30**, 4,89 mmol (1,25 equivalentes) de bispinacolato de diboro y 12,19 mmol (3,12 equivalentes) de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO-K}^+$ como base en 70 mL de 1,4-dioxano seco y el medio de reacción se degasificó por 15 minutos. Posteriormente, se añadieron 0,391 mmol (0.01 equivalentes) de $\text{Pd(dppf)CH}_2\text{Cl}_4$ como catalizador. La mezcla se dejó reaccionar a reflujo con agitación constante protegida de la luz y en atmosfera inerte de Ar hasta el consumo del precursor **30** según CCD (12h). La mezcla de reacción se filtró y se conservó la fracción líquida. Después de evaporar el solvente a presión reducida se hizo una extracción con acetato de etilo (3x25mL) y una solución saturada de NaCl (25mL), las fracciones orgánicas combinadas se secaron con MgSO_4 anhidro y el solvente se evaporó a presión reducida, el crudo de reacción se purificó mediante recristalización en metanol frío. Sólido blanco (77%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.60 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.07 (d, J = 8 Hz, 4H), 6.87 (d, J = 8 Hz, 2H), 6.83 (d, J = 8 Hz, 4H), 3.80 (s, 6H), 1.32 (s, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz,

CDCl_3) δ 156.33, 151.51, 140.56, 135.89, 127.25, 118.78, 114.86, 83.64, 83.53, 55.60, 24.98. EIMS (70 eV) m/z (%) = 431 (100) $[\text{M}^+]$, 416 (41) $[\text{M}^+-15]$.

Trifenilamina (27)

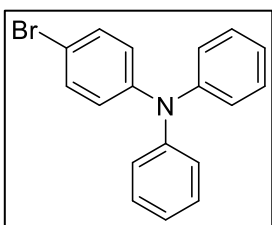


En un balón de dos bocas de 250 mL acoplado a un condensador se agregaron 12.24 mmol (1 equivalente) de 4-bromofenol y 12.24 mmol (1 equivalente) de difenilamina en 70 mL de tolueno seco y degasificado. Posteriormente, se añadieron 0.306 mmol (0.025 equivalentes) de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1.224 mmol (0,1 equivalentes) de $[(t\text{-Bu})_3\text{PH}]\text{BF}_4^-$ y 18.4 mmol (3 equivalentes) de $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$. La

mezcla se dejó reaccionar a reflujo con agitación constante protegida de la luz y en atmosfera inerte de Ar hasta el consumo de la difenilamina según CCD (12h). La mezcla de reacción se filtró y se conservó la fracción líquida. Después de evaporar el solvente a presión reducida, el crudo de reacción se purificó por CC usando CHCl_3 /hexano 1:1 como fase móvil. Sólido blanco (93%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.26 (t, J = 7.9 Hz, 6H), 7.11 (d, J = 8.0 Hz, 6H), 7.02 (t, J = 7.3 Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 148.01, 129.33, 124.31, 122.80. EIMS (70 eV) m/z (%) = 245 (100) $[\text{M}^+]$, 244 (44), 167 (19).

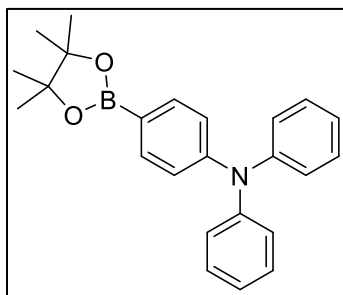
4-bromo-N,N-difenilalanilina (29).



A una solución de 20,40 mmol (1 equivalente) de trifenilamina **27** en 50 mL CHCl_3 se adicionaron pequeñas porciones cada 30 minutos de una cantidad equimolar de NBS durante 2 horas manteniendo una agitación constante. Posteriormente, la mezcla se mantuvo a temperatura ambiente con agitación constante protegida de la luz hasta el consumo de la trifenilamina según CCD (24h). Después de esto, la mezcla de reacción se lavó con H_2O (3x50 mL) y la fase orgánica se secó sobre MgSO_4 . Una vez evaporado el solvente a presión reducida, el crudo se purificó mediante recristalización en metanol frío. Sólido blanco (81%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.38 – 7.20 (m, 6H), 7.13 – 7.05 (m, 6H), 6.95 (dd, J = 8., 4 Hz, 2H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 145.90, 144.90, 136.10, 132.50, 129.60, 126.80, 125.70, 121.10. EIMS (70 eV) m/z (%) = 323, 325 (100:100) $[\text{M}^+]$.

N,N-difenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)anilina (**31**).

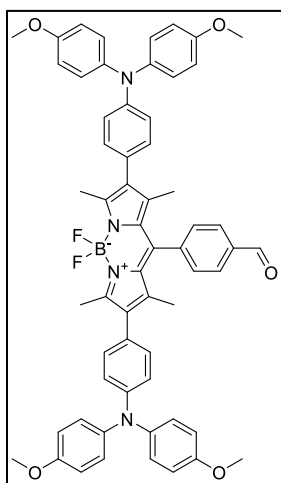


En un balón de dos bocas de 250 mL acoplado a un condensador se agregaron 4,63 mmol (1 equivalente) del precursor **29**, 5,79 mmol (1,25 equivalentes) de bispinacolato de diboro y 14,44 mmol (3,12 equivalentes) de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO-K}^+$ como base en 70 mL de 1,4-dioxano seco y el medio de reacción se degasificó por 15 minutos. Posteriormente, se añadieron 0,463 mmol (0.01 equivalentes) de $\text{Pd(dppf)CH}_2\text{Cl}_4$ como catalizador. La mezcla se dejó reaccionar a reflujo con agitación constante protegida de la luz y en atmosfera inerte de Ar hasta el consumo del precursor **29** según CCD (12h). La mezcla de reacción se filtró y se conservó la fracción líquida. Después de evaporar el solvente a presión reducida se hizo una extracción con acetato de etilo (3x25mL) y una solución saturada de NaCl (25mL), las fracciones orgánicas combinadas se secaron con MgSO_4 anhidro y el solvente se evaporó a presión reducida, el crudo de reacción se purificó mediante recristalización en metanol frío. Sólido blanco (91%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.67 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.28 - 7.24 (m, 4H), 7.17 – 6.97 (m, 8H), 1.34 (s, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 150.61, 147.42, 135.87, 129.31, 125.01, 124.19, 123.37, 121.82, 83.58, 24.89. EIMS (70 eV) m/z (%) = 371 (100) $[\text{M}^+]$.

2. SÍNTESIS DE LOS ADUCTOS DE SUZUKI BODIPY-BISTRIARILAMINA

4-(2,8-bis(4-(bis(4-metoxifenil)amino)fenil)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4 λ^4 ,5 λ^4 -dipirrólo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborin-10-il)benzaldehído (**301**)

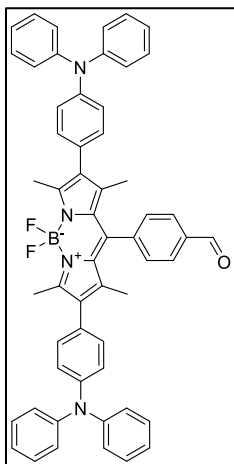


En un balón de dos bocas de 150 mL acoplado a un condensador se adicionaron 0,81 mmol (3 equivalentes) del derivado del éster borónico **32** y se disolvieron en 50 mL de THF. Seguidamente, se adicionaron 1,89 mmol (7 equivalentes) de K_2CO_3 y 0,01 mmol de TBAB previamente disueltos en 5 mL de H_2O , el sistema se degasificó burbujando Ar durante 15 min con agitación constante. Posteriormente, se adicionaron 0,027 (0,1 equivalentes) del catalizador $[\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]$ y nuevamente se burbujó Ar durante 5 minutos adicionales. Finalmente, se adicionaron 0,27 mmol (1 equivalente) del derivado de BODIPY dihalogenado **21** disuelto en 10 mL de THF gota a gota

utilizando un embudo de adición en el transcurso de 2 horas. El sistema se dejó reaccionar a 60°C con agitación constante en atmósfera de Ar protegido de la luz hasta el consumo del precursor **21** según CCD (7,5h). Después de esto, se evaporó el solvente a presión reducida y la mezcla resultante se extrajo con acetato de etilo (3x25mL) y una solución saturada de NaCl (25mL), las fracciones orgánicas combinadas se secaron con MgSO₄ anhidro y el solvente se evaporó nuevamente a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante CC utilizando CHCl₃/hexano 3:2 como fase móvil. Sólido morado (66%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10.11 (s, 1H), 8.03 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.08 (d, *J* = 8 Hz, 8H), 6.93 – 6.89 (m, 8H), 6.83 (d, *J* = 8 Hz, 8H), 3.79 (s, 12H), 2.56 (s, 6H), 1.29 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 191.70, 156.14, 155.30, 147.94, 142.24, 140.86, 138.39, 136.73, 134.20, 134.18, 130.76, 130.69, 130.50, 129.50, 126.96, 124.85, 119.74, 114.88, 55.62, 13.71, 13.17. MS (MALDI-TOF): calculado para C₆₀H₅₃BF₂N₄O₅: 958,41; encontrado: 958,4586 [M+].

4-(2,8-bis(4-(difenilamino)fenil)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4λ⁴,5λ⁴-dipirrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-il)benzaldehído (302)



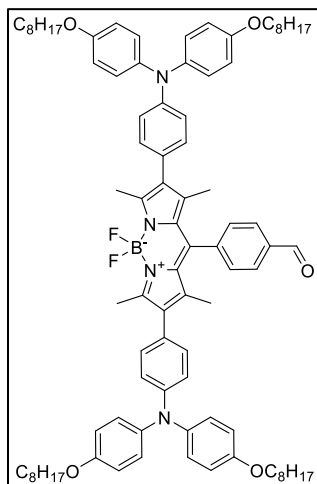
En un balón de dos bocas de 150 mL acoplado a un condensador se adicionaron 1,5 mmol (3 equivalentes) del derivado del éster borónico **31** y se disolvieron en 100 mL de THF. Seguidamente, se adicionaron 3,5 mmol (7 equivalentes) de K₂CO₃ y 0,01 mmol de TBAB previamente disueltos en 5 mL de H₂O, el sistema se degasificó burbujando Ar durante 15 min con agitación constante. Posteriormente, se adicionaron 0,05 mmol (0,1 equivalentes) del catalizador [Pd(P(C₆H₅)₃)₄] y nuevamente se burbujeó Ar durante 5 minutos adicionales. Finalmente, se adicionaron 0,50 mmol (1 equivalente) del derivado de BODIPY dihalogenado **21** disuelto en 10 mL de THF gota a gota utilizando un embudo de adición en el transcurso de 2 horas. El sistema se

dejó reaccionar a 60°C con agitación constante en atmósfera de Ar protegido de la luz hasta el consumo del precursor **21** según CCD (7h). Después de esto, se evaporó el solvente a presión reducida y la mezcla resultante se extrajo con acetato de etilo (3x25mL) y una solución saturada de NaCl (25mL), las fracciones orgánicas combinadas se secaron con MgSO₄ anhidro y el solvente se evaporó nuevamente a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante CC utilizando CHCl₃/hexano 3:2 como fase móvil. Sólido morado (30%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10.16 (s, 1H), 8.09 (dd, *J* = 8.1, 4.6 Hz, 2H), 7.68 – 7.54 (m, 2H), 7.28 - 7.21 (m, 8H), 7.17 - 7.00 (m, 18H), 2.63 (s, 6H), 1.37 (s, 6H). ¹³C NMR

(101 MHz, CDCl₃) δ 191.67, 147.69, 147.59, 147.01, 130.90, 130.77, 130.59, 130.53, 129.46, 129.42, 129.29, 129.16, 126.99, 124.85, 124.73, 123.37, 123.22, 123.01, 13.70, 13.19. MS (MALDI-TOF): calculado para C₅₆H₄₅BF₂N₄O 838,37; encontrado: 838,4258 [M⁺].

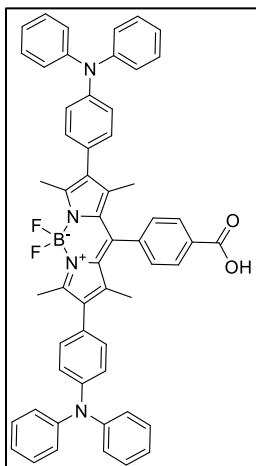
4-(2,8-bis(4-(bis(4-(octiloxi)fenil)amino)fenil)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4l4,5l4-dipirrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-il)benzaldehido (303)



En un balón de dos bocas de 150 mL acoplado a un condensador se adicionaron 0,50 mmol (3 equivalentes) del derivado del éster borónico **33** y se disolvieron en 50 mL de THF. Seguidamente, se adicionaron 1,19 mmol (7 equivalentes) de K₂CO₃ y mmol de 0,01 mmol de SDS previamente disueltos en 5 mL de H₂O, el sistema se degasificó burbujeando Ar durante 15 min con agitación constante. Posteriormente, se adicionaron 0,017 (0,1 equivalentes) del catalizador [Pd(P(C₆H₅)₃)₄] y nuevamente se burbujeó Ar durante 5 minutos adicionales. Finalmente, se adicionaron 0,17 mmol (1 equivalente) del derivado de BODIPY dihalogenado **21** disuelto en 10 mL de THF gota a gota utilizando un embudo de adición en el transcurso de 2 horas. El sistema se dejó reaccionar a 60°C con agitación constante en atmósfera de Ar protegido de la luz hasta el consumo del precursor **21** según CCD (8h). Después de esto, se evaporó el solvente a presión reducida y la mezcla resultante se extrajo con acetato de etilo (3x25mL) y una solución saturada de NaCl (25mL), las fracciones orgánicas combinadas se secaron con MgSO₄ anhidro y el solvente se evaporó nuevamente a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante CC utilizando CHCl₃/hexano 2:3 como fase móvil. Sólido morado (40%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10.11 (s, 1H), 8.03 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.05 (td, *J* = 6.3, 2.3 Hz, 8H), 6.96 – 6.76 (m, 16H), 3.92 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H), 2.56 (s, 6H), 1.77 (p, *J* = 6.6 Hz, 9H), 1.51 – 1.20 (m, 45H), 0.95 – 0.82 (m, 12H). MS (MALDI-TOF): calculado para C₈₈H₁₀₉BF₂N₄O₅: 1350,85; encontrado: 1350,9046 [M⁺].

Ácido 4-(2,8-bis(4-(difenilamino)fenil)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4l4,5l4-dipirrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-il)benzoico (BDP4)

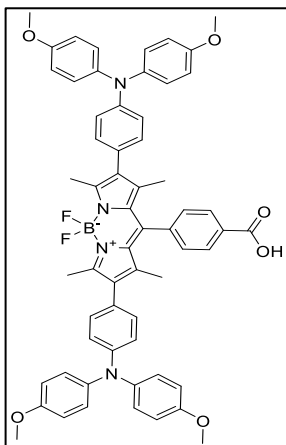


En un balón de dos bocas de 150 mL acoplado a un condensador se adicionaron 0,48 mmol (3 equivalentes) del derivado del éster borónico **31** y se disolvieron en 50 mL de THF. Seguidamente, se adicionaron 1,76 mmol (11 equivalentes) de K₂CO₃ y mmol de 0,01 mmol de TBAB previamente disueltos en 5 mL de H₂O, el sistema se degasificó burbujando Ar durante 15 min con agitación constante. Posteriormente, se adicionaron 0,016 (0,1 equivalentes) del catalizador [Pd(P(C₆H₅)₃)₄] y nuevamente se burbujó Ar durante 5 minutos adicionales. Finalmente, se adicionaron 0,16 mmol (1 equivalente) del derivado de BODIPY dihalogenado **23** disuelto en 10 mL de THF gota a gota utilizando un embudo de adición en el transcurso de 2 horas. El sistema se

dejó reaccionar a 60°C con agitación constante en atmósfera de Ar protegido de la luz hasta el consumo del precursor **23** según CCD (24h). Después de esto, se evaporó el solvente a presión reducida y la mezcla resultante se acidificó con una solución diluida de HCl hasta pH=1 para posteriormente extraer con acetato de etilo (3x25mL) y una solución saturada de NaCl (25mL), las fracciones orgánicas combinadas se secaron con MgSO₄ anhidro y el solvente se evaporó nuevamente a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante CC utilizando CHCl₃/CH₃OH como fase móvil en gradientes de concentración 50:1, 30:1 y 10:1 de manera gradual. Sólido vinotinto (44%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.26 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.29 - 7.22 (m, 8H), 7.15 – 6.96 (m, 20H), 2.58 (s, 6H), 1.33 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.88, 155.38, 155.18, 147.76, 147.02, 141.47, 140.05, 138.71, 133.92, 131.15 130.95, 129.93, 129.45, 128.94, 127.13, 124.76, 123.23, 123.06, 13.72, 13.22. MS (MALDI-TOF) calculado para C₅₆H₄₅BF₂N₄O₂: 854,36; encontrado: 854,3507 [M⁺].

Ácido 4-(2,8-bis(4-(bis(4-metoxifenil)amino)fenil)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4l4,5l4-dipirrólo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-il)benzoico (BDP5)

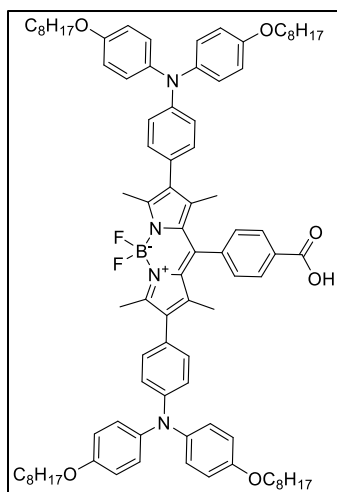


En un balón de dos bocas de 150 mL acoplado a un condensador se adicionaron 0,84 mmol (3 equivalentes) del derivado del éster borónico **32** y se disolvieron en 100 mL de THF. Seguidamente, se adicionaron 2,88 mmol (12 equivalentes) de K₂CO₃ y 0,01 mmol de TBAB previamente disueltos en 5 mL de H₂O, el sistema se degasificó burbujeando Ar durante 15 min con agitación constante. Posteriormente, se adicionaron 0,024 (0,1 equivalentes) del catalizador [Pd(P(C₆H₅)₃)₄] y nuevamente se burbujeó Ar durante 5 minutos adicionales. Finalmente, se adicionaron 0,24 mmol (1 equivalente) del derivado de BODIPY

dihalogenado **23** disuelto en 10 mL de THF gota a gota utilizando un embudo de adición en el transcurso de 2 horas. El sistema se dejó reaccionar a 80°C con agitación constante en atmósfera de Ar protegido de la luz hasta el consumo del precursor **23** según CCD (24h). Después de esto, se evaporó el solvente a presión reducida y la mezcla resultante se acidificó con una solución diluida de HCl hasta pH=1 para posteriormente extraer con acetato de etilo (3x25mL) y una solución saturada de NaCl (25mL), las fracciones orgánicas combinadas se secaron con MgSO₄ anhidro y el solvente se evaporó nuevamente a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante CC utilizando CHCl₃/CH₃OH como fase móvil en gradientes de concentración 50:1, 30:1 y 10:1 de manera gradual. Sólido Vinotinto (43%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.26 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.52 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.08 (d, J = 9.0 Hz, 8H), 6.95 - 6,90 (m, 8H), 6.84 (d, J = 8.8 Hz, 8H), 3.79 (s, 12H), 2.57 (s, 6H), 1.32 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 179.28, 156.07, 155.30, 147.94, 142.24, 140.86, 139.66, 139.45, 138.39, 136.73, 134.13, 130.76, 130.69, 130.50, 129.50, 127.32, 126.96, 115.02, 55.22, 24.93, 23.17. MS (MALDI-TOF) calculado para C₆₀H₅₃BF₂N₄O₆: 974,40 encontrado: 974,40.

Ácido 4-(2,8-bis(4-(bis(4-(octiloxi)fenil)amino)fenil)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4l4,5l4-dipirrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-il)benzoico (BDP6)



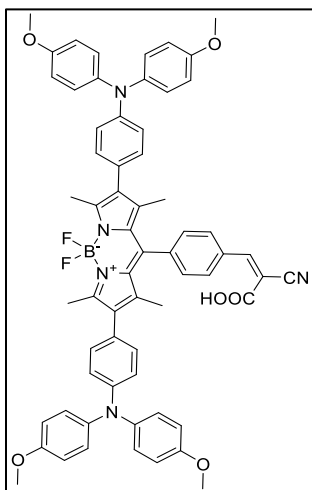
En un balón de dos bocas de 150 mL acoplado a un condensador se adicionaron 0,84 mmol (3 equivalentes) del derivado del éster borónico **33** y se disolvieron en 100 mL de THF. Seguidamente, se adicionaron 3,6 mmol (15 equivalentes) de K_2CO_3 y 0,01 mmol de TBAB previamente disueltos en 5 mL de H_2O , el sistema se degasificó burbujeando Ar durante 15 min con agitación constante. Posteriormente, se adicionaron 0,024 (0,1 equivalentes) del catalizador $[Pd(P(C_6H_5)_3)_4]$ y nuevamente se burbujeó Ar durante 5 minutos adicionales. Finalmente, se adicionaron 0,24 mmol (1 equivalente) del derivado de BODIPY dihalogenado **23**

disuelto en 10 mL de THF gota a gota utilizando un embudo de adición en el transcurso de 2 horas. El sistema se dejó reaccionar a $80^\circ C$ con agitación constante en atmósfera de Ar protegido de la luz hasta el consumo del precursor **23** según CCD (24h). Después de esto, se evaporó el solvente a presión reducida y la mezcla resultante se acidificó con una solución diluida de HCl hasta pH=1 para posteriormente extraer con acetato de etilo (3x25mL) y una solución saturada de NaCl (25mL), las fracciones orgánicas combinadas se secaron con $MgSO_4$ anhidro y el solvente se evaporó nuevamente a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante CC utilizando $CHCl_3/CH_3OH$ como fase móvil en gradientes de concentración 60:1 y 30:1 de manera gradual. Sólido Vinotinto (30%).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.26 (d, 2H), 7.52 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.10 – 7.00 (m, 8H), 6.95 – 6.89 (m, 8H), 6.82 (dt, J = 10.1, 3.5 Hz, 8H), 3.93 (t, J = 5.6 Hz, 8H), 2.56 (s, 6H), 1.77 (p, J = 6.6 Hz, 7H), 1.44 (q, J = 6.9 Hz, 7H), 1.41 – 1.21 (m, 40H), 0.89 (t, J = 6.9 Hz, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 180.90, 155.29, 154.31, 139.73, 138.45, 134.13, 131.12, 130.86, 130.66, 129.87, 128.95, 127.10, 127.00, 124.81, 121.65, 120.33, 119.92, 119.65, 119.60, 115.44, 68.42, 31.93, 31.96, 29.51, 29.39, 26.23, 22.80, 14.23, 13.61, 13.18. MS (MALDI-TOF) calculado para $C_{88}H_{109}BF_2N_4O_6$: 1366,84 encontrado: 1366,7642.

3. Síntesis de los aductos de Knoevenagel entre los aldehídos 301- 303 y distintos grupos de anclaje

Ácido (Z)-3-(4-(2,8-bis(4-(bis(4-metoxifenil)amino)fenil)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4l4,5l4-dipirrólo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-il)fenil)-2-cianoacrilico. (BDP1)

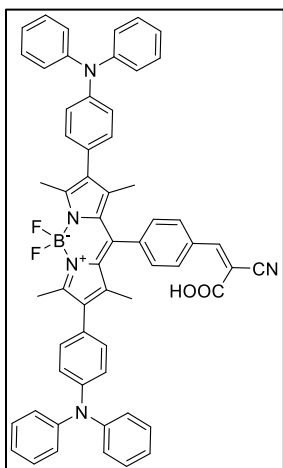


En un balón de dos bocas de 25 mL adaptado a un condensador con trampa de CaCl_2 se adicionaron 0,08 mmol (1 equivalente) del aldehído **301**, 0,32 mmol (4 equivalentes) de ácido cianoacético y 15 mL de acetonitrilo, después de esto se adicionaron 50 μL de piperidina, la mezcla se dejó reaccionar a reflujo con agitación constante protegido de la luz hasta el consumo del precursor **301** según CCD (24h). El solvente se evaporó a presión reducida y el crudo de reacción se extrajo con CHCl_3 y una solución al 1% de HCl (3x20 mL), las fracciones orgánicas combinadas se secaron bajo MgSO_4 , después de esto, el solvente se evaporó a presión reducida y el producto se

purificó por CC usando una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 30:1 como fase móvil. Sólido morado (37%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.35 (s, 0H), 8.14 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.07 (d, J = 8.2 Hz, 8H), 6.91 (s, 8H), 6.83 (d, J = 8.4 Hz, 8H), 3.78 (s, 12H), 2.56 (s, 6H), 1.33 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 173.71, 156.10, 155.34, 154.42, 153.30, 150.19, 149.80, 147.95, 146.40, 142.46, 140.86, 139.31, 138.36, 137.11, 135.81, 134.12, 132.09, 130.80, 130.72, 129.74, 126.94, 124.85, 119.78, 114.88, 55.61, 29.84, 29.52. MS (MALDI-TOF) calculado para $\text{C}_{63}\text{H}_{54}\text{BF}_2\text{N}_5\text{O}_6$: 1025,41 encontrado: 1025,5675.

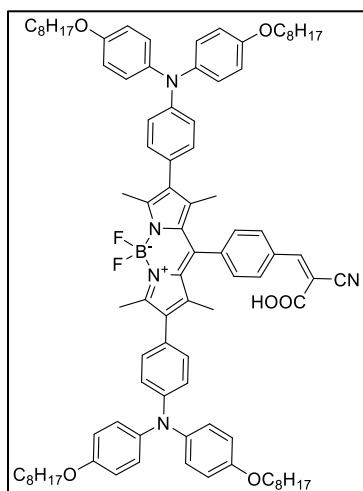
Ácido (Z)-3-(4-(2,8-bis(4-(difenilamino)fenil)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4l4,5l4-dipirrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-il)fenil)-2-cianoacrilico. (BDP2)



En un balón de dos bocas de 25 mL adaptado a un condensador con trampa de CaCl_2 se adicionaron 0,068 mmol (1 equivalente) del aldehído **302**, 0,272 mmol (4 equivalentes) de ácido cianoacético y 15 mL de acetonitrilo, después de esto se adicionaron 50 μL de piperidina, la mezcla se dejó reaccionar a reflujo con agitación constante protegido de la luz hasta el consumo del precursor **302** según CCD (48h). El solvente se evaporó a presión reducida y el crudo de reacción se extrajo con CHCl_3 y una solución al 1% de HCl (3x20 mL), las fracciones orgánicas combinadas se secaron bajo MgSO_4 , después de esto, el solvente se evaporó a presión reducida y el producto se purificó por CC usando una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 30:1 como fase móvil. Sólido morado (20%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.32 (s, 1H), 8.08 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.48 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.21 (t, J = 7.7 Hz, 8H), 7.12 – 6.91 (m, 20H), 2.55 (s, 6H), 1.31 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 163.11, 157.37, 150.65, 148.45, 147.16, 139.82, 135.75, 134.14, 131.29, 131.02, 130.87, 129.93, 129.47, 128.26, 127.86, 126.73, 124.59, 122.25, 121.86, 120.90, 118.04, 116.01, 104.83, 13.61, 12.91. MS (MALDI-TOF) calculado para $\text{C}_{59}\text{H}_{46}\text{BF}_2\text{N}_5\text{O}_2$: 905,37 encontrado: 905,5453.

Ácido (Z)-3-(4-(2,8-bis(4-(bis(4-(octiloxi)fenil)amino)fenil)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4l4,5l4-dipirrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-il)fenil)-2-cianoacrilico. (BDP3)

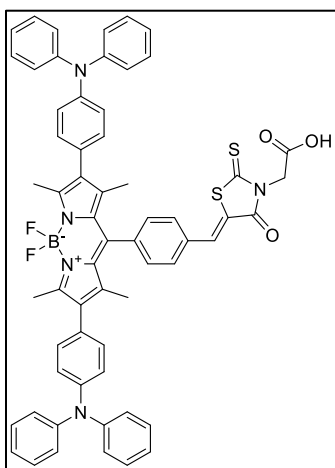


En un balón de dos bocas de 25 mL adaptado a un condensador con trampa de CaCl_2 se adicionaron 0,049 mmol (1 equivalente) del aldehído **303**, 0,20 mmol (4 equivalentes) de ácido cianoacético y 15 mL de cloroformo, después de esto se adicionaron 50 μL de piperidina, la mezcla se dejó reaccionar a reflujo con agitación constante protegido de la luz hasta el consumo del precursor **303** según CCD (48h). El solvente se evaporó a presión reducida y el crudo de reacción se extrajo con CHCl_3 y una solución al 1% de HCl (3x20 mL), las fracciones orgánicas combinadas se secaron bajo MgSO_4 , después de esto, el solvente se evaporó a

presión reducida y el producto se purificó por CC usando una mezcla $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 30:1 como fase móvil. Sólido morado (54%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.33 (s, 1H), 8.12 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.04 (d, $J = 8.8$ Hz, 8H), 6.91 – 6.88 (m, 8H), 6.80 (d, $J = 9.0$ Hz, 8H), 3.91 (t, $J = 6.5$ Hz, 8H), 2.55 (s, 6H), 1.76 (p, 8H), 1.50 – 1.40 (m, 8H), 1.42 – 1.21 (m, 38H), 0.92 – 0.84 (m, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 165.07, 160.17, 155.74, 155.39, 148.00, 140.66, 139.51, 136.54, 135.03, 134.16, 133.47, 131.77, 130.69, 129.73, 127.97, 127.30, 126.98, 124.69, 119.60, 119.45, 117.51, 116.79, 115.45, 68.42, 31.96, 31.88, 29.50, 29.39, 26.31, 26.22, 22.80, 14.24, 14.05. MS (MALDI-TOF) calculado para $\text{C}_{91}\text{H}_{110}\text{BF}_2\text{N}_5\text{O}_6$: 1417,85 encontrado: 1417,9443.

Ácido (Z)-2-(5-(4-(2,8-bis(4-(difenilamino)fenil)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4l4,5l4-dipirrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-il)benziliden)-4-oxo-2-tioxotiazolidin-3-il)acético. (BDP7)

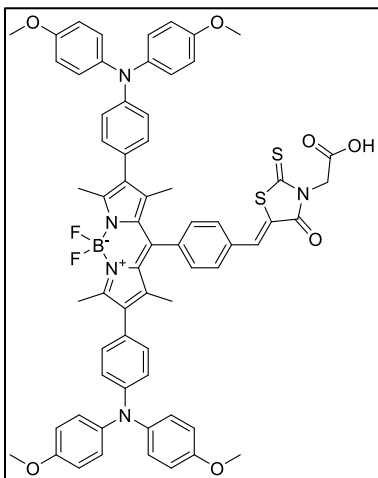


En un balón de dos bocas de 25 mL adaptado a un condensador con trampa de CaCl_2 se adicionaron 0,05 mmol (1 equivalente) del aldehído **302**, 0,20 mmol (4 equivalentes) de ácido 3-rodaninacético y 15 mL de cloroformo, después de esto se adicionaron 50 μL de piperidina, la mezcla se dejó reaccionar a reflujo con agitación contante protegido de la luz hasta el consumo del precursor **302** según CCD (12h). El solvente se evaporó a presión reducida y el crudo de reacción se extrajo con CHCl_3 y una solución al 1% de HCl (3x20 mL), las fracciones orgánicas combinadas se secaron bajo MgSO_4 , después de esto, el solvente se evaporó a presión

reducida y el producto se purificó por CC usando una mezcla $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 30:1 como fase móvil. Sólido morado (40%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.86 (s, 1H), 7.67 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.30 – 7.22 (m, 8H), 7.15 – 6.96 (m, 20H), 4.94 (s, 2H), 2.59 (s, 6H), 1.35 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 192.23, 169.82, 166.96, 155.10, 147.60, 146.89, 139.68, 138.49, 138.38, 133.88, 133.83, 132.84, 131.26, 130.90, 130.82, 129.59, 129.33, 126.95, 124.62, 123.94, 123.11, 122.94, 44.40, 13.62, 13.19. MS (MALDI-TOF) calculado para $\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{BF}_2\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_2$: 1011,33 encontrado: 1011,32.

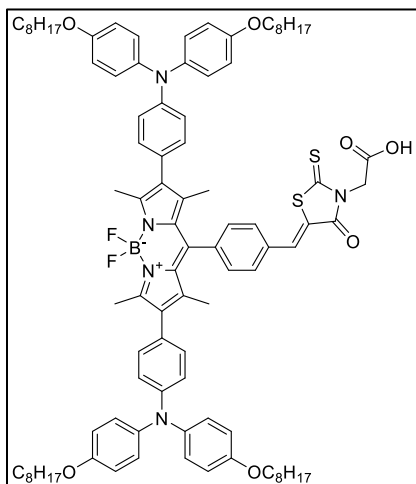
Ácido (Z)-2-(5-(4-(2,8-bis(4-(bis(4-metoxifenil)amino)fenil)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4l4,5l4-dipirrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-yl)benziliden)-4-oxo-2-tioxotiazolidin-3-yl)acético. (BDP8)



En un balón de dos bocas de 25 mL adaptado a un condensador con trampa de CaCl_2 se adicionaron 0,066 mmol (1 equivalente) del aldehído **301**, 0,264 mmol (4 equivalentes) de ácido 3-rodaninacético y 15 mL de cloroformo, después de esto se adicionaron 50 μL de piperidina, la mezcla se dejó reaccionar a reflujo con agitación contante protegido de la luz hasta el consumo del precursor **301** según CCD (12h). El solvente se evaporó a presión reducida y el crudo de reacción se extrajo con CHCl_3 y una solución al 1% de HCl (3x20 mL), las fracciones orgánicas combinadas se secaron bajo MgSO_4 , después de esto, el solvente se evaporó a presión reducida y el producto se purificó por CC usando una mezcla $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 15:1 como fase móvil. Sólido morado (56%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.84 (s, 1H), 7.65 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.07 (d, J = 9.0 Hz, 8H), 6.96 – 6.78 (m, 16H), 4.93 (s, 2H), 3.79 (s, 12H), 2.56 (s, 6H), 1.33 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 192.44, 167.21, 156.10, 155.22, 147.89, 140.87, 139.55, 138.54, 138.39, 134.07, 133.94, 132.89, 131.35, 130.96, 130.70, 129.73, 126.91, 126.66, 124.91, 124.07, 119.80, 114.88, 55.61, 13.70, 13.26. MS (MALDI-TOF) calculado para $\text{C}_{65}\text{H}_{56}\text{BF}_2\text{N}_5\text{O}_7\text{S}_2$: 1131,37 encontrado: 1131,37.

Ácido (Z)-2-(5-(4-(2,8-bis(4-(bis(4-(octiloxi)fenil)amino)fenil)-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4l4,5l4-dipirrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-il)benziliden)-4-oxo-2-tioxotiazolidin-3-il)acético. (BDP9)



En un balón de dos bocas de 25 mL adaptado a un condensador con trampa de CaCl_2 se adicionaron 0,021 mmol (1 equivalente) del aldehído **303**, 0,084 mmol (4 equivalentes) de ácido 3-rodaninacético y 15 mL de cloroformo, después de esto se adicionaron 50 μL de piperidina, la mezcla se dejó reaccionar a reflujo con agitación contante protegido de la luz hasta el consumo del precursor según CCD (12h). El solvente se evaporó a presión reducida y el crudo de reacción se extrajo con CHCl_3 y una solución al 1% de HCl (3x20 mL), las fracciones orgánicas combinadas se secaron bajo MgSO_4 , después de esto, el solvente se

evaporó a presión reducida y el producto se purificó por CC usando una mezcla $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 30:1 como fase móvil. Sólido morado (40%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.84 (s, 1H), 7.65 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.14 – 6.99 (m, 8H), 6.97 – 6.76 (m, 16H), 4.93 (s, 2H), 3.92 (s, 8H), 2.56 (s, 6H), 1.76 (p, $J = 6.5$ Hz, 8H), 1.45 (p, $J = 6.9$ Hz, 8H), 1.43 – 1.21 (m, 38H), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.50, 167.09, 163.63, 160.68, 155.74, 155.27, 140.67, 140.10, 139.51, 138.68, 138.62, 138.38, 134.14, 133.92, 132.99, 131.34, 130.97, 130.67, 129.76, 126.98, 123.99, 119.65, 115.44, 68.43, 44.52, 31.96, 29.84, 29.50, 29.38, 26.22, 22.80, 14.24, 13.70, 13.25. MS (MALDI-TOF) calculado para: $\text{C}_{93}\text{H}_{112}\text{BF}_2\text{N}_5\text{O}_7\text{S}_2$: 1523,81 encontrado: 1523,77.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) Sarker, S.; Seo, H. W.; Jin, Y.-K.; Aziz, Md. A.; Kim, D. M. Transparent Conducting Oxides and Their Performance as Substrates for Counter Electrodes of Dye-Sensitized Solar Cells. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2019**, *93*, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.12.023>.
- (2) Mansa, R. F.; Yugis, A. R. A.; Liow, K. S.; Chai, S. T. L.; Ung, M. C.; Dayou, J.; Sipaut, C. S. A Brief Review on Photoanode, Electrolyte, and Photocathode Materials for Dye-Sensitized Solar Cell Based on Natural Dye Photosensitizers. In *Developments in Sustainable Chemical and Bioprocess Technology*; Pogaku, R., Bono, A., Chu, C., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2013; pp 313–319. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-6208-8_37.
- (3) Sharma, K.; Sharma, V.; Sharma, S. S. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Research Letters* **2018**, *13*. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2760-6>.
- (4) Cavallo, C.; Di Pascasio, F.; Latini, A.; Bonomo, M.; Dini, D. Nanostructured Semiconductor Materials for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Nanomaterials* **2017**, *2017*. <https://doi.org/10.1155/2017/5323164>.
- (5) Sun, Z.; Liang, M.; Chen, J. Kinetics of Iodine-Free Redox Shuttles in Dye-Sensitized Solar Cells: Interfacial Recombination and Dye Regeneration. *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48* (6), 1541–1550. <https://doi.org/10.1021/ar500337g>.
- (6) Arkan, F.; Izadyar, M. Recent Theoretical Progress in the Organic/Metal-Organic Sensitizers as the Free Dyes, Dye/TiO₂ and Dye/Electrolyte Systems; Structural Modifications and Solvent Effects on Their Performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *94* (October 2017), 609–655. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.054>.
- (7) Gong, J.; Liang, J.; Sumathy, K. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Fundamental Concepts and Novel Materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16* (8), 5848–5860. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.044>.
- (8) Mehmood, U.; Rahman, S.; Harrabi, K.; Hussein, I. A.; Reddy, B. V. S. Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells. **2014**, *2014*.
- (9) Zidan, Mahmoud N.; Ismail, Tawfik; Fahim, Irene S. Organic Solar Cells Parameters Extractions and Characterization Techniques. *Polymers* **2021**, *13*, 3224.
- (10) O'Regan, B. & Grätzel, Michael. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- (11) Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Büuerle, P. Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules. *Angewandte Chemie - International Edition* **2009**, *48* (14), 2474–2499. <https://doi.org/10.1002/anie.200804709>.
- (12) Alfred Treibs, F.-H. K. Difluoroboryl-Komplexe von Di- Und Tripyrrylmethenen. *Liebigs Ann. Chem* **1968**, No. 718, 208–223. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.15082>.
- (13) Ulrich, G.; Zissel, R.; Harriman, A. The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed. *Angewandte Chemie - International Edition* **2008**, *47* (7), 1184–1201. <https://doi.org/10.1002/anie.200702070>.
- (14) Mao, M.; Zhang, X. L.; Fang, X. Q.; Wu, G. H.; Dai, S. Y.; Song, Q. H.; Zhang, X. X. Highly Efficient Light-Harvesting Boradiazaindacene Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells Featuring Phenothiazine Donor Antenna. *Journal of Power Sources* **2014**, *268*, 965–976. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.079>.
- (15) Mao, M.; Wang, J. B.; Xiao, Z. F.; Dai, S. Y.; Song, Q. H. New 2,6-Modified BODIPY Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dyes and Pigments* **2012**, *94* (2), 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.01.011>.

- (16) Mao, M.; Zhang, X. L.; Fang, X. Q.; Wu, G. H.; Ding, Y.; Liu, X. L.; Dai, S. Y.; Song, Q. H. 2,6-Conjugated Bodipy Sensitizers for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *Organic Electronics: physics, materials, applications* **2014**, *15* (9), 2079–2090. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.05.024>.
- (17) Mao, M.; Zhang, X.; Cao, L.; Tong, Y.; Wu, G. Design of Bodipy Based Organic Dyes for High-Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Employing Double Electron Acceptors. *Dyes and Pigments* **2015**, *117*, 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.02.001>.
- (18) Loudet, A.; Burgess, K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *American Chemical Society* **2007**, *107* (11), 4891–4932. <https://doi.org/doi:10.1021/cr078381n>.
- (19) Wu, W.; Hua, J. Structure-Property Relationship of Different Electron Donors: New Organic Sensitizers Based on Bithiazole Moiety for High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Advances* **2013**, *3* (36), 15900–15908. <https://doi.org/10.1039/c3ra00181d>.
- (20) Narayanaswamy, K.; Swetha, T.; Kapil, G.; Pandey, S. S.; Hayase, S.; Singh, S. P. Simple Metal-Free Dyes Derived from Triphenylamine for DSSC: A Comparative Study of Two Different Anchoring Group. *Electrochimica Acta* **2015**, *169*, 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.071>.
- (21) Hwang, S.; Lee, J. H.; Park, C.; Lee, H.; Kim, C.; Park, C.; Lee, M. H.; Lee, W.; Park, J.; Kim, K.; Park, N. G.; Kim, C. A Highly Efficient Organic Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Communications* **2007**, No. 46, 4887–4889. <https://doi.org/10.1039/b709859f>.
- (22) Pati, P. B.; Yang, W.; Zade, S. S. New Dyes for DSSC Containing Triphenylamine Based Extended Donor: Synthesis, Photophysical Properties and Device Performance. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2017**, *178*, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.048>.
- (23) Sun, H.; Li, P.; Liu, D.; Wang, T.; Li, W.; Hu, W.; Wang, L.; Zhou, X. Tuning Photophysical Properties via Alkoxy Groups in Charge-Separated Triphenylamine Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2019**, *368* (August 2018), 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.09.033>.
- (24) Singh, S. P.; Gayathri, T. Evolution of BODIPY Dyes as Potential Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *European Journal of Organic Chemistry* **2014**, *2014* (22), 4689–4707. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201400093>.
- (25) Dai, S.-Y.; Zhang, X.-L.; Song, Q.-H.; Mao, M.; Li, Q.-S.; Dai, C.-G.; Ding, Y.; Wu, G.-H. Effects of Donors of Bodipy Dyes on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Dyes and Pigments* **2017**, *141*, 148–160. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.02.017>.
- (26) Erten-Ela, S.; Yilmaz, M. D.; Icli, B.; Dede, Y.; Icli, S.; Akkaya, E. U. A Panchromatic Boradiazaindacene (BODIPY) Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells. *Org. Lett.* **2008**, *10* (15), 3299–3302. <https://doi.org/10.1021/ol8010612>.
- (27) Safacan, K.; Kolen, Y. C.; Sule, Erten-Ela; Yigit, Altay; Johannes, Brendel; Mukundan, Thelakkat; Engin U. Akkaya. Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Red and Near-IR Absorbing Bodipy Sensitizers. *ORGANIC LETTERS* **12** (17), 3812–3815. <https://doi.org/10.1021/ol1014762>.
- (28) Kolen, S.; Bozdemir, O. A.; Cakmak, Y.; Barin, G.; Erten-Ela, S.; Marszalek, M.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Akkaya, E. U. Optimization of Distyryl-Bodipy Chromophores for Efficient Panchromatic Sensitization in Dye Sensitized Solar Cells. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (5), 949. <https://doi.org/10.1039/c0sc00649a>.
- (29) Ortiz, A. Triarylamine-BODIPY Derivatives: A Promising Building Block as Hole Transporting Materials for Efficient Perovskite Solar Cells. *Dyes and Pigments* **2019**, *171*, 107690. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107690>.

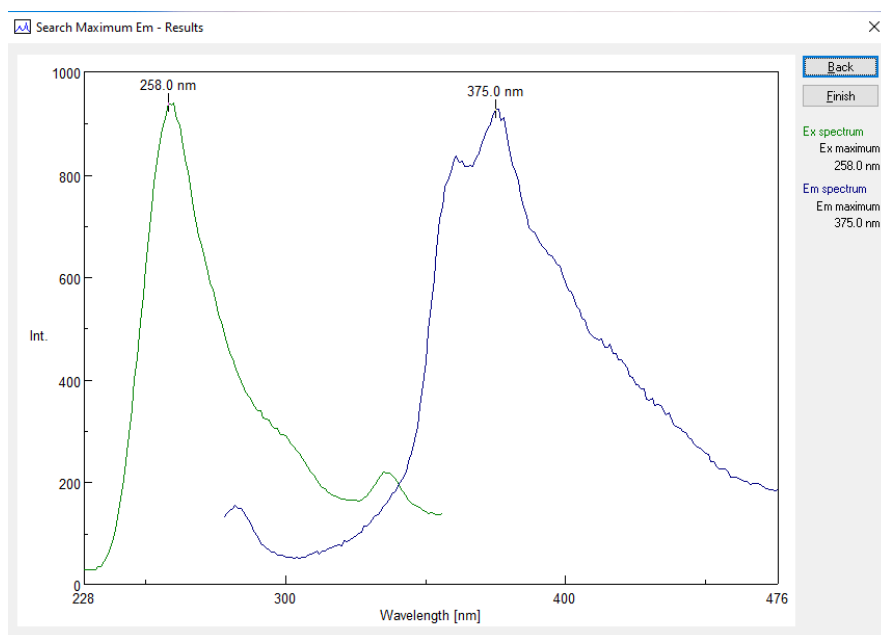
- (30) Rocha-Ortiz, J. S.; Insuasty, A.; Insuasty, B.; Ortiz, A. Evaluating the Intramolecular Charge Transfer in Novel Meso-Alkoxyphenyl and β -Ethynylphenolic BODIPY Derivatives. *Journal of Molecular Structure* **2020**, *1206*, 127774. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127774>.
- (31) Madrid-Úsuga, D.; Mora-León, A. G.; Cabrera-Espinoza, A. M.; Insuasty, B.; Ortiz, A. Theoretical Characterization of Photoactive Molecular Systems Based on BODIPY-Derivatives for the Design of Organic Solar Cells. *Computational and Theoretical Chemistry* **2021**, *1197*, 113165. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113165>.
- (32) Gong, J.; Sumathy, K.; Qiao, Q.; Zhou, Z. Crossmark. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *68* (July 2016), 234–246. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>.
- (33) Kim, M.-J.; Park, J.-W.; Hong, J.-T.; Kim, Y.-C.; Kim, H.-J.; Choi, J.-Y.; Seo, H.-W. A Study of the Photo-Electric Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Under Lower Light Intensity. *Journal of Electrical Engineering and Technology* **2010**, *2* (4), 513–517. <https://doi.org/10.5370/jeeet.2007.2.4.513>.
- (34) Wang, J.; Liu, K.; Ma, L.; Zhan, X. Triarylamine: Versatile Platform for Organic, Dye-Sensitized, and Perovskite Solar Cells. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (23), 14675–14725. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00432>.
- (35) Loudet, A.; Burgess, K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (11), 4891–4932. <https://doi.org/10.1021/cr078381n>.
- (36) Rezaei, F.; Mohajeri, A. Molecular Designing of Triphenylamine-Based Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *Solar Energy* **2021**, *221*, 536–544. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.04.055>.
- (37) Loim, N. M.; Kelbysheva, E. S. Synthesis of Dendrimers with Terminal Formyl Groups.
- (38) Kálai, T.; Hideg, K. Synthesis of New, BODIPY-Based Sensors and Labels. *Tetrahedron* **2006**, *62* (44), 10352–10360. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.08.079>.
- (39) Luzzio, F. A.; Fitch, R. W.; Moore, W. J.; Mudd, K. J. A Facile Oxidation of Alcohols Using Pyridinium Chlorochromate/Silica Gel. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76* (7), 974. <https://doi.org/10.1021/ed076p974>.
- (40) Cabrera-Espinoza, A.; Insuasty, B.; Ortiz, A. Novel BODIPY-C60 Derivatives with Tuned Photophysical and Electron-Acceptor Properties: Isoxazolino[60]Fullerene and Pyrrolidino[60]Fullerene. *Journal of Luminescence* **2018**, *194*, 729–738. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.043>.
- (41) Cabrera-Espinoza, A.; Insuasty, B.; Ortiz, A. Synthesis, the Electronic Properties and Efficient Photoinduced Electron Transfer of New Pyrrolidine[60]Fullerene- and Isoxazoline[60]Fullerene-BODIPY Dyads: Nitrile Oxide Cycloaddition under Mild Conditions Using PIFA. *New J. Chem.* **2017**, *41* (17), 9061–9069. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02057K>.
- (42) Könnig, D.; Olbrisch, T.; Sypaseuth, F. D.; Tzschucke, C. C.; Christmann, M. Oxidation of Allylic and Benzylic Alcohols to Aldehydes and Carboxylic Acids. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (39), 5014–5016. <https://doi.org/10.1039/C4CC01305K>.
- (43) Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C. Selection of Boron Reagents for Suzuki–Miyaura Coupling. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (1), 412–443. <https://doi.org/10.1039/C3CS60197H>.
- (44) Prieto, M.; Zurita, E.; Rosa, E.; Muñoz, L.; Lloyd-Williams, P.; Giral, E. Arylboronic Acids and Arylpinacolboronate Esters in Suzuki Coupling Reactions Involving Indoles. Partner Role Swapping and Heterocycle Protection. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (20), 6812–6820. <https://doi.org/10.1021/jo0491612>.
- (45) Ruiz-Castillo, P.; Buchwald, S. L. Applications of Palladium-Catalyzed C–N Cross-Coupling Reactions. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (19), 12564–12649. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00512>.

- (46) Boontiem, P.; Kiatisevi, S. Facile and Economical Miyaura Borylation and One-Pot Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction. *Inorganica Chimica Acta* **2020**, *506*, 119538. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119538>.
- (47) Rocha-Ortiz, J. S.; Insuasty, A.; Madrid-Usuga, D.; Mora-León, A. G.; Ortiz, A. Optical and Electrochemical Effects of Triarylamine Inclusion to Alkoxy BODIPY-Based Derivatives. *New J. Chem.* **2021**, *45* (38), 18114–18123. <https://doi.org/10.1039/D1NJ02610K>.
- (48) Lima, C. F. R. A. C.; Rodrigues, A. S. M. C.; Silva, V. L. M.; Silva, A. M. S.; Santos, L. M. N. B. F. Role of the Base and Control of Selectivity in the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction. *ChemCatChem* **2014**, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/cctc.201301080>.
- (49) Jose, D. E.; Kanchana, U. S.; Mathew, T. V.; Anilkumar, G. Recent Studies in Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions with the Aid of Phase Transfer Catalysts. *Journal of Organometallic Chemistry* **2020**, *927*, 121538. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121538>.
- (50) Adamo, C.; Amatore, C.; Ciofini, I.; Jutand, A.; Lakmini, H. Mechanism of the Palladium-Catalyzed Homocoupling of Arylboronic Acids: Key Involvement of a Palladium Peroxo Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (21), 6829–6836. <https://doi.org/10.1021/ja0569959>.
- (51) Qian, X.; Lu, L.; Zhu, Y.-Z.; Gao, H.-H.; Zheng, J.-Y. Triazatruxene-Based Organic Dyes Containing a Rhodanine-3-Acetic Acid Acceptor for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dyes and Pigments* **2015**, *113*, 737–742. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.10.007>.
- (52) Wallace, A. M.; Curiac, C.; Delcamp, J. H.; Fortenberry, R. C. Accurate Determination of the Onset Wavelength (λ_{Onset}) in Optical Spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **2021**, *265*, 107544. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107544>.
- (53) Mahmood, A. Triphenylamine Based Dyes for Dye Sensitized Solar Cells: A Review. *Solar Energy* **2016**, *123*, 127–144. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.11.015>.
- (54) Coskun, Ali, D., Erhan; Engin U. Akkaya. Effective PET and ICT Switching of Boradiazaindacene Emission: A Unimolecular, Emission-Mode, Molecular Half-Subtractor with Reconfigurable Logic Gates. **2005**, *7* (23), 5187–5189. <https://doi.org/10.1021/ol052020h>.

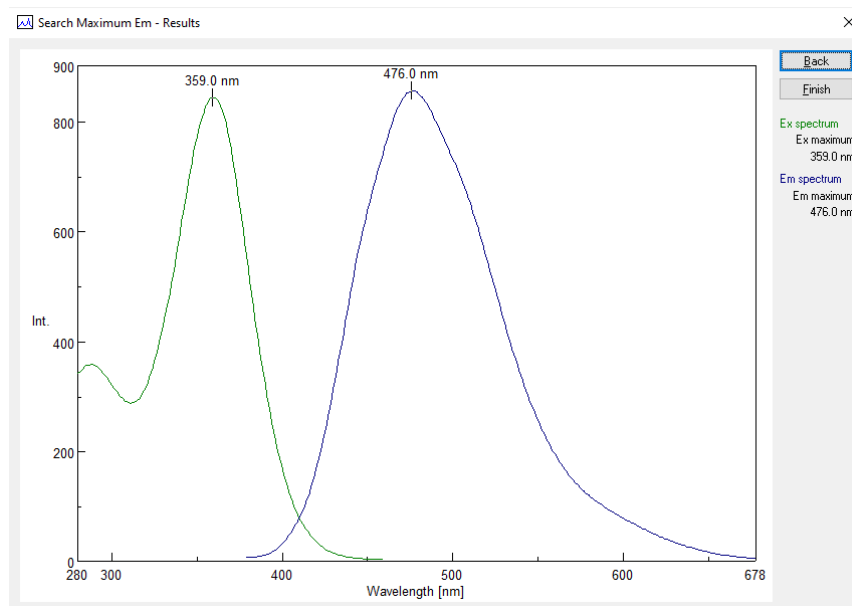
ANEXOS

A continuación, se muestran las principales bandas de emisión encontradas para los colorantes obtenidos. Como se puede apreciar, estas bandas son de alta energía y no corresponden a la emisión en la región visible de los colorantes.

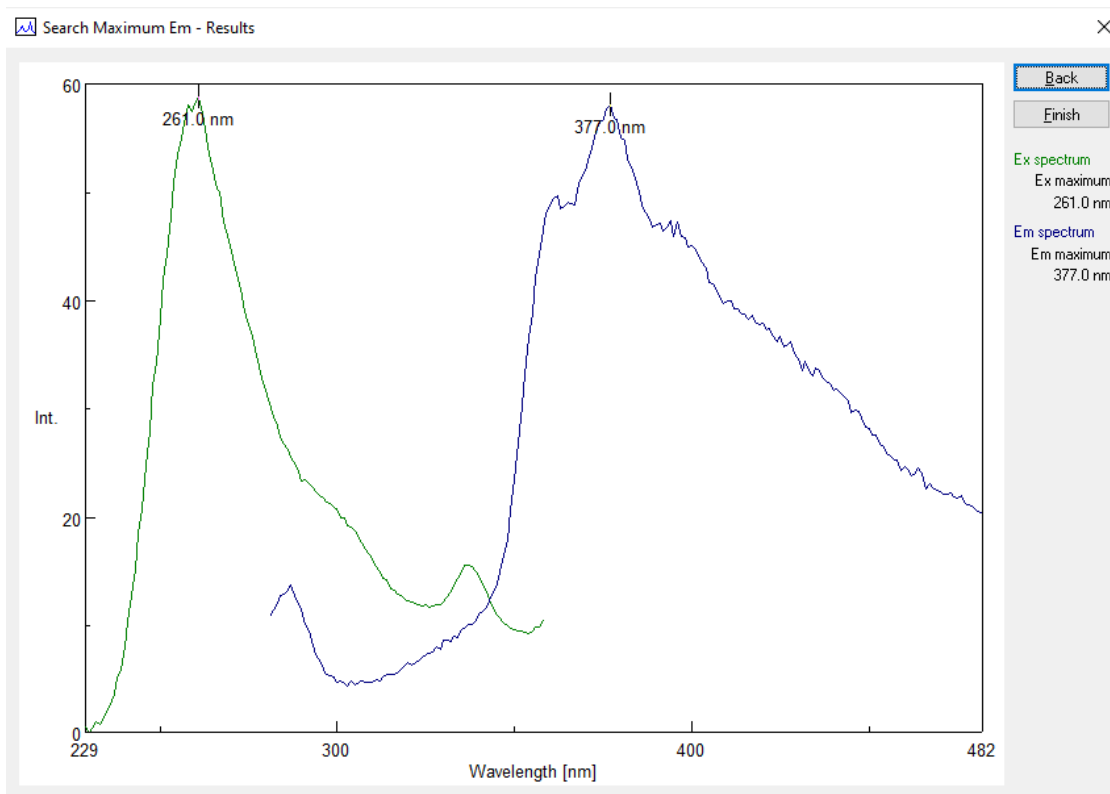
BDP1



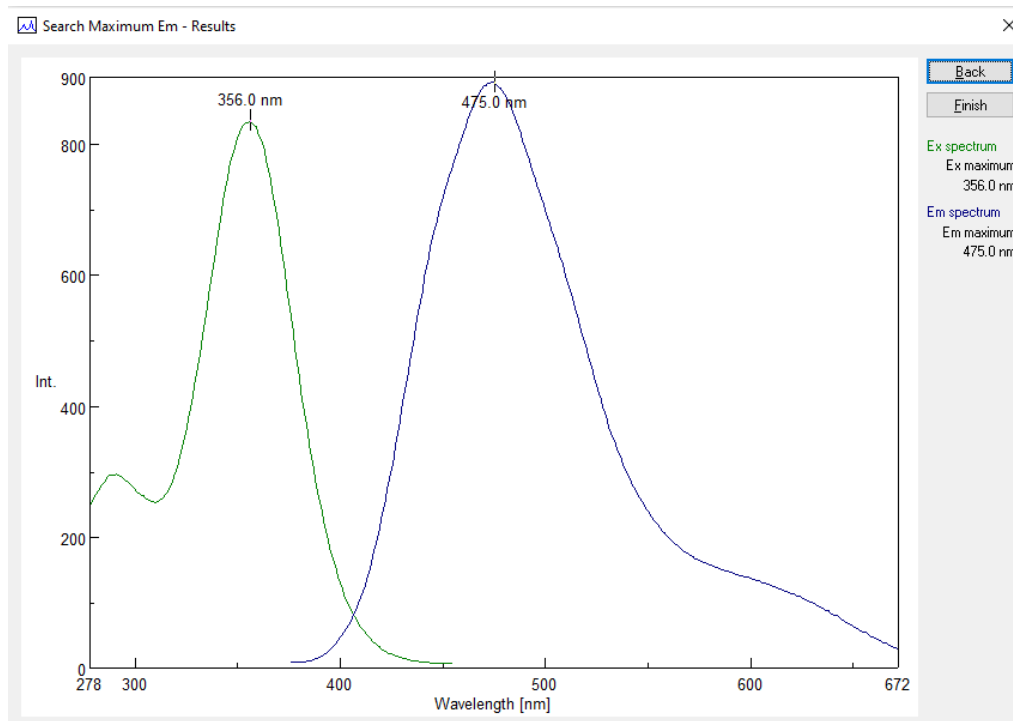
BDP2



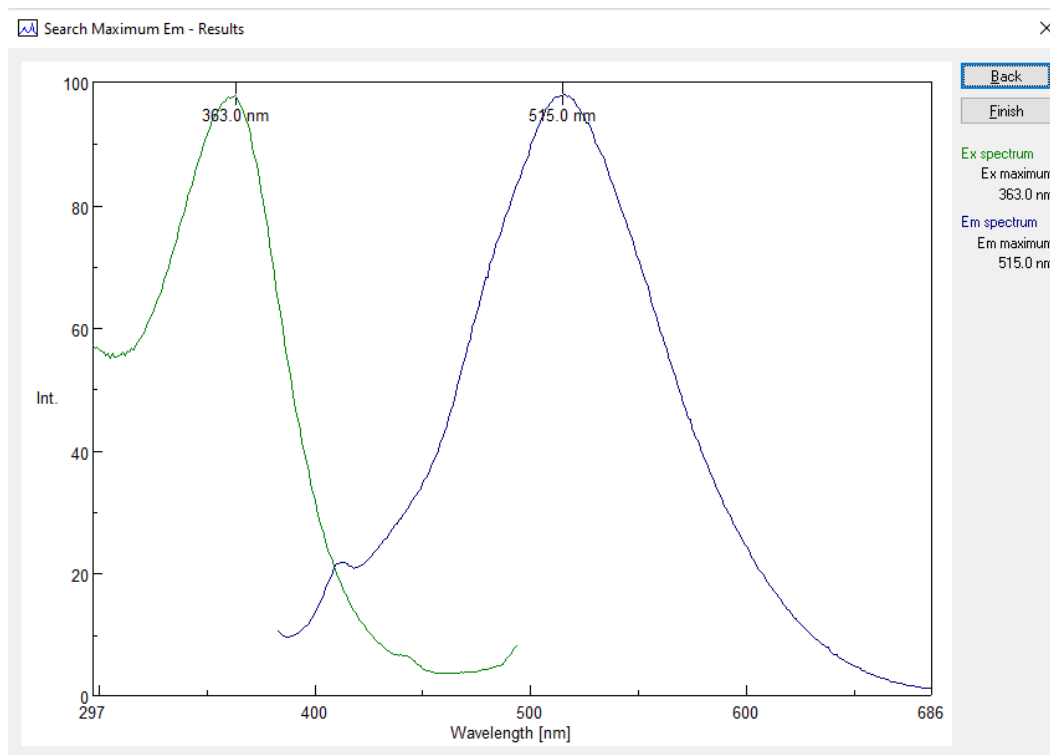
BDP3



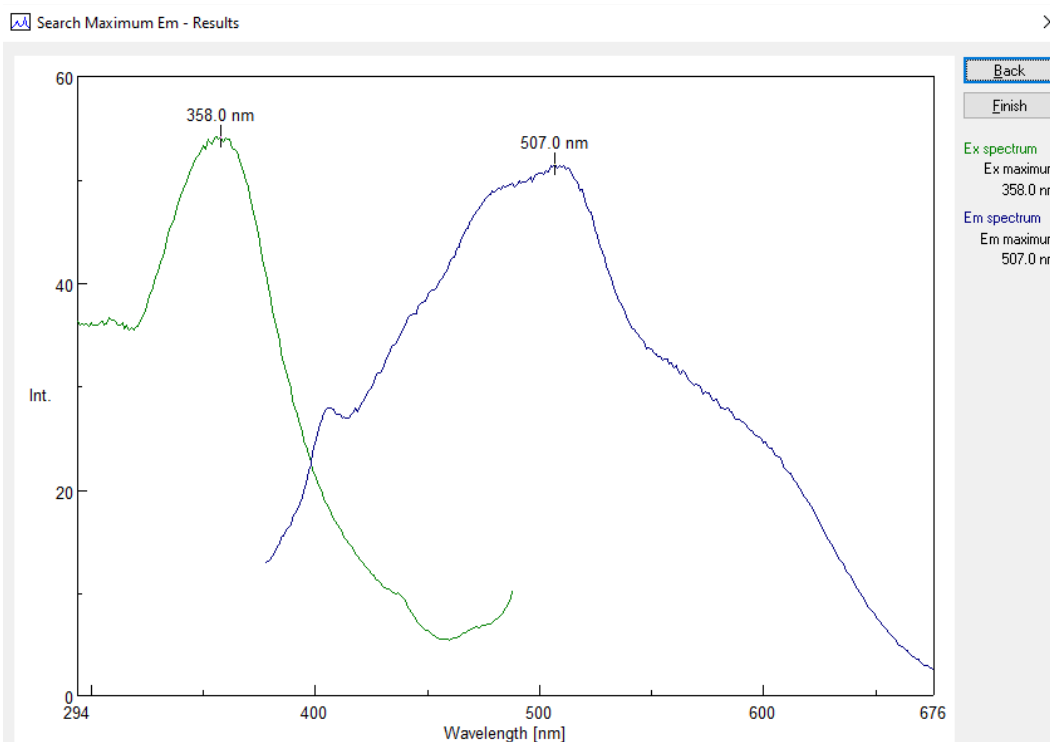
BDP4



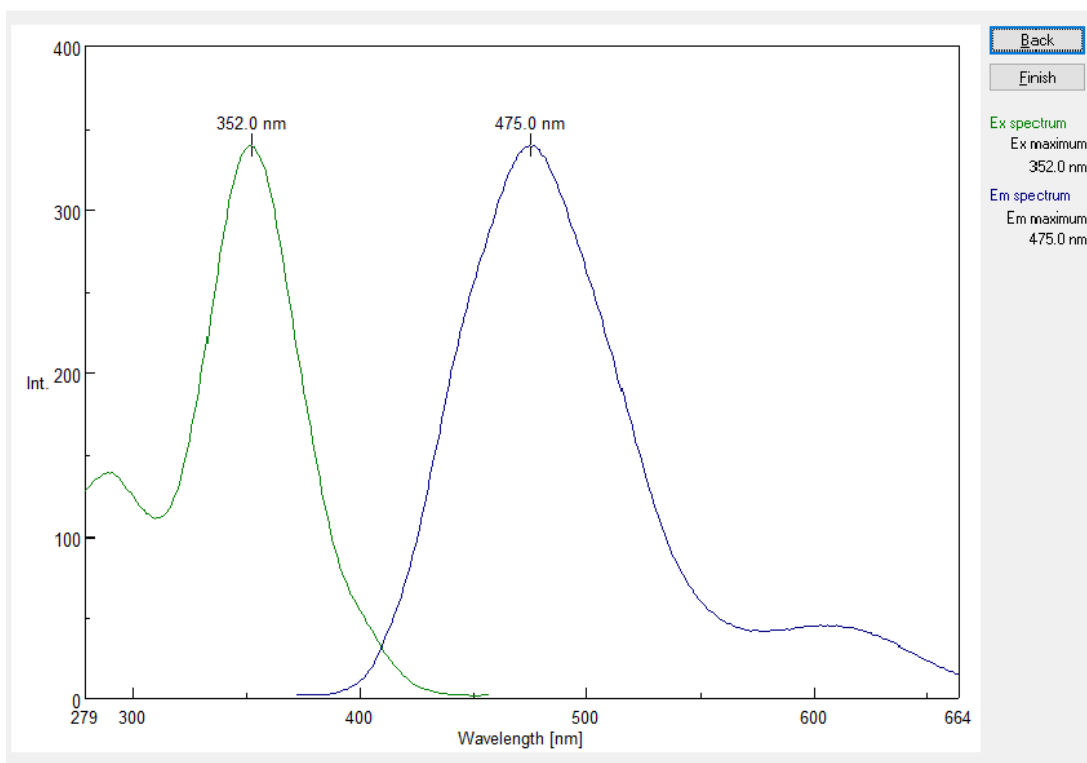
BDP5



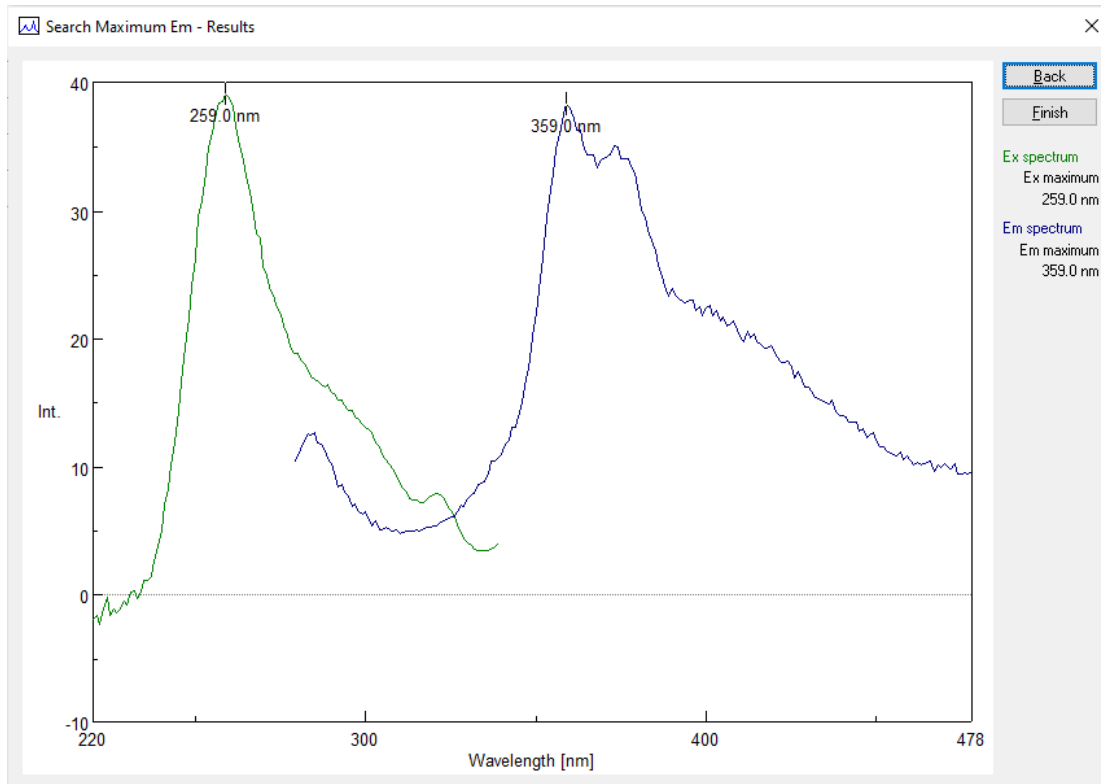
BDP6



BDP7



BDP8



BDP9

