



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**DESARROLLO DE NUEVOS SISTEMAS DENDRÍTICOS
CON GRUPOS DONADOR-ACEPTOR**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. EN. C. GERARDO ZARAGOZA GALÀN



TUTOR: DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA AÑO: 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio E-102 del Departamento de Reología del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y en el Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse, Francia.

Agradecimientos:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado para la realización de la tesis (número de becario 204962) y por haber financiado mi estancia de investigación en Francia mediante el programa de becas mixtas.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por haberme proporcionado las instalaciones y la infraestructura necesaria para llevar a cabo este proyecto.

Al Dr. Ernesto Rivera García, del IIM de la UNAM, por su dirección y apoyo en la realización de este proyecto de investigación, así como por su disposición para ayudarme en todo momento.

A la Dra. Nathalie Solladiè y al Dr. Regis Rein, del Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, con quienes realicé mi estancia, por brindarme los conocimientos necesarios para complementar mi tesis doctoral.

Al Dr. Jean Duhamel de la Universidad de Waterloo, por su invaluable ayuda en la interpretación de los espectros de fluorescencia.

Al M. en C. Salvador López Morales, el I.Q. Gerardo Cedillo Valverde y el Q. Miguel Ángel Canseco Martínez del IIM de la UNAM, por su ayuda en la caracterización de las muestras obtenidas.

A la Q. Eréndira García del Instituto de Química de la UNAM, por su ayuda en la caracterización de las muestras por MALDITOF.

Dedicatorias:

PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

Congresos

1. Gerardo Zaragoza Galán, Jamie Yip, Jen Duhamel, Ernesto Rivera García. **“Preparation an optical properties of novel Fréchet-type dendrons containing pyrenyl groups”**. XIX International Materials Research Congress. Cancún, México, del 15 al 19 de Agosto de 2010.
2. Gerardo Zaragoza-Galán, Michael A. Fowler, Regis Rein, Nathalie Solladié, Jean Duhamel, Ernesto Rivera. **“Synthesis, characterization and optical properties of pyrene dendronized porphyrins”**. International Conference on Polymers and Advanced Materials, POLYMAT-2011. Huatulco, Oaxaca, México, del 16 al 21 de Octubre de 2011.
3. Gerardo Zaragoza Galán, Ernesto Rivera García. **“Excimer formation in pyrene-fullerene C₆₀ dyads”**. XXI International Materials Research Congress. Cancún, México, del 12 al 16 de Agosto de 2012.

Publicaciones Internacionales

Gerardo Zaragoza-Galán, Michael A. Fowler, Regis Rein, Nathalie Solladié, Jean Duhamel, Ernesto Rivera. “Synthesis and Characterization of Novel Pyrene-Dendronized Porphyrins Exhibiting Efficient Fluorescence Resonance Energy Transfer: Optical and Photophysical Properties”. *Langmuir* **2012**, 28, 11195–11205.

ÍNDICE

I. RESUMEN	8
II. ABSTRACT	10
1.0 INTRODUCCIÓN	11
2.0 ANTECEDENTES	13
2.1 PROCESOS FOTOFÍSICOS	13
2.2 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA	16
2.3 DENDRÍMEROS FOTOACTIVOS	19
2.4 PIRENO	22
2.4.1 Propiedades fotofísicas de pireno	22
2.4.2 Dendrímeros de pireno	26
2.5 PORFIRINA	28
2.5.1 Propiedades fotofísicas de porfirinas	30
3.0 OBJETIVOS DEL PROYECTO	34
3.1 Objetivos Generales	34
3.2 Objetivos Particulares	34
4.0 DENDRONES MARCADOS CON PIRENO	36
4.1.1 Síntesis y caracterización de los dendrones $Py_{2n}-G_nOH$ ($n = 1,2$)	37
4.1.2 Estudio de las propiedades fotofísicas de los dendrones G_nOH	43
4.2 PORFIRINAS DENDRONIZADAS MARCADAS CON PIRENO $M-TME-G_n$ ($M = H_2, Zn$)	49
4.2.1 Síntesis y caracterización de porfirinas dendronizadas $M-TME-G_n$ ($M = H_2, Zn$)	50
4.2.2 Estudio de las propiedades fotofísicas de las porfirinas dendronizadas base libre $TME-G_n$	60
4.2.3 Estudio de la transferencia de energía (FRET) en las porfirinas dendronizadas $M-TME-G_n$ ($M = H_2, Zn$)	64
4.3 PORFIRINAS PARCIAL Y COMPLETAMENTE SUSTITUÍDAS MARCADAS CON PIRENO $M-A_nB_m$ ($M = H_2, Zn$)	70
4.3.1 Síntesis y caracterización de porfirinas $M-A_nB_m$ ($M = H_2, Zn$)	71

4.3.2.1 Estudio de las propiedades ópticas y fotofísicas de las porfirinas M-Py ₈ A ₄ y M-Py ₄ A ₂ B ₂ (M = H ₂ , Zn)	82
5.0 CONCLUSIONES	88
6.0 PARTE EXPERIMENTAL	91
6.1 Análisis de los espectros de fluorescencia	92
6.2 Determinación del radio de Förster	93
6.3 Síntesis de los compuestos	94
7.0 REFERENCIAS	106
8.0 ANEXOS	110

RESUMEN: En este trabajo se reporta la síntesis de una serie de porfirinas dendronizadas de primera y segunda generación (TME-Py₂G1 y TME-Py₄G2) que contienen 2 y 4 unidades de pireno en la periferia. Los dendrones de primera y segunda generación de tipo Fréchet (Py₂-G1OH y Py₄-G2OH) fueron obtenidos a través de la reacción de condensación de 1-pirenilbutanol y alcohol 3,5-dihidroxibencílico. Estos compuestos fueron posteriormente acoplados al núcleo de trimesitil porfirina, vía una reacción de esterificación. Con la finalidad de estudiar el efecto del número de unidades de pireno sobre el núcleo de porfirina, se sintetizó una nueva familia de porfirinas parcial y completamente sustituidas (A_nB_m-Py_w; w = 2, 4, 6) con unidades de pireno en las posiciones *meso*. Las porfirinas obtenidas fueron Zn-metaladas para su comparación con los sistemas no metalados. Todos los compuestos finales fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja (FTIR), resonancia magnética nuclear de protón (¹H NMR) y espectrometría de masas por la técnica MALDITOF. Las propiedades ópticas y fotofísicas de los compuestos fueron estudiadas por espectroscopía de absorción y fluorescencia.

El análisis de la fluorescencia estática de los dendrones de pireno evidencia la formación de excímeros de naturaleza dinámica. Se observó que cuanto mayor es la cantidad de unidades de pireno en la periferia del dendrón, mucho mayor es la intensidad del excímero formado. En cuanto a las porfirinas dendronizadas, se observó una reducción considerable en la emisión de pireno, con la concomitante aparición de una señal de emisión de porfirina. Lo anterior es atribuido a un fenómeno de transferencia de energía (FRET) eficiente. El mecanismo de transferencia de energía ocurre desde el pireno excitado a una unidad de porfirina en el estado basal. La transferencia de energía fue

prácticamente cuantitativa en todos los sistemas estudiado (entre 97 y 99%). Lo anterior, independientemente del ambiente electrónico del macrociclo de porfirina (es decir, porfirina metalada o base libre). El estudio presentado demuestra que es posible controlar los fenómenos luminiscentes mediante el diseño de sistemas fotoactivos a nivel molecular.

ABSTRACT: A novel series of pyrene dendronized porphyrins bearing 2 and 4 pyrenyl groups (TME-Py₂G1 and TME-Py₄G2) were successfully synthesized. First and second generation Fréchet type dendrons (Py₂-G1OH and Py₄-G2OH) were prepared from 1-pyrenylbutanol and 3,5-dihydroxybenzyl alcohol. These compounds were further linked to a trimesitylphenylporphyrin containing a butyric acid spacer via an esterification reaction to obtain the desired products. In order to test the effect of pyrene number in the macromolecule a new family of partially and fully substituted porphyrins (A_nB_m-Py_w; w = 2, 4, 6) were synthesized. In order to probe the effect of the coordination in the macrocycle, all the porphyrins were Zn-metalated. Dendrons and dendronized porphyrins were fully characterized by FTIR and ¹H NMR spectroscopy and their molecular weights were determined by MALDITOF. Their optical and photophysical properties were studied by absorption and fluorescence spectroscopies.

The formation of dynamic excimers was detected in the pyrene-labeled dendrons, with more excimer being produced in the higher generation dendron. The fluorescence spectra of the pyrene dendronized porphyrins exhibited a significant decrease in the amount of pyrene monomer and excimer emission, jointly with the appearance of a new emission band at 661 nm characteristic of porphyrin emission, an indication that FRET (*Fluorescence Resonance Energy Transfer*) occurred from one of the excited pyrene species to the porphyrin. The FRET efficiency was found to be almost quantitative ranging between 97-99% depending on the construct. Fluorescence analysis of the compounds suggests that pyrene excimer formation in the dendrons cannot occur before FRET from the excited pyrene monomer to the ground-state porphyrin core.

1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos materiales para la conversión de energía es uno de los campos más activos en química debido a la eminente necesidad de diseñar dispositivos que reduzcan los requerimientos de combustibles fósiles. Entre los cromóforos más utilizados para este fin, por su semejanza con las clorofilas naturales, se encuentran las porfirinas. Con la finalidad de diseñar compuestos con propiedades de captación de luz y transferencia de energía semejantes a los que ocurren naturalmente durante el proceso de la fotosíntesis, se han incorporado una gran variedad de unidades electro- y foto-activas a las porfirinas;¹ sin embargo, sólo algunos sistemas porfirina-pireno han sido reportados.²⁻⁴ Aún más, ninguno de estos trabajos se enfoca al estudio de los efectos de antena, ni de las propiedades de transferencia de energía. Puesto que la emisión de monómero (400 nm) y excímero del pireno (450 nm) se superponen parcialmente con la banda de absorción de Soret de porfirina (419 nm para tetrafenil porfirina y 423 nm para su equivalente Zn-metalado),^{5,6,7} es posible prever que ocurra un proceso de transferencia de energía (FRET) muy eficiente (Figura 1).⁸ Consecuentemente, al menos tres distintos procesos fotofísicos pueden ocurrir en este tipo de sistemas.⁹ Primero, formación de excímero de pireno, segundo y tercero, transferencia de energía de monómero y excímero de pireno a la porfirina, respectivamente. El análisis de los procesos fotofísicos que ocurren en un sistema como éste puede resultar sumamente complicado.⁵ Afortunadamente, estos procesos fotofísicos dependen principalmente de parámetros que pueden ser modificados de una forma controlada para favorecer alguno de los mismos.⁹ La formación de excímeros y la transferencia de energía FRET dependerán de la concentración local de

pireno y de la distancia entre el grupo donador (monómero y excímero de pireno) y el grupo aceptor (porfirina).⁵ Esta oportunidad única de diseñar compuestos multicromofóricos bien definidos la brindan los dendrímeros, en los cuales es posible funcionalizar selectivamente el núcleo, las ramificaciones o bien la periferia, controlando de esta forma el número y posiciones de las unidades fotoactivas en estas macromoléculas.¹⁰

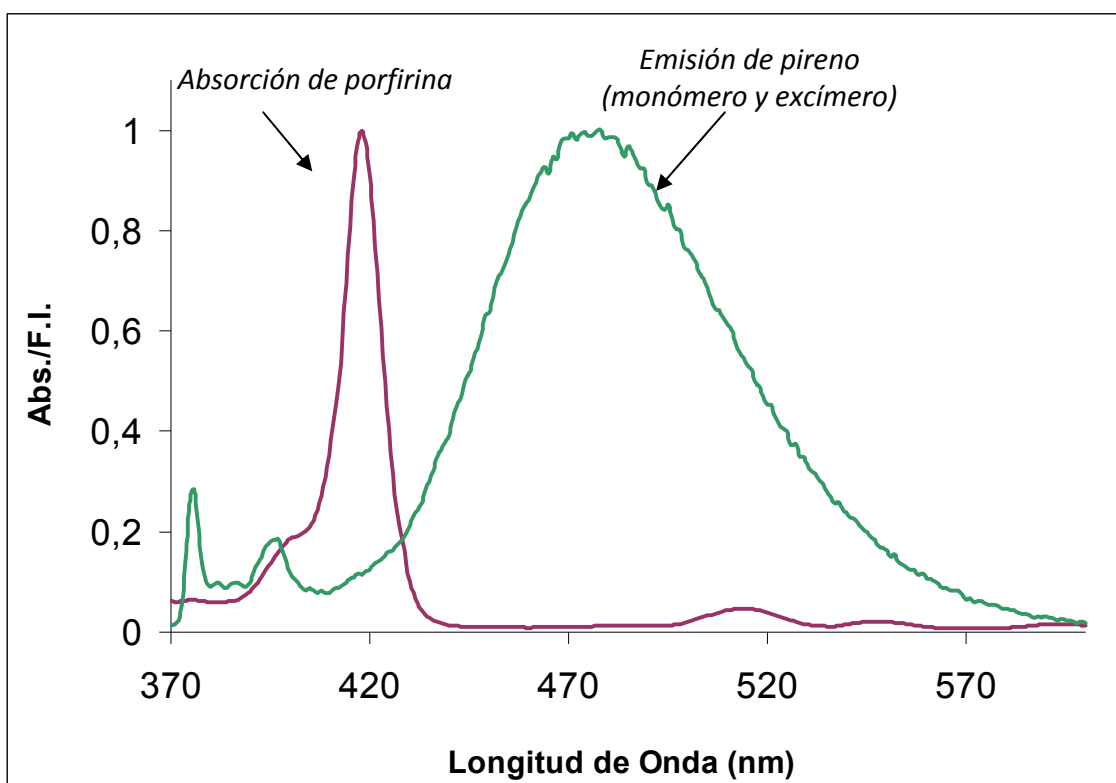


Figura 1.1 Sobreposición espectral de 1-pirenilbutanol y tetrafenilporfirina.

Este trabajo se enfoca en el diseño racional, la síntesis, caracterización estructural y análisis de las propiedades ópticas de una nueva familia de porfirinas dendronizadas que contienen diferentes contenidos de unidades de pireno.

2 ANTECEDENTES

2.1 PROCESOS FOTOFÍSICOS

Es bien sabido que la absorción de la radiación UV-vis por un átomo o molécula genera una especie excitada electrónicamente. El tiempo de vida de las moléculas orgánicas excitadas es del orden de 10^{-8} a 10^{-9} s, y una vez que la molécula se excita mediante la absorción de un fotón, puede regresar al estado basal a través de varios procesos: Fluorescencia, conversión interna, cruce entre sistemas, transferencia de carga intramolecular, cambio conformacional, etc.⁹ En la Figura 2.1 se muestra un esquema que resume todos estos procesos, conocido como el diagrama de Jablonski. En éste, se aprecian las vías de desactivación radiativas (fluorescencia y fosforescencia), así como las rutas no radiativas (perdidas de calor).¹¹

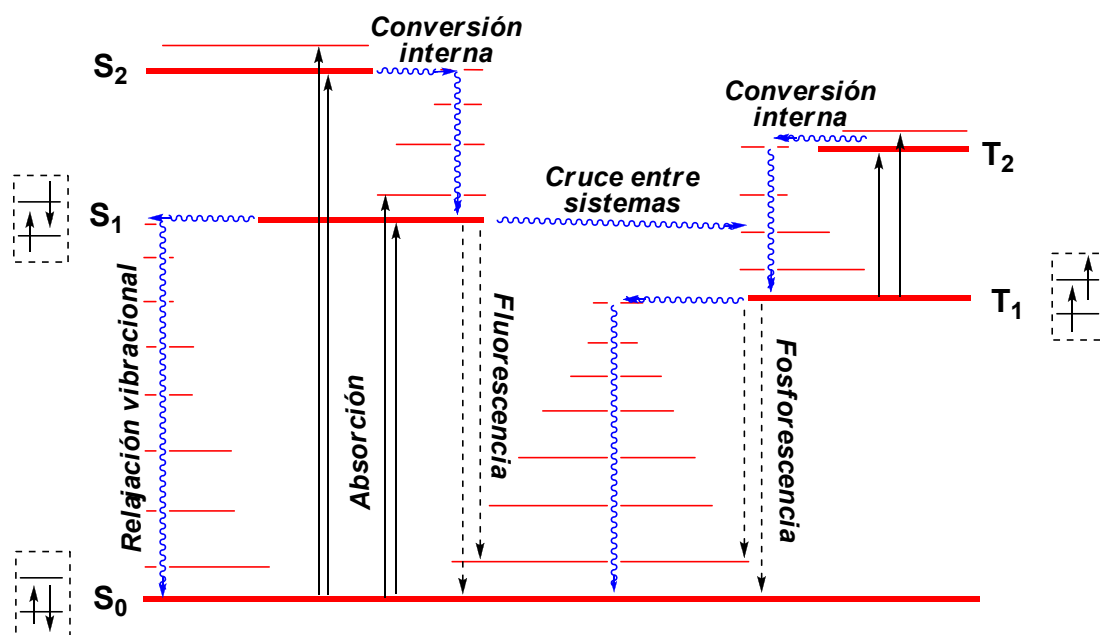


Figura 2.1 Diagrama de Jablonski donde se muestran los niveles vibroelectrónicos Singulete S_n y Triplete T_n .

En la mayoría de los casos, el estado basal de la molécula corresponde a un estado Singlete (S_0), así como los estados excitados (S_1 , S_2 , etc.). No obstante, en el estado excitado también pueden existir los estados triplete (T_1 , T_2 , etc.). En principio, las transiciones entre estados que tienen el mismo espín son permitidas y aquellas donde se da un cambio de espín son prohibidas. Por lo tanto, las bandas de absorción electrónica observadas en el espectro UV-vis de las moléculas corresponden generalmente a transiciones $S_0 \rightarrow S_n$. Cuando una molécula es excitada a un estado singlete superior, usualmente sufre una desactivación no radiativa muy rápida y con 100% de eficiencia (conversión interna, CI) al estado excitado de menor energía S_1 . La conversión interna es del orden de los 10^{-12} s (picosegundos). El estado S_1 puede desactivarse por tres procesos: decaimiento no radiativo al estado basal (conversión interna, constante de rapidez k_{CI}); decaimiento radiativo al estado basal (fluorescencia, k_{fl}) y conversión al estado triplete de menor energía T_1 (cruce entre sistemas, k'_{CES}). A su vez, el estado T_1 puede desactivarse de manera no radiativa (cruce entre sistema, k'_{CES}) o vía un decaimiento radiativo al estado basal (fosforescencia, k_{ph}).¹¹

Las constantes cinéticas del proceso de desactivación por lo general no pueden ser medidas directamente. Lo que puede medirse fácilmente son los tiempos de vida media del estado excitado (τ), que se encuentra definido por el recíproco de la suma de las constantes de desactivación de primer orden:

$$\tau(S_1) = 1/(k_{CI} + k_{fl} + k_{CES}) \quad (1)$$

$$\tau(T_1) = 1/(k'_{CES} + k_{ph}) \quad (2)$$

Los órdenes de magnitud de $\tau(S_1)$ y $\tau(T_1)$ son aproximadamente 10^{-9} - 10^{-7} s y 10^{-3} - 10^0 s, respectivamente.¹¹

Otra cantidad que puede ser medida es el rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_{fl} , relación entre el número de fotones emitido por S_1 y el número de fotones absorbidos) y el rendimiento cuántico de fosforescencia (Φ_{ph} , relación entre el número de fotones emitidos por T_1 y el número de fotones absorbidos). El valor del rendimiento cuántico varía entre 0 y 1. Estas cantidades se encuentran definidas por las siguientes expresiones:

$$\Phi_{fl} = k_{fl}/(k_{Cl} + k_{fl} + k_{CES}) \quad (3)$$

$$\Phi_{ph} = [k_{ph}/(k'_{CES} + k_{ph})] \times [k_{CES}/(k_{Cl} + k_{fl} + k_{CES})] \quad (4)$$

La desactivación de los estados excitados puede ocurrir a través de la interacción con otras especies llamadas desactivadores o “*quencher*” siguiendo una cinética de segundo orden. Los tipos de interacción más importantes son la transferencia de carga (CT, por sus siglas en inglés *Charge Transfer*) y la transferencia de energía (ET, por sus siglas en inglés *Energy Transfer*). En los dos casos, la luminiscencia de la especie A es apagada, generando nuevas especies: la especie luminiscente B (en el caso de la transferencia de energía) y la especie A oxidada o reducida (transferencia de carga). Esta interacción puede ocurrir entre dos especies unidas covalentemente (Figura 2.2).^{9,10,11}

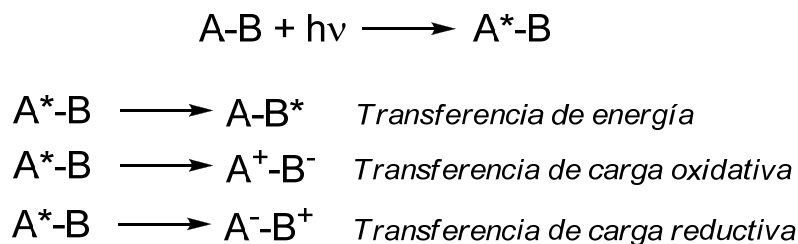


Figura 2.2 Tipos de desactivación de la fluorescencia en sistemas tipo A-B.

2.2 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

El fenómeno de transferencia de energía ocurre cuando una molécula donadora excitada (D^*) transfiere su energía electrónica a una molécula aceptora (A) en su estado basal. El resultado del proceso de transferencia de energía es la aniquilación de la emisión del donador D^* y su reemplazo por la emisión del aceptor (A). A este proceso se le suele denominar *sensibilización* de la especie aceptora (A). La transferencia de energía puede ocurrir a través de dos mecanismos: el mecanismo de Dexter y el de Förster. En ambos casos se requieren interacciones electrónicas entre las especies involucradas y por lo tanto, la rapidez de transferencia decrece con la distancia (r). Dependiendo del mecanismo de interacción electrónica, la dependencia de la distancia puede obedecer a $1/r^6$ (mecanismo tipo Förster; *FRET*, por su siglas en inglés *Fluorescence Resonance Energy Transfer*) o e^{-r} (mecanismo de Dexter).^{9,10,11} En este trabajo nos enfocaremos exclusivamente al mecanismo tipo Förster, por ser el que gobierna la mayoría de los procesos involucrados en las moléculas reportadas en el presente trabajo.

El proceso de transferencia de energía FRET es un fenómeno no radiativo que ocurre a través de la interacción de los dipolos de las especies donador y aceptor. La transferencia de energía (FRET) ocurre en el rango de los 10-100

Å. La constante de rapidez del mecanismo FRET depende de varios factores, como son la distancia relativa donador-aceptor, la orientación de los momentos dipolares, el coeficiente de absorción molar del aceptor, etc. Sin embargo, una de las condiciones más importantes para que ocurra un mecanismo tipo FRET es que el espectro de absorción del aceptor se sobreponga parcialmente con el espectro de emisión del donador, lo cual se conoce como sobreposición espectral $J(\lambda)$ (Figura 2.2.1).^{9,10,11}

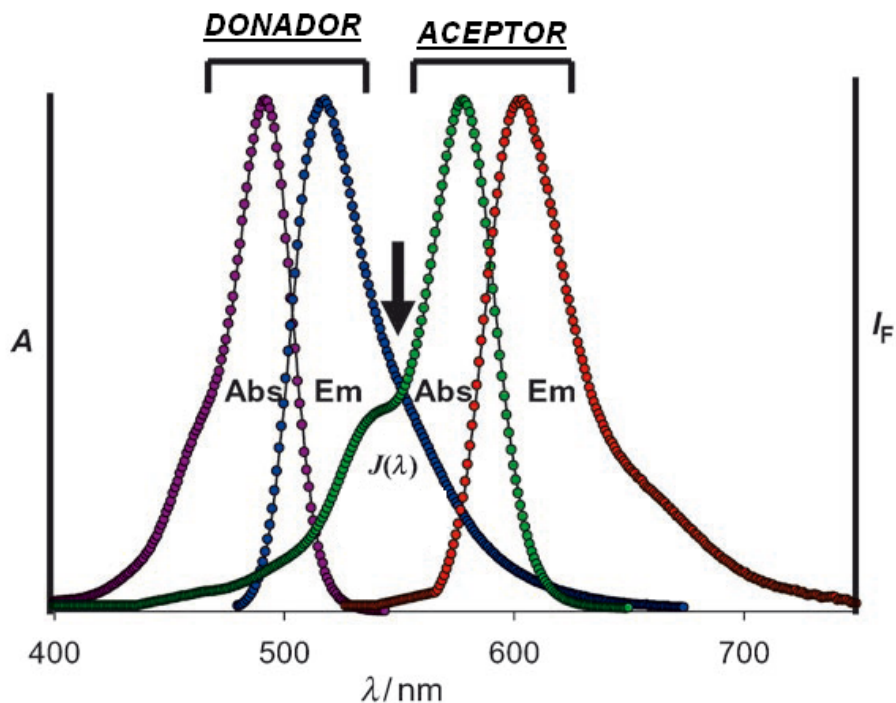


Figura 2.2.1 Sobreposición espectral de las especies donador y aceptor en un proceso FRET.

La eficiencia de transferencia de energía (FRET) está definida por la siguiente expresión:

$$E_{FRET} = \frac{1}{1 + (r/R_0)^6} \quad (5)$$

donde R_0 es la distancia a la cual la E_{FRET} es del 50% (radio de Förster) y r es la distancia donador-aceptor.

El radio de Förster (R_0) y la sobreposición espectral $J(\lambda)$ están definidas por las siguientes ecuaciones:

$$R_0 = [2.8 \times 10^{17} \kappa^2 \phi_D \varepsilon_A J(\lambda)]^{1/6} \quad (6)$$

$$J(\lambda) = \int I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (7)$$

donde Φ_D es el rendimiento cuántico del donador, κ^2 es el factor orientacional, ε_A es el coeficiente de extinción molar (en $M^{-1}cm^{-1}$). El término $J(\lambda)$ se refiere a la sobreposición entre el espectro de absorción del donador y el espectro de emisión del aceptor. κ^2 (factor orientacional) describe la orientación de los momentos dipolares de transición D/A y puede adquirir valores de 0 (perpendicular) a 4 (colineal/paralelo).^{9,10,11}

La eficiencia de transferencia de energía FRET puede obtenerse a través de valores obtenidos del espectro de fluorescencia estática y de fluorescencia con resolución del tiempo:

$$E_{FRET} = 1 - \frac{F_{DA}}{F_D} \quad (8)$$

$$E_{FRET} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (9)$$

donde F_{DA} es la intensidad de fluorescencia del sistema D/A y F_D la intensidad de fluorescencia del donador; τ_{DA} es el tiempo de vida de fluorescencia del sistema D/A y τ_D es el tiempo de vida de fluorescencia del donador.^{9,10,11}

2.3 DENDRÍMEROS FOTOACTIVOS

Los dendrímeros son macromoléculas sintéticas perfectamente ramificadas, monodispersas y con arquitectura globular. Desde un punto de vista topológico se encuentran constituidas por tres diferentes regiones: núcleo, ramificaciones y periferia (Figura 2.3.1). Estos elementos constitutivos brindan diferentes propiedades a la molécula. El núcleo es el responsable de la conectividad, mientras que la morfología y el volumen dependen de la naturaleza de las ramificaciones, y los grupos periféricos determinan la solubilidad y la reactividad química del sistema. Las ramas aisladas de un dendrímero se conocen como dendrones.¹²

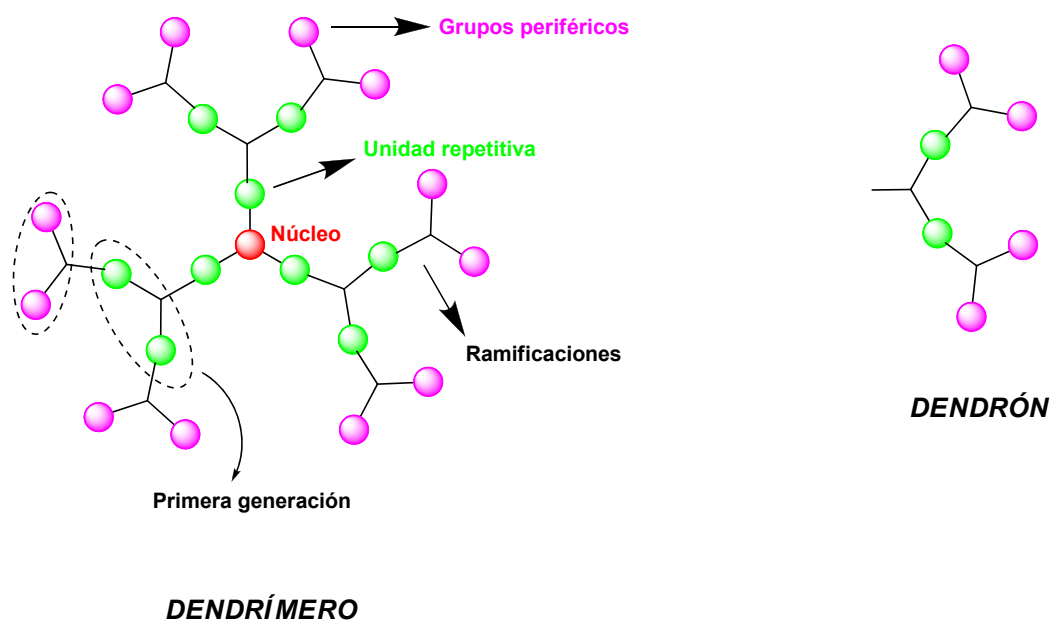


Figura 2.3.1 Forma general de los dendrímeros y dendrones.

Existen dos métodos principales para sintetizar dendrímeros: la síntesis divergente y la síntesis convergente. El primero fue desarrollado en 1985 por los grupos de Tomalia y Newkome.^{13,14} Este método consiste en hacer crecer la molécula por pasos incorporando unidades estructurales a partir de un núcleo. Para lograr un incremento selectivo de las unidades estructurales, es necesario efectuar un proceso de activación-acoplamiento (Figura 2.3.2). La principal desventaja de este método es que conforme se incrementa el número de generaciones, es necesario agregar una cantidad cada vez mayor de los reactantes. Además, para generaciones más grandes la incorporación de unidades estructurales no ocurre en su totalidad.^{12,13,14}

El método convergente, desarrollado por el grupo de Fréchet,^{15,16} inicia el crecimiento de la molécula desde la periferia hacia el interior generando los dendrones correspondientes, para posteriormente acoplarlos sobre el núcleo. El método convergente también requiere de un proceso de activación-acoplamiento de los monómeros.^{15,16} La principal desventaja del método convergente es su sensibilidad a la demanda estérica de la periferia, por lo cual es difícil obtener macromoléculas de generaciones tan altas como las que se obtienen por el método divergente.

El control en la síntesis de dendrímeros ha permitido que una gran variedad de moléculas de este tipo hayan sido obtenidas. Se ha desarrollado un enorme rango de aplicaciones para los dendrímeros en campos tales como la química, la medicina y la ciencia de los materiales.^{9,10,12} Las aplicaciones específicas de los sistemas dependerán del tipo de grupos presentes en la macromolécula.

Los dendrímeros funcionalizados con grupos foto- y electroactivos merecen especial atención por sus aplicaciones como sensores, catalizadores,

componentes de sistemas fotovoltaicos y opto-electrónicos.^{9,10,12} El estudio de las propiedades fotofísicas de los dendrímeros es particularmente interesante y depende de la compleja arquitectura de estas macromoléculas. Las unidades fotoactivas pueden estar unidas covalentemente o a través de interacciones supramoleculares en tres diferentes posiciones: periferia, ramificaciones y núcleo. Dependiendo de la naturaleza del cromóforo y su localización en la arquitectura dendrítica, es posible observar la formación de *exciplejos* (complejos excitados) y *excímeros* (dímeros excitados), complejos de transferencia de carga y fenómenos de transferencia de energía. En los dendrímeros que contienen una gran variedad de componentes pueden ocurrir simultáneamente la formación de excímeros y exciplejos. Bajo tales circunstancias, es posible observar tres tipos diferentes de luminiscencia: emisión de monómero, emisión de exciplejo y emisión de excímero (Figura 2.3.3).^{9,10}

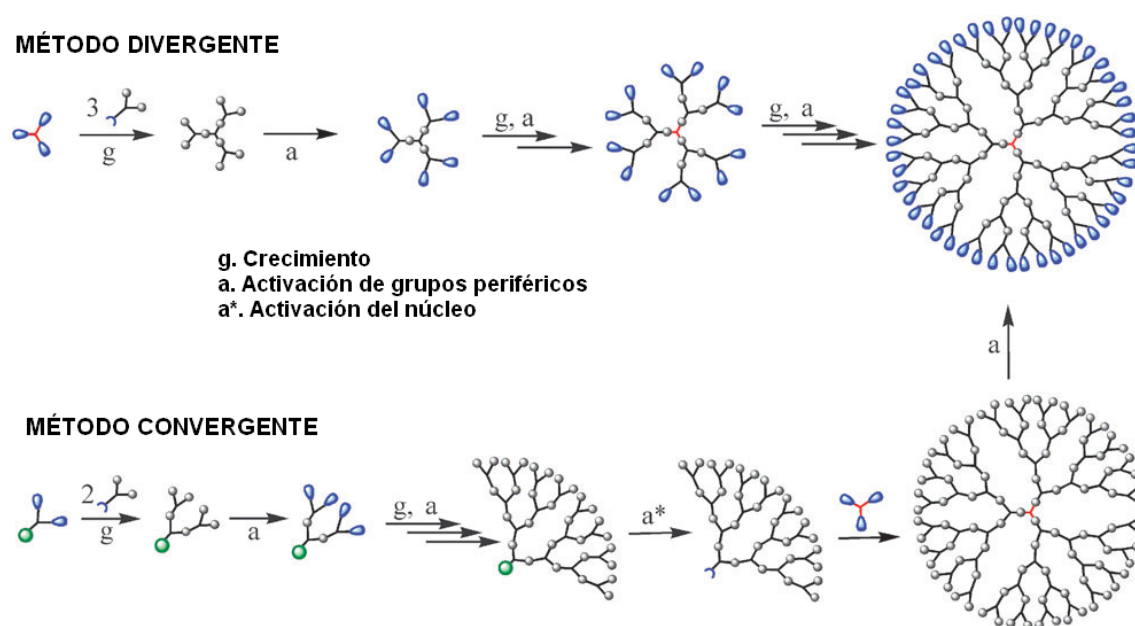


Figura 2.3.2 Método divergente vs convergente

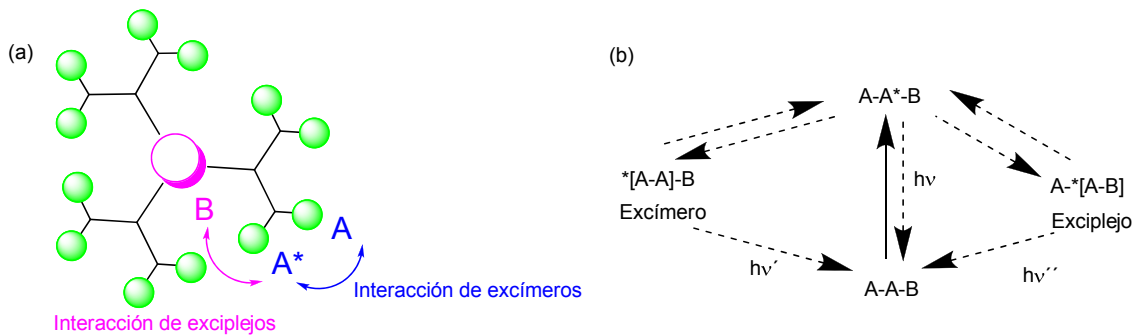


Figura 2.3.3 a) Representación de formación de excímeros y exciplejos en un dendrímero; b) Tipos de emisiones derivadas de los diferentes mecanismos de decaimiento en un dendrímero.

Puede suceder que en una estructura supramolecular, como un dendrímero, existan interacciones electrónicas fuertes entre dos cromóforos adyacentes en el estado basal. En tales casos, el espectro de absorción de las especies puede diferir substancialmente de la suma de los espectros de absorción de los componentes aislados. Cuando las unidades tienen la misma naturaleza química, la interacción produce excímeros. Cuando las dos unidades son diferentes, la interacción usualmente produce un fenómeno de transferencia de carga con la formación de exciplejos.^{9,10}

2.4 PIRENO

2.4.1 Propiedades fotofísicas de pireno

El pireno es por mucho la sonda fluorescente más ampliamente estudiada en macromoléculas,¹⁷ ya que se ha empleado para estudiar la dinámica de cadena en polímeros,¹⁸ la formación de micelas,^{19,20} el empaquetamiento en dendrímeros,²¹ etc. Este amplio rango de aplicaciones se debe a sus

propiedades fotofísicas y particularmente a su habilidad para formar excímeros.¹⁷

El espectro de absorción de pireno consiste de tres señales vibracionalmente estructuradas en el rango del UV-vis alrededor de 249 nm, 270 nm y 335 nm, correspondientes a las transiciones $S_0 \rightarrow S_4$, $S_0 \rightarrow S_3$ y $S_0 \rightarrow S_2$, respectivamente. A altas concentraciones, se puede observar una cuarta señal a 372 nm, correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_1$, la cual es prohibida por simetría (Figura 2.4.2).^{5,17} A pesar del bajo coeficiente de extinción molar (ϵ_{Py}) de la transición $S_0 \rightarrow S_1$ (372 nm en la figura 2.4.2), el pireno exhibe altos valores de (ϵ_{Py}) para la transición $S_0 \rightarrow S_2$ en el espectro de absorción, usualmente alrededor de $45,000 (\pm 10,000) M^{-1}cm^{-1}$. La preasociación de pireno es revelada por la perturbación de las tres bandas vibracionales de la transición $S_0 \rightarrow S_2$. Dichas bandas se desplazan hacia el rojo y se ensanchan. Otra evidencia de preasociación de pireno es la relación pico/valle de la tercera banda vibracional de la transición $S_0 \rightarrow S_2$, cuando esta relación es menor a 2.5 se dice que existe preasociación de grupos pireno en el estado basal.^{15,17}

En la Figura 2.4.2 también se puede observar el espectro de emisión del pireno. Típicamente, el pireno muestra una banda de emisión a 399 nm (cuando se excita a 345 nm) que corresponde a la transición $S_1 \rightarrow S_0$, con un rendimiento cuántico cercano al 60% ($\Phi = 0.6$) para el pireno disuelto en ciclohexano.^{15,17}

Una de las características sobresaliente del pireno es su habilidad para formar excímeros (Figura 2.4.3). Un excímero, de acuerdo a la clasificación de Birks,¹⁷ es un dímero que se encuentra asociado en el estado excitado y disociado en el estado basal. La formación de excímero requiere que un fluoróforo excitado

se asocie con un fluoróforo en el estado basal. De acuerdo con esta definición, las dos moléculas de pireno deben encontrarse lo suficientemente alejadas cuando la luz es absorbida, de tal forma que la excitación se localice en una de ellas.^{15,17} La observación de la emisión de excímero indica que las dos especies se han difundido y asociado. A este tipo de excímeros se les conoce como excímeros dinámicos (Figura 2.4.4).^{15,17} Es posible observar otro tipo de emisión de excímero, cuando dos moléculas de pireno en el estado basal ya se encuentran preasociadas y son excitadas simultáneamente. La emisión de excímero es aparentemente idéntica al caso mencionado anteriormente, sólo que se produce por un mecanismo diferente. A este tipo de especies se les conoce como excímeros estáticos.^{15,17} Las emisiones de excímero dinámico y excímero estático parecen idénticas en el espectro de emisión. Sin embargo, es posible diferenciarlas por un simple examen de los espectros de excitación. Se dice que cuando los espectros de excitación de una especie medidos a la longitud de onda de emisión de monómero (aprox. 400 nm) y a la longitud de onda de emisión del excímero (aprox. 450 nm) son idénticos, la naturaleza del excímero es dinámica.^{15,17}

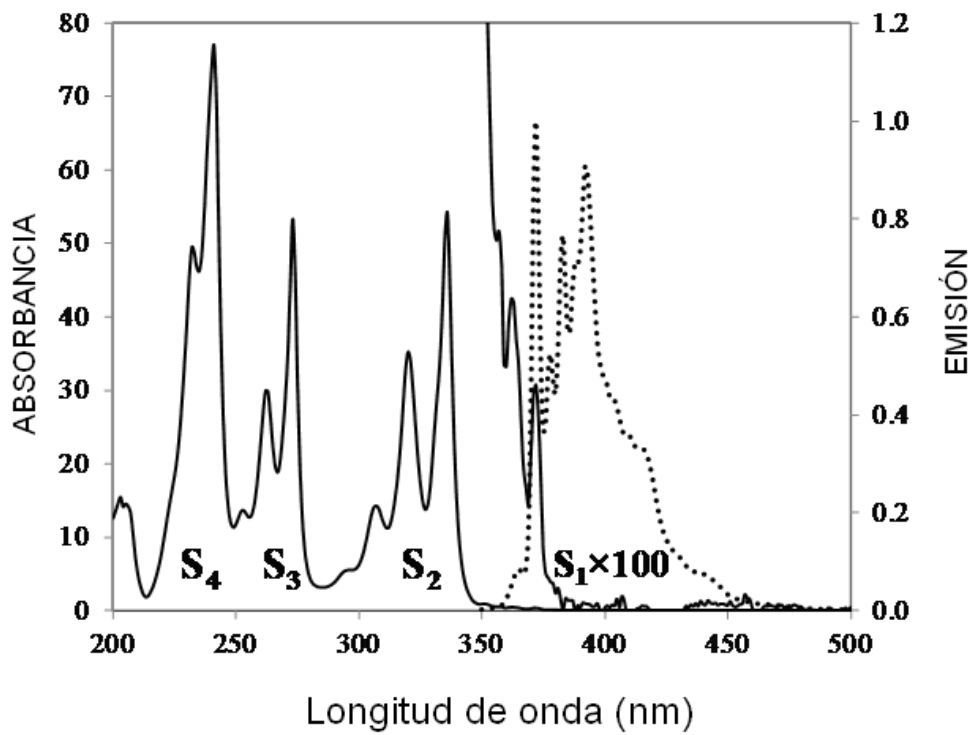


Figura 2.4.2 Espectros de absorción y emisión de pireno.

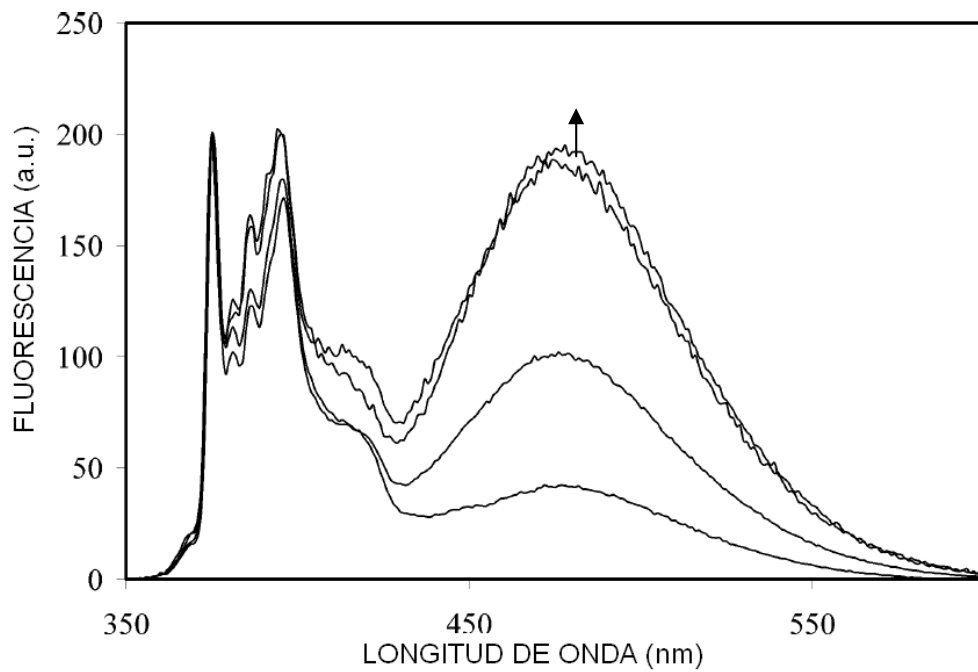


Figura 2.4.3 Aumento en la emisión de excímero, conforme se incrementa la concentración de pireno.

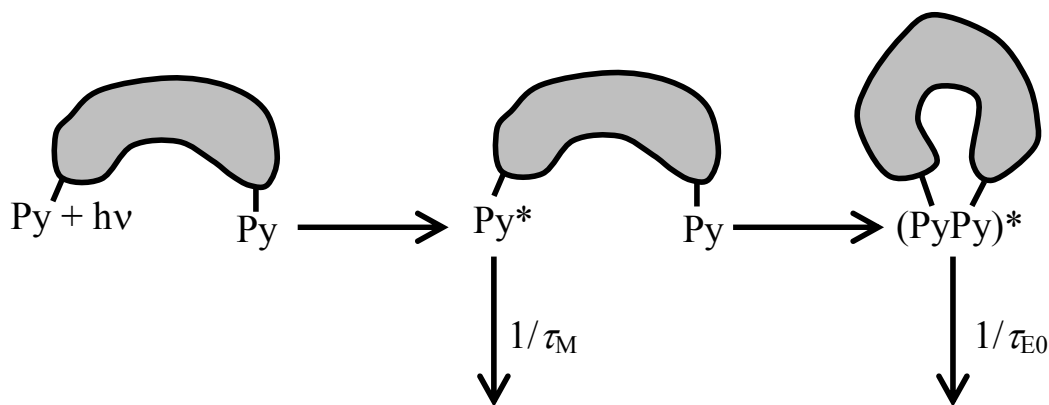


Figura 2.4.4 Mecanismo de formación de un excímero dinámico.

2.4.2 Dendrímeros de pireno

Las características del pireno han sido utilizadas para estudiar la formación de micelas,¹⁹ dinámica de cadena en polímeros,¹⁸ para evaluar el empaquetamiento en dendrímeros y para el diseño de polímeros π -conjugados.^{21,22,23,24} En un trabajo inicial,² Fox y colaboradores reportaron la transferencia de carga fotoinducida desde la dimetilánilina hacia el grupo pireno en una familia de dendrímeros (Figura 2.4.2.1). De acuerdo con Fox, la carga es transferida a través de los enlace del esqueleto de poliaril-éter, pese a que la molécula no está conjugada. Li y colaboradores efectuaron la síntesis de una familia de dendrímeros monosustituídos con pireno en la periferia y N-metil anilina en el núcleo y determinaron las constantes de rapidez de transferencia de carga para toda la familia de dendrímeros.²⁵ Observaron que la constante es prácticamente la misma para todos los compuestos desde las generaciones más bajas hasta las más altas. La hipótesis de Li y colaboradores es que los dendrímeros sufren un plegamiento de la periferia hacia el núcleo, lo cual provoca que las distancias donador-aceptor efectivas no varíen

considerablemente con el incremento en la generación. Lo anterior es congruente con el modelo de Muthukumar,²⁶ que asevera que en los dendrímeros, conforme aumenta el tamaño de la macromolécula, existe un plegamiento de la periferia hacia el interior, lo cual se conoce como modelo de núcleo denso de dendrímeros. Cicchi y colaboradores prepararon una serie de dendrones tipo Fréchet que contenía unidades de pireno en la periferia.²⁷ Ellos concluyeron que la formación de excímeros, así como la eficiencia de transferencia de energía desde el pireno excitado hacia diferentes grupos aceptores crece linealmente conforme aumenta la generación del dendrón. Yip y colaboradores confirman que el incremento en la formación de excímero es linealmente proporcional al aumento en la generación del dendrímero.²¹ En un estudio más reciente, Vanjinathan y colaboradores publicaron la síntesis de una serie de dendrímeros colectores de luz que contenía pireno en la periferia y un núcleo aceptor.²⁸ Determinaron que la eficiencia de transferencia de energía de los grupos pireno al núcleo era promovida por un efecto de antena. Sorprendentemente, los dendrímeros de Vanjinathan no mostraron formación de excímero, incluso a generaciones muy altas. A pesar de los estudios descritos anteriormente, la naturaleza de los procesos fotofísicos del pireno en estructuras complejas no se conoce con exactitud. La información reportada en la literatura es deficiente, por esto es importante el desarrollo y estudio de los procesos fotofísicos de nuevos sistemas dendríticos con pireno.

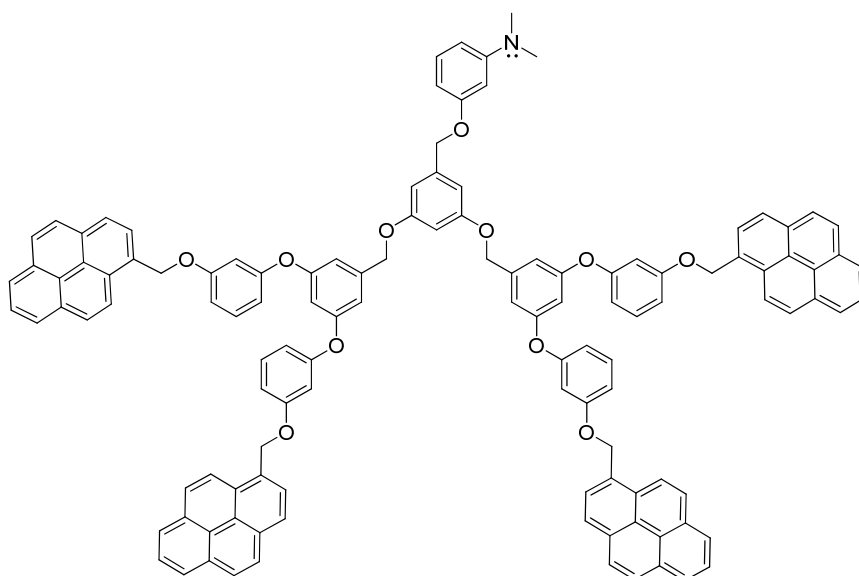


Figura 2.4.2.1. Dendrón sintetizado por Fox et al.

2.5 PORFIRINA

Síntesis de porfirinas

Las porfirinas se encuentran en el punto focal formado por diferentes campos de estudio, incluyendo conversión de energía solar¹ y espectroscopía.^{6,7} Por esto, la síntesis de porfirinas con características estructurales bien definidas es una necesidad primordial.¹

La tetrafenilporfirina fue sintetizada inicialmente por Rothmund, haciendo reaccionar pirrol, benzaldehído y piridina en una cápsula sellada a 150 °C. Los rendimientos fueron bajos y las condiciones tan severas que sólo algunos benzaldehídos sustituidos pudieron emplearse. Adler y Longo^{6,7} modificaron las condiciones de Rothmund y permitieron que el benzaldehido y el pirrol reaccionaran por 30 min en reflujo de ácido propiónico. Estas condiciones relativamente suaves permitieron la síntesis de porfirinas con mayor diversidad

de grupos *para*-sustituídos y rendimientos cercanos al 20%. No obstante, este protocolo aún se encuentra limitado y no es útil para porfirinas que contienen grupos particularmente sensibles, así como para la síntesis de porfirinas asimétricas. Un método alternativo para la síntesis de porfirinas es el método de Lindsey,²⁹ el cual evita los problemas de purificación, permite la obtención de porfirinas *meso*-sustituídas con grupos sensibles, además de proveer buenos rendimientos. Lindsey propuso este protocolo alternativo tras estudiar la ruta biosintética de formación de porfirinas. El grupo de Lindsey utilizó condiciones suaves y disolventes como diclorometano y cloroformo. Es necesario agregar un catalizador ácido a los reactantes (pirrol y aldehído *para*-sustituído), como ácido trifluoroacético o bien $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. La reacción consiste en un equilibrio reversible donde se forman tetrafenilporfirinógeno y polipirrometanos. Las condiciones de Lindsey se pueden optimizar para favorecer la formación de tetrafenilporfirinógeno como el producto termodinámico. Entonces se agrega un oxidante que convierte el porfirinógeno en porfirina (Figura 2.5.1).

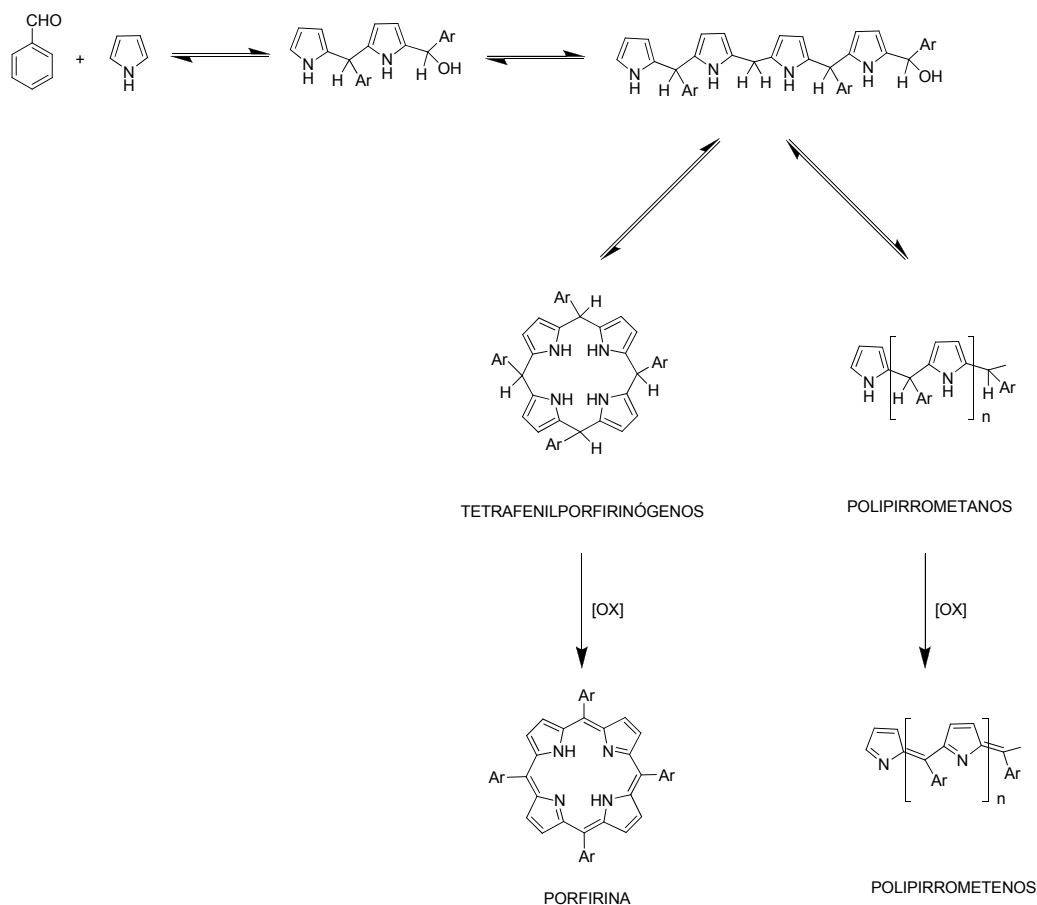


Figura 2.5.1. Síntesis de porfirinas y subproductos de polimerización.

2.5.1 Propiedades fotofísicas de porfirinas

Las porfirinas son una familia de fluoróforos muy importantes que han sido ampliamente estudiadas por sus propiedades fotofísicas.¹ Una de sus cualidades más importantes es su semejanza con las clorofilas, responsables del proceso fotosintético en las plantas. Es posible modular las propiedades electrónicas de las porfirinas cambiando los sustituyentes en las posiciones *meso*, o bien coordinándolas con diferentes metales. Respecto a sus propiedades ópticas, la tetrafenilporfirina (TPP) muestra una banda de absorción intensa, conocida como banda Soret a $\lambda = 419$ nm y cuatro bandas discretas de poca intensidad a $\lambda = 514$ nm, $\lambda = 549$ nm, $\lambda = 591$ nm y $\lambda = 647$

nm, conocidas como bandas Q.⁶ En contraste, la tetrafenilporfirina coordinada con Zinc (ZnTPP) muestra la banda Soret alrededor de $\lambda = 423$ nm y sólo dos bandas Q a $\lambda = 548$ nm y $\lambda = 586$ nm.⁷ Las banda de Soret y las bandas Q provienen de las transiciones $\pi-\pi^*$ y pueden ser explicadas considerando los cuatro orbitales frontera (“*Modelo de cuatro orbitales de Gouterman*”): dos orbitales π (a_{1u} y a_{2u}) y el par de electrones degenerados π^* (e_{gx} y e_{gy}). Los dos orbitales ocupados π de mayor energía tienen aproximadamente la misma energía.¹ Se esperaría que esto generara dos absorciones casi coincidentes debidas a las transiciones $a_{1u} \rightarrow e_g$ y $a_{2u} \rightarrow e_g$, pero de hecho estas dos transiciones se mezclan en un proceso conocido como interacción configuracional. Lo anterior provoca la aparición de dos bandas con diferentes intensidades y longitudes de onda: la interferencia constructiva genera la banda Soret y la combinación destructiva origina las bandas Q (Figura 2.5.1.1).

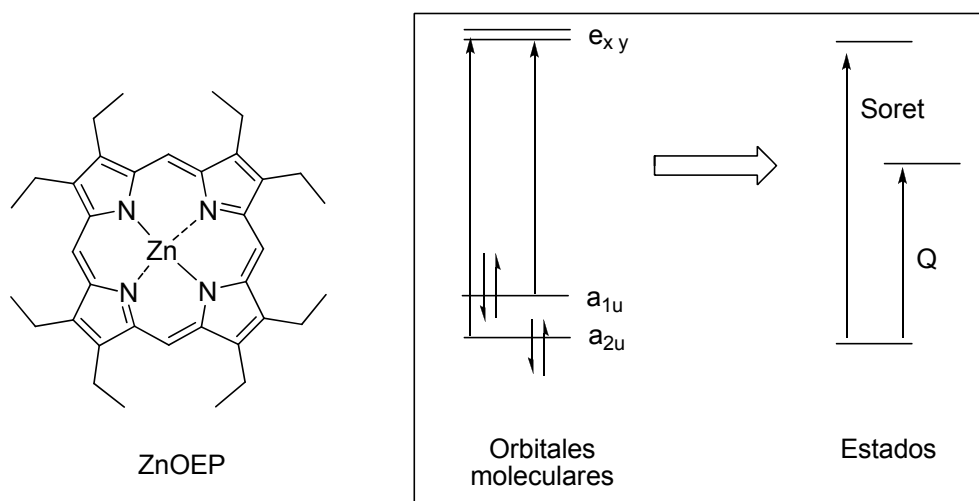


Figura 2.5.1.1 Diagrama de orbitales moleculares de Gouterman que explica las transiciones del compuesto ZnOEP.

Los procesos de estado excitado de las porfirinas son de importancia porque semejan a los sistemas biológicos naturales de las clorofilas. Los rendimientos cuánticos de la mayoría de las porfirinas son menores a 0.2 ($\Phi = 0.13$ y $\Phi = 0.033$ para TPP y Zn-TPP, respectivamente).^{6,7} Esto indica que el estado excitado S_1 es desactivado principalmente por decaimiento no radiativo. Al parecer el proceso prohibido de espín $S_1 \rightarrow T_1$ es la ruta predominante para la desactivación no radiativa del estado S_1 en porfirinas. Dado que la conversión interna de $S_1 \leftarrow S_2$ es muy rápida, la fluorescencia de porfirinas es originada por la desactivación radiativa del estado S_1 . Generalmente, el espectro de fluorescencia de las porfirinas presenta señales simétricas al espectro de absorción en la región Q. La Zn-TPP muestra dos bandas de emisión a 600 nm y 650 nm.¹

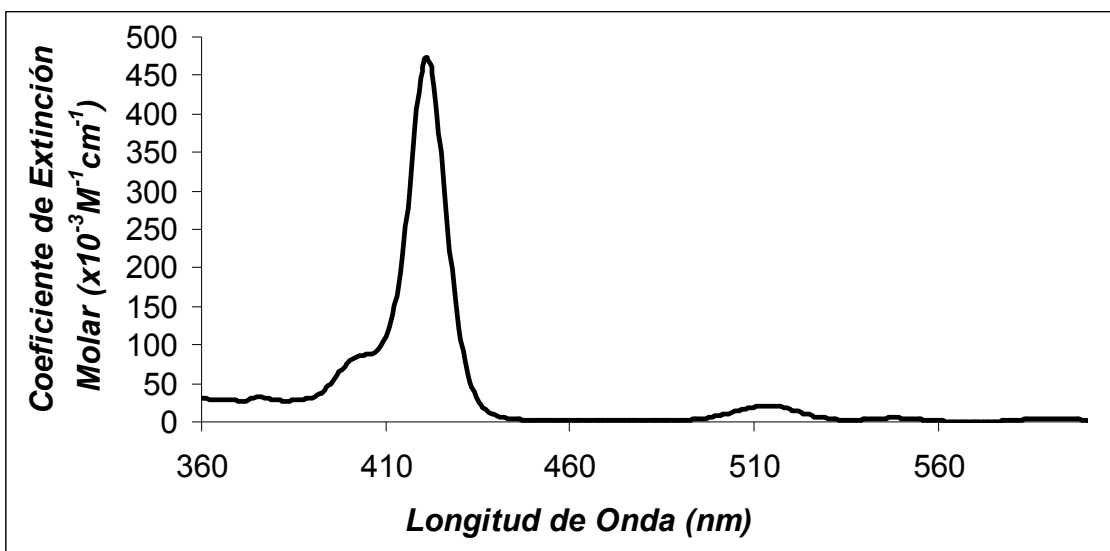


Figura 2.5.1.2 Espectros de absorción de Zn-TPP.

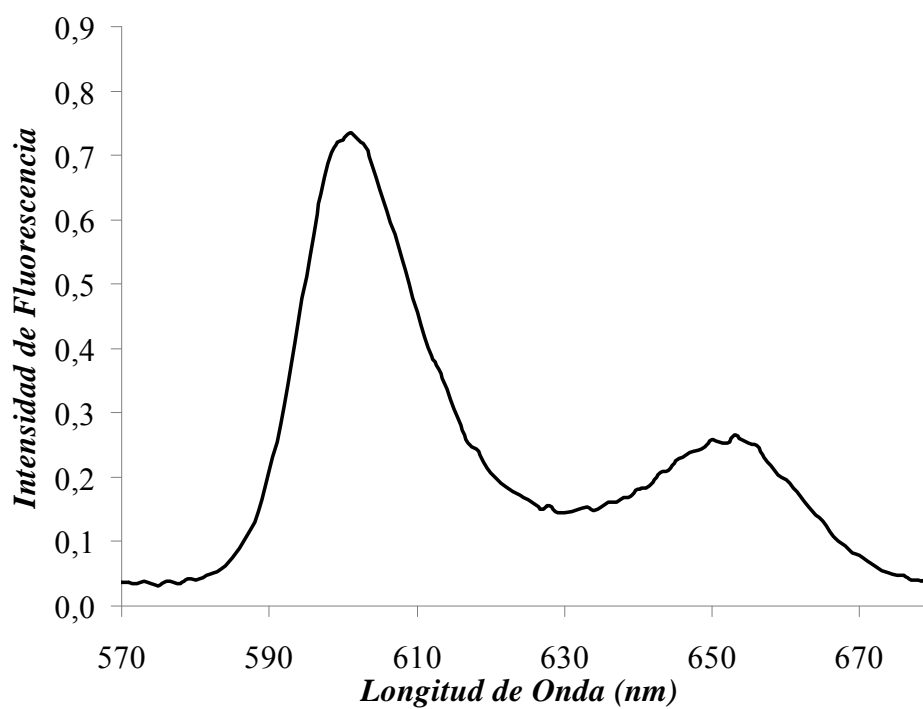


Figura 2.5.1.3 Espectro de emisión de Zn-TPP obtenidos al excitar a $\lambda_{exc} = 420$ nm.

3.0 OBJETIVOS DEL PROYECTO

3.1 Generales:

- Determinar la eficiencia de transferencia de energía (E_{FRET}) y las relaciones estructura-propiedades de nuevas moléculas dendríticas, que contienen unidades de porfirina como aceptores de energía y moléculas de pireno como grupos donadores.

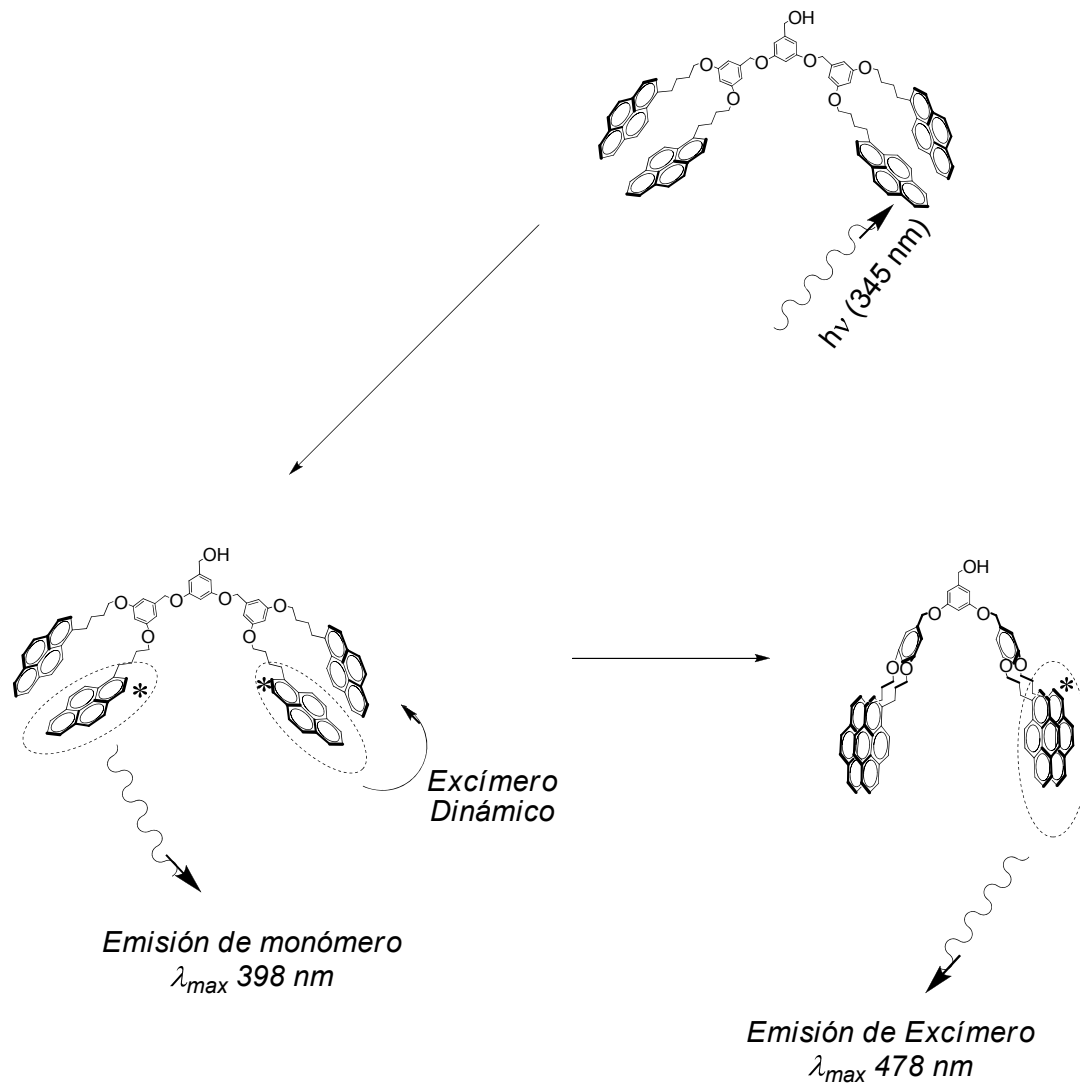
Para poder llevar a cabo estos objetivos generales, se plantean los siguientes objetivos particulares.

Objetivos particulares:

1. Sintetizar nuevos dendrones que contienen grupos pireno en la periferia mediante el método convergente de Fréchet y llevar a cabo su caracterización estructural.
2. Sintetizar y caracterizar mediante FTIR, RMN ^1H y espectrometría de masas las porfirinas dendronizadas con unidades pireno-porfirina.
3. Realizar el estudio de las propiedades fotofísicas (absorción y fluorescencia estática) de las macromoléculas obtenidas.

4. Establecer la relación entre el tipo de estructura molecular y la transferencia de energía (E_{FRET}) de los sistemas macromoleculares pireno-porfirina.

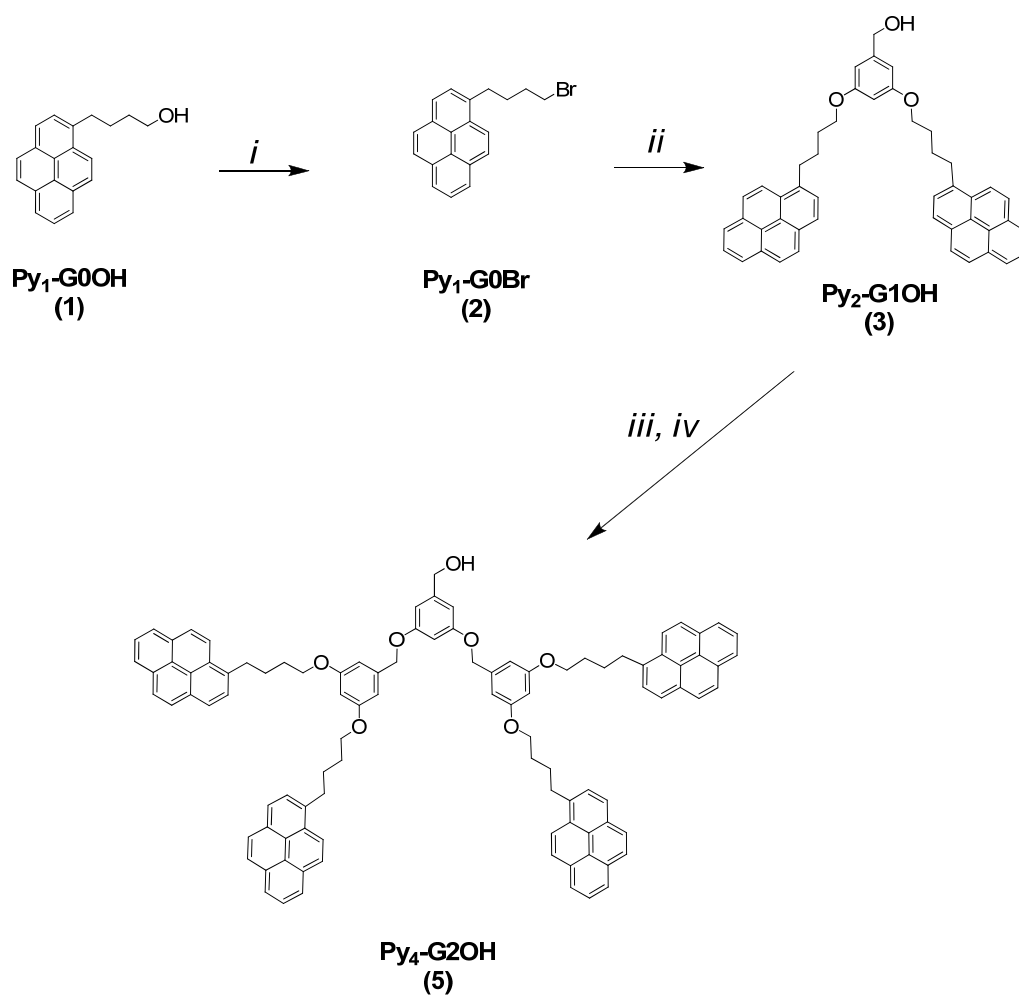
4.0 DENDRONES MARCADOS CON PIRENO



4.1.1 Síntesis y caracterización de los dendrones $\text{Py}_{2n}\text{-G}_n\text{OH}$ ($n = 1,2$)

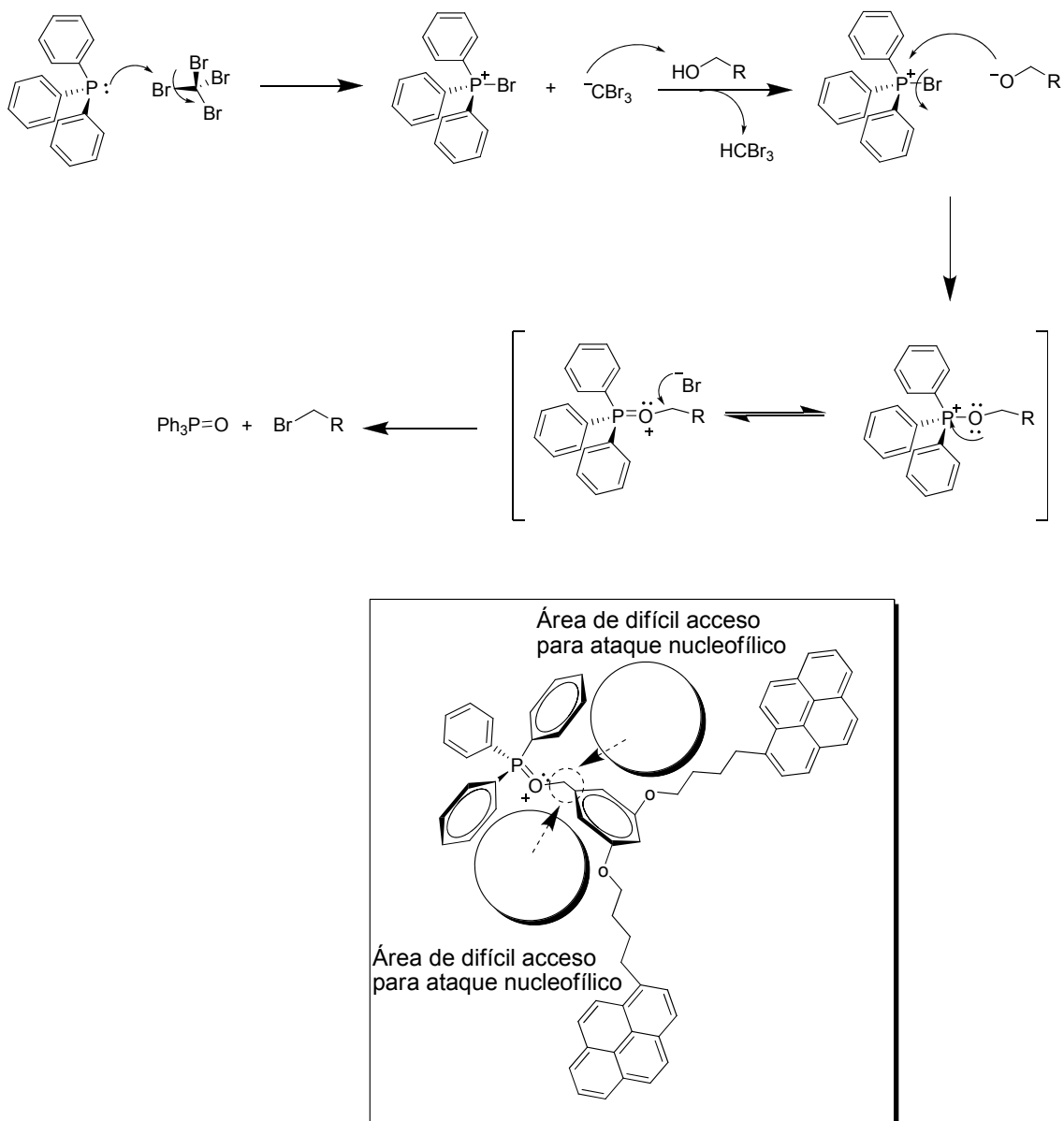
Los dendrones marcados con pireno (G_nOH) fueron sintetizados de acuerdo a la ruta sintética mostrada en el Esquema 4.1.1.1. La estrategia sintética emplea la metodología establecida por Fréchet,^{15,16} la cual consiste en la activación-condensación del alcohol 3,5-dialquil-bencílico. Inicialmente se efectuó la activación de la periferia, para lo cual se hizo reaccionar 1-pirenbutanol ($\text{Py}_1\text{-G0OH}$) (**1**) en presencia de CBr_4 y PPh_3 en THF anhidro (Reacción de Appel) para obtener el bromuro de alquilarilo correspondiente ($\text{Py}_1\text{-G0Br}$) (**2**) con un rendimiento del 90%. El producto bromado se purificó utilizando una columna cromatográfica de SiO_2 . El dendrón de primera generación $\text{Py}_2\text{-G1OH}$ (**3**) se obtuvo con buen rendimiento (74%) utilizando una reacción de Williamson entre el derivado bromado (**2**) y la unidad estructural (alcohol 3,5-dihidroxi-bencílico), en acetona anhidra y cantidades catalíticas del éter 18-corona-6 (18-C-6). El dendrón de primera generación se purificó por recristalización a partir de diclorometano/hexano. Esto representa una ventaja, ya que la purificación por columna cromatográfica de dendrones es un proceso largo y tedioso.^{15,16} Adicionalmente, los dendrones de pireno presentan muy baja resolución en el proceso de separación cromatográfica. Se evaluó la activación (halogenación) del compuesto $\text{Py}_2\text{-G1OH}$ (**3**) empleando condiciones estándar con $\text{CBr}_4/\text{PPh}_3$ como ha sido descrito en la literatura,^{15,16} sin embargo, se obtuvieron rendimientos muy bajos del compuesto deseado, probablemente debido al alto impedimento estérico de la periferia. La reacción de Appel se utiliza comúnmente en la activación de dendrones tipo Fréchet porque se efectúa bajo condiciones muy suaves. No obstante, se ha reportado que la activación de la posición bencílica vía una reacción con $\text{CBr}_4/\text{PPh}_3$ (Reacción de Appel) resulta

problemática con algunos sustratos que presentan impedimento estérico.³⁰ En el esquema 4.1.1.2 se muestra el mecanismo de reacción de la reacción de Appel, donde se observa que el paso determinante es la formación del intermediario fosfinito, en este punto el anión bromuro ataca al metileno adyacente al oxígeno para formar el derivado halogenado y óxido de trifenil fosfina. En el recuadro inferior del esquema 4.1.1.2 se muestra el intermediario esperado para el compuesto Py₂-G1OH. Se observa que las zonas adecuadas para el ataque nucleofílico se encuentran bloqueadas por los anillos de la trifenilfosfina y el esqueleto tipo Fréchet del dendrón. Estos problemas son frecuentes en la síntesis de dendrones tipo Fréchet; por ello se han propuesto reacciones alternativas para la halogenación de la posición bencílica, entre ellas destacan la halogenación con PBr₃, SOCl₂ y la reacción de Mitsunobu.³⁰ Como alternativa a esta reacción, se probó la activación de la posición bencílica utilizando I₂/bencimidazol; no obstante, con esta reacción tampoco se obtuvo el compuesto deseado. Para resolver este problema, se utilizó cloruro de tionilo (SOCl₂) como agente halogenante. El compuesto Py₂-G1OH (**3**) se halogenó en la posición bencílica con SOCl₂, usando NMP como disolvente. Así, el compuesto Py₂-G1Cl (**4**) fue obtenido cuantitativamente empleando esta estrategia y se utilizó en la siguiente reacción tal cual se obtuvo, sin purificación previa.



i) CBr₄, PPh₃, THF, 0 °C, 90%; ii) Alcohol 3,5-dihidroxi-bencílico , K₂CO₃, 18-C-6, acetona, reflujo, 70%;
 iii) SOCl₂, NMP, 0 °C, cuantitativo; iv) Alcohol 3,5-dihidroxi-bencílico, K₂CO₃, 18-C-6, NMP, 110°C, 41%

Esquema 4.1.1.1. Ruta general de síntesis para los dendrones de primera Py₂-G1OH y segunda generación Py₄-G2OH.



Esquema 4.1.1.2. Mecanismo de reacción de la halogenación con $\text{CBr}_4/\text{PPh}_3$ (Reacción de Appel). Cuadro inferior: Intermediario fosfinito propuesto para el dendrón $\text{Py}_2\text{-G1OH}$.

El compuesto clorado $\text{Py}_2\text{-G1Cl}$ (**4**) tiene la desventaja de que es menos reactivo que sus homólogos bromado y yodado, por lo cual se esperaba que el acoplamiento con una nueva unidad monomérica requiera de más tiempo y condiciones más fuertes de reacción. El dendrón de segunda generación $\text{Py}_4\text{-G2OH}$

G2OH (**5**) se preparó haciendo reaccionar dos equivalentes de Py₂-G1Cl (**4**) y un equivalente de alcohol 3,5-dihidroxi-bencílico, bajo las condiciones estándar de la reacción de Williamson. A pesar de la baja reactividad de la posición bencílica en Py₂-G1Cl (**4**), el compuesto deseado Py₄-G2OH (**5**) se obtuvo con un rendimiento del 41%.

Todos los compuestos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos (FT-IR y RMN de ¹H) y sus pesos moleculares fueron determinados por espectrometría MALDI-TOF utilizando ácido cinámico como matriz.

El espectro de ¹H RMN del compuesto Py₄-G2OH (**5**) (Figura 4.1.1.1) muestra una señal múltiple entre 8.72-7.82 ppm debido a los protones aromáticos de las unidades de pireno, seguido de tres diferentes señales a 6.58, 6.52 y 6.37 ppm, que corresponden a los protones aromáticos de las unidades de poli-benciléter del esqueleto de la estructura dendrítica. Dos señales más con intensidades relativas 2:1 aparecen a 4.90 y 4.57 ppm, las cuales pueden ser atribuidas a los metilenos bencílicos. Finalmente, las señales alifáticas del espaciador butírico aparecen en el intervalo entre 3.94-1.88 ppm.

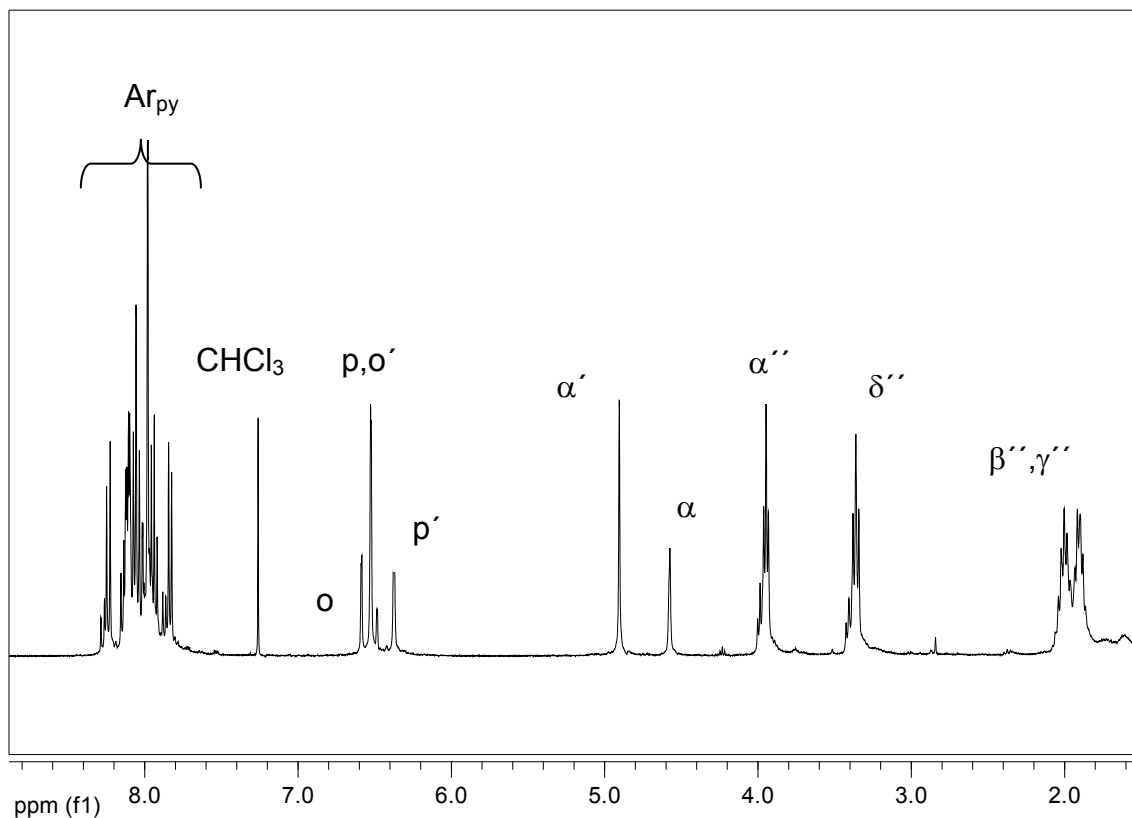


Figura 4.1.1.1. ^1H RMN de $\text{Py}_4\text{-G2OH}$ (5) en CDCl_3 a 400 MHz.

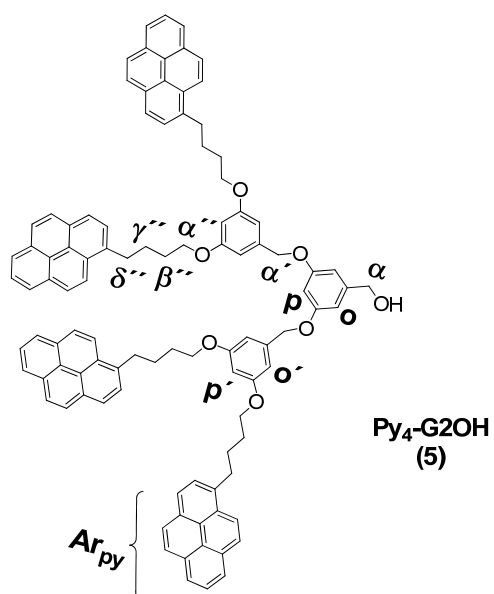


Figura 4.1.1.2. Estructura del dendrón de segunda generación $\text{Py}_4\text{-G2OH}$ (5).

4.1.2 Estudio de las propiedades fotofísicas de los dendrones GnOH

Los espectros de absorción de los dendrones obtenidos se muestran en la Figura 4.1.2.1. Como se puede observar, las bandas de absorción características del grupo pireno aparecen alrededor de 278 nm y 346 nm, que corresponden a las transiciones $S_0 \rightarrow S_3$ y $S_0 \rightarrow S_2$, respectivamente. Conforme aumenta el número de unidades de pireno en las moléculas dendríticas estudiadas, se observa un incremento lineal en el coeficiente de extinción molar (Tabla 4.1.2.1). Un análisis de las bandas vibracionales de la transición $S_0 \rightarrow S_2$, muestra que la relación Pico/Valle se reduce considerablemente para los dendrones de primera (Py_2 -G1OH) y segunda generación (Py_4 -G2OH). Sin embargo, de acuerdo a la literatura,¹⁷ para que exista formación de dímeros de pireno en el estado basal, el valor de esta relación debe ser menor o igual a 2.5. Por lo cual puede concluirse que no existe preasociación entre los grupos pireno en el estado fundamental (Tabla 4.1.2.1).

Los espectros de fluorescencia de los compuestos Py_2 -G1OH y Py_4 -G2OH fueron adquiridos en solución de THF a temperatura ambiente excitando a $\lambda_{exc} = 344$ nm. El compuesto Py_2 -G1OH muestra significativamente mayor emisión de excímero y menor emisión de monómero, debido al aumento en la concentración local de pireno (Figura 4.1.2.2).

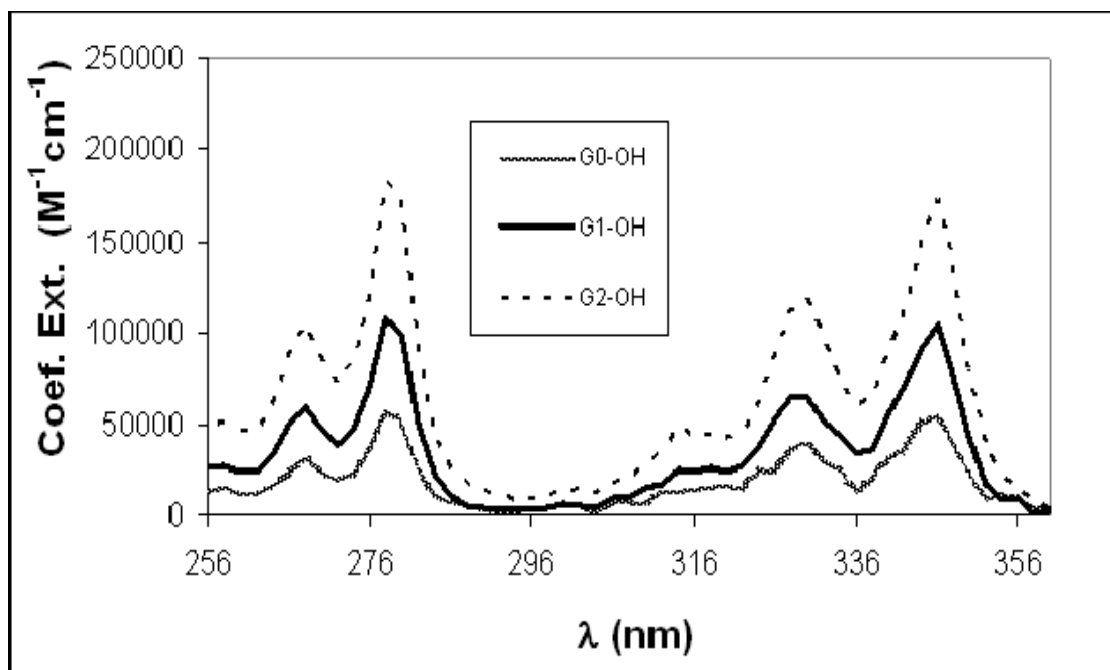


Figura 4.1.2.1. Espectros de absorción de los dendrones G_nOH ($[py] = 10^{-6}M$, THF).

Tabla 4.1.2.1. Coeficiente de extinción molar y relación Pico/Valle para G_nOH .

G_nOH	$\epsilon (M^{-1}cm^{-1})$ a $\lambda_{max} = 346 \text{ nm}$ (transición $S_0 \rightarrow S_2$)	Relación pico/valle (transición $S_0 \rightarrow S_2$)
py ₁ -G0OH	52,800	3.57
Py ₂ -G1OH	104,850	3.03
Py ₄ -G2OH	172,700	2.85

Los espectros de emisión estática de los compuestos Py₂-G1OH y Py₄-G2OH muestran la emisión característica de monómero de pireno a $\lambda_M = 376 \text{ nm}$, seguida por una banda ancha centrada a $\lambda_E = 478 \text{ nm}$, que corresponde a la emisión de excímero (Figura 4.1.2.2). En la Tabla 4.1.2.2 se muestran los valores de rendimiento cuántico y las intensidades de emisión de excímero (I_E) y monómero (I_M). Una forma de cuantificar la eficiencia de formación de

excímero es calculando el valor de la relación I_E/I_M . Cuanto mayor es este valor, mayor será la eficiencia de formación de excímero.¹⁷ El valor de la relación I_E/I_M se incrementa conforme aumenta el número de unidades de pireno en la molécula dendrítica. En los compuestos estudiados, existe un aumento de 0.69 para Py₂-G1OH a 3.05 para Py₄-G2OH. Esta tendencia es congruente con lo reportado en la literatura, donde el incremento en el número de unidades de pireno se refleja en el aumento en el valor de la relación I_E/I_M .

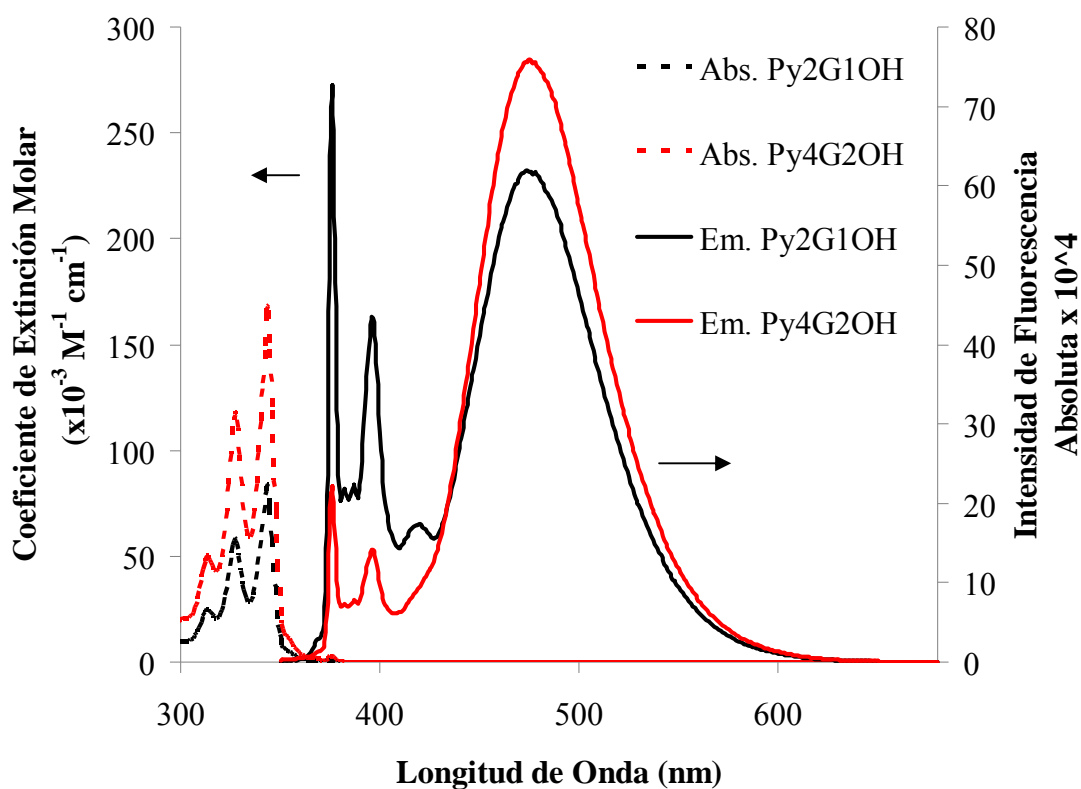


Figura 4.1.2.2 Espectro de emisión comparado con el de absorción de la serie GnOH (THF, [Py] = 10^{-6} M).

Tabla 4.1.2.2 Rendimientos cuánticos relativos a pirenbutanol ($\Phi=1$; THF) y relación (I_E/I_M).

	Rendimiento Cuántico (Φ)	Radio (I_E/I_M)
Pirenbutanol	1.0	-----
Py ₂ -G1OH	0.95	0.69
Py ₄ -G2OH	0.94	3.05

En la Figura 4.1.2.3 se muestran los espectros de excitación de los compuestos Py₂-G1OH (Fig. 4.1.2.3a) y Py₄-G2OH (Fig. 4.1.2.3b) medidos a la emisión de monómero ($\lambda_M = 398$ nm) y excímero ($\lambda_E = 476$ nm). Se demuestra que los espectros se superponen perfectamente para ambos compuestos; lo cual, de acuerdo a la literatura, confirma que la naturaleza del excímero formado es dinámica.¹⁷

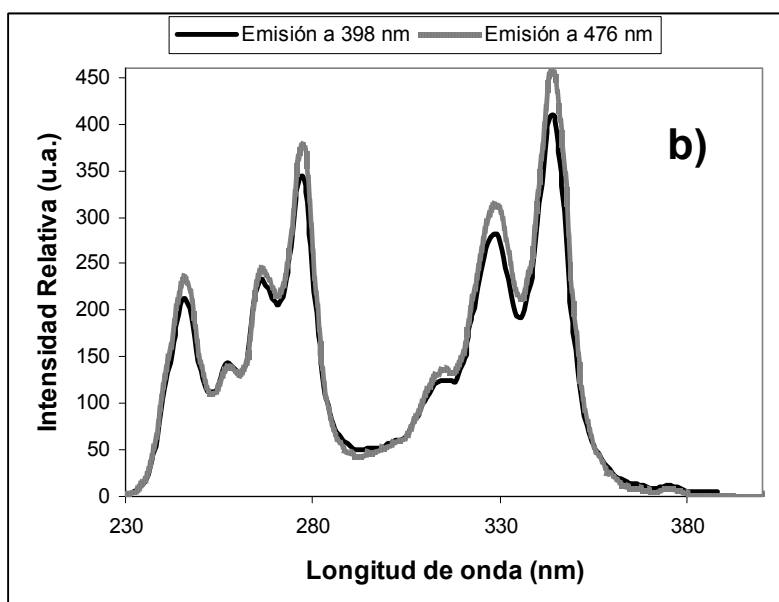
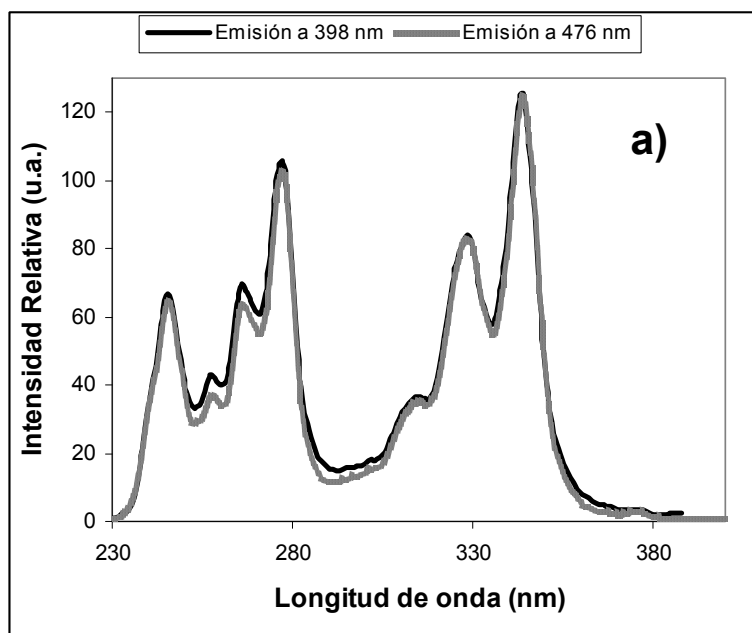


Figura 4.1.2.3 Espectros de de excitación de a) $\text{Py}_2\text{-G1OH}$ y b) $\text{Py}_4\text{-G2OH}$ a la emisión de monómero ($\lambda_M = 398 \text{ nm}$) y excímero ($\lambda_E = 476 \text{ nm}$) $\{\text{THF}, [\text{Py}] = 10^{-7} \text{ M}\}$.

Para comprender mejor lo que sucede, en la Figura 4.1.2.4 se ilustra el proceso de formación de un excímero dinámico y también se ilustran las emisiones derivadas de los procesos fotofísicos que sufre el compuesto Py₄-G2OH tras ser excitado a $\lambda_{exc} = 345 \text{ nm}$.

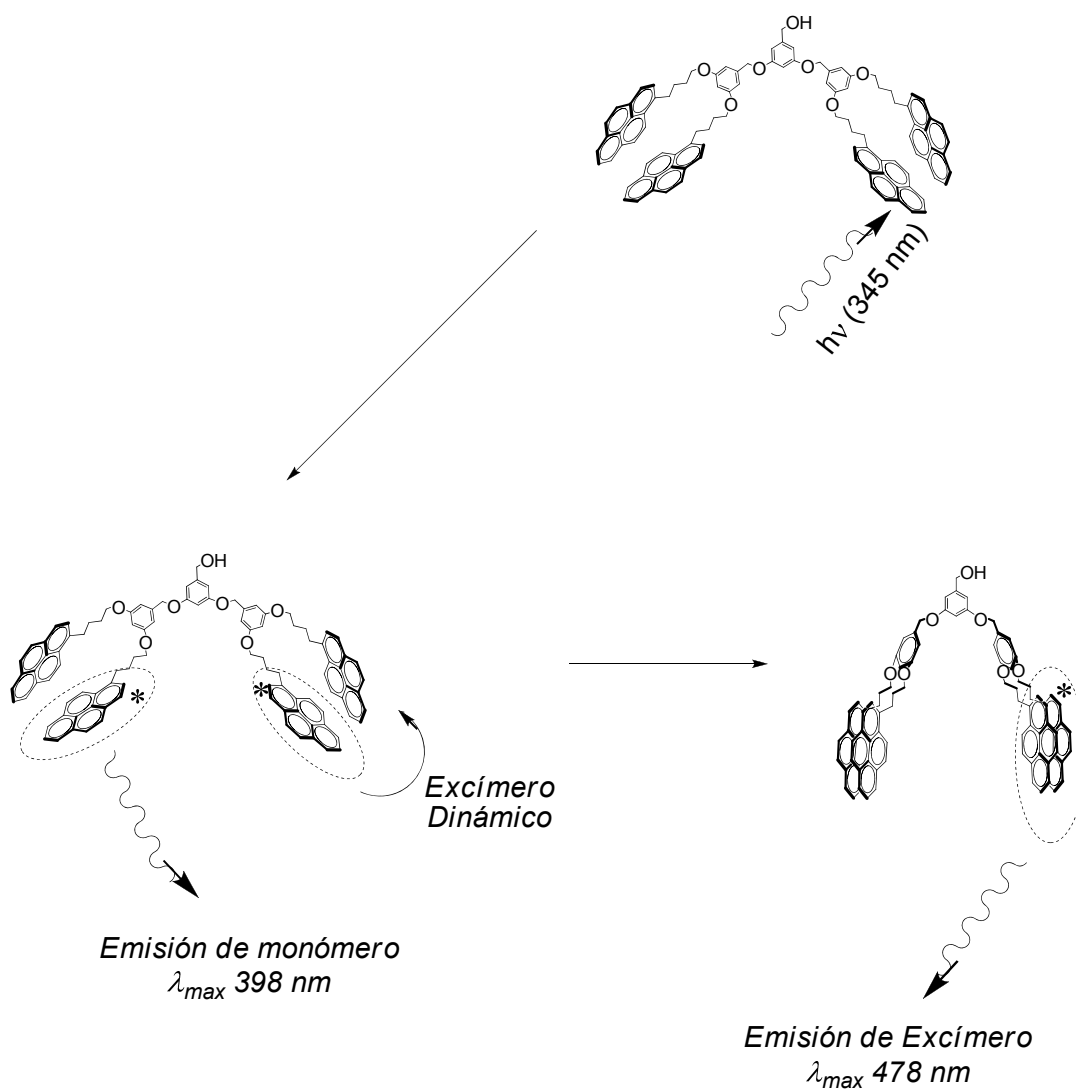
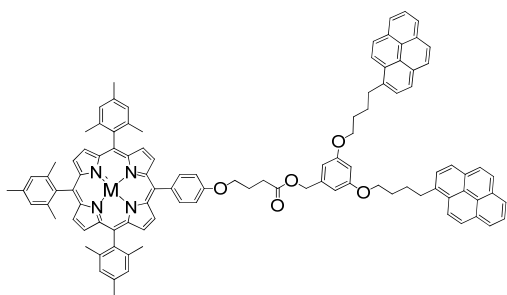
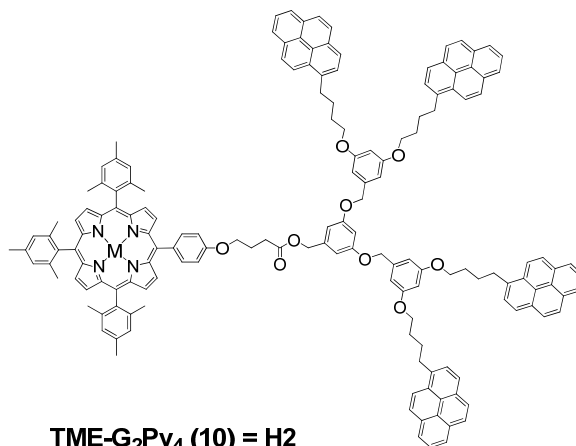


Figura 4.1.2.4. Proceso de formación de un excímero dinámico para Py₄-G2OH.

4.2 PORFIRINAS DENDRONIZADAS MARCADAS CON PIRENO M-TME-Gn (M = H₂, Zn)



TME-G₁Py₂ (9) = H₂
TME-G₁Py₂ (11) = Zn



TME-G₂Py₄ (10) = H₂
TME-G₂Py₄ (12) = Zn

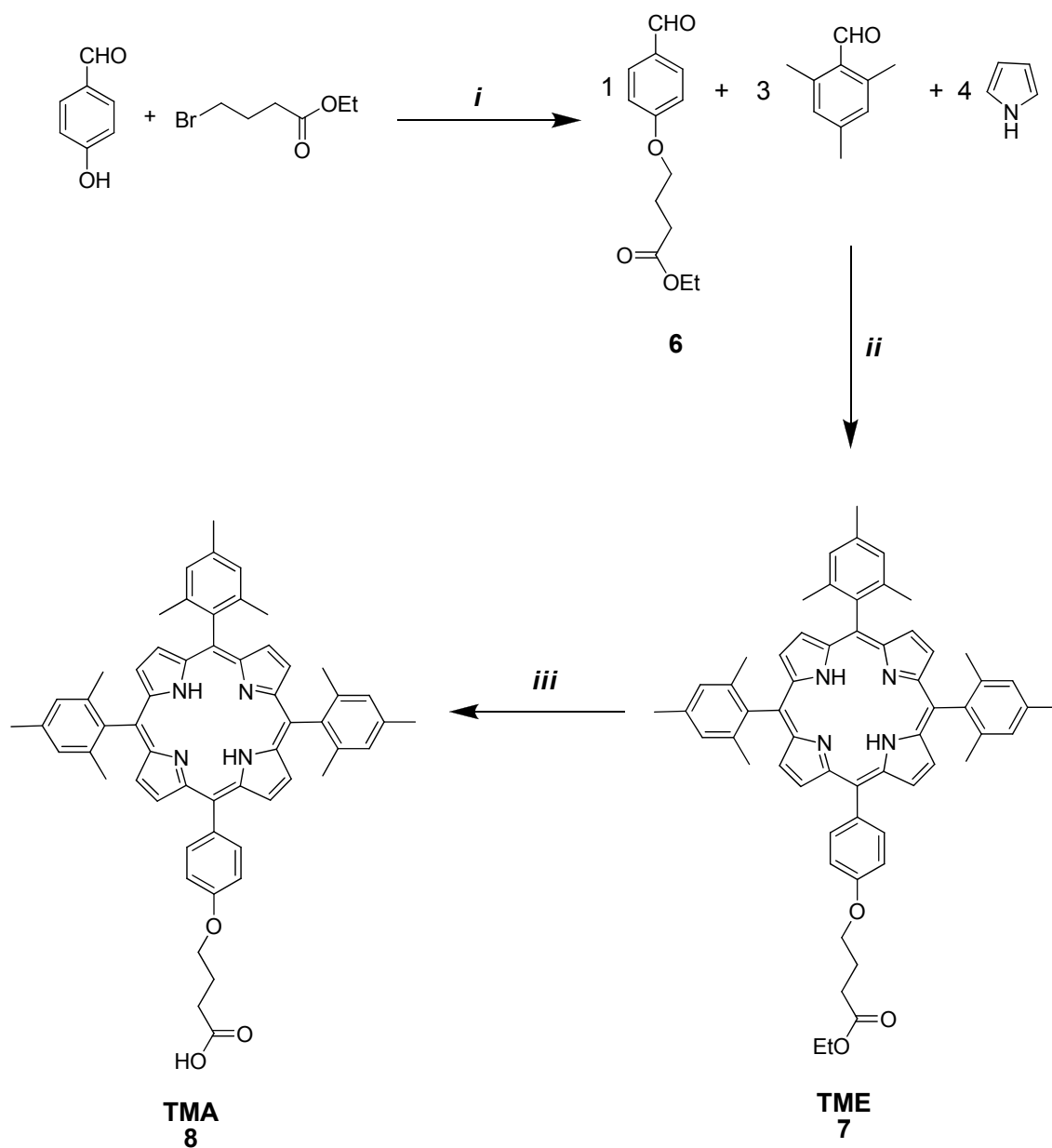
4.2.1 Síntesis y caracterización de porfirinas dendronizadas M-TME-Gn (M = H₂, Zn)

El desarrollo de compuestos derivados de porfirina y compuestos multiporfirínicos es de interés debido a sus propiedades electrónicas.³¹ Estos sistemas semejan a las clorofilas y a los grupos hemo que son parte importante en muchos procesos biológicos.¹ En este trabajo se sintetizó una familia de porfirinas dendronizadas marcadas con el grupo pireno. En ellas se modificó la distancia donador-aceptor (pireno-porfirina) y el número de grupos pireno unidos a la periferia (2 y 4 grupos). De esta forma, se llevó a cabo el estudio de la transferencia de energía pireno-porfirina.

El compuesto (**6**) fue sintetizado mediante la reacción del 4-hidroxibenzaldehído y γ -bromobutirato de etilo bajo las condiciones de Williamson. El producto (**6**) fue purificado por columna cromatográfica flash, almacenado a 10 °C y protegido de la luz, debido a que es muy sensible a la temperatura. La porfirina precursora TMA (**8**) fue obtenida de acuerdo al procedimiento previamente reportado en la literatura³² para la preparación de porfirinas *meso* sustituidas similares. Como se muestra en el Esquema 4.2.1.1, TMA (**8**) se sintetizó a partir de la hidrólisis de la porfirina TME (**7**) con un rendimiento del 76% bajo condiciones alcalinas suaves de K₂CO₃/H₂O/THF. El producto fue purificado por cromatografía en columna. El compuesto TME (**7**) se preparó mediante la reacción del mesitil aldehído y el aldehído *p*-sustituido (**6**), empleando las condiciones de Lindsey para porfirinas asimétricas. Para favorecer el producto con simetría A₃B se agregaron equivalentes de mesitilaldehído por cada equivalente del aldehído *p*-sustituido (**6**). Se emplearon condiciones de alta dilución para la síntesis de la porfirina asimétrica

tipo A_3B , para ello se efectuó la reacción a concentraciones de 10^{-2} M del pirrol y los aldehídos empleados. Se ha demostrado²⁹ que la formación de porfirinógeno es muy sensible a la concentración de los reactantes. De acuerdo con el artículo original de Lindsey,²⁹ el pirrol y el aldehído deben encontrarse en una concentración de 10^{-2} M para obtener mejores rendimientos. Además, se adicionó $BF_3 \cdot OEt_2$ en cantidades catalíticas para promover la formación del tetraporfirinógeno.²⁹ El tetrafenilporfirinógeno es el producto termodinámico de la reacción entre pirrol y aldehído en condiciones de alta dilución y se encuentra en competencia con los productos cinéticos (oligómeros lineales). En el estudio original de Lindsey²⁹ el tiempo transcurrido previo a la agregación del oxidante es crítico para obtener los mejores rendimientos de las porfirinas. Es por ello que, transcurrida 1h de reacción, se adicionó p-cloranilo para oxidar el tetraporfirinógeno y obtener la porfirina deseada. Los sustituyentes mesitilo en la porfirina evitan la formación de agregados intermoleculares que suelen disminuir la solubilidad de las porfirinas en disolventes orgánicos. La porfirina (8) es muy soluble en disolventes como tolueno, acetona, cloroformo, diclorometano, etc. Se observó también la formación de los productos simétricos *cis* A_2B_2 y *trans* A_2B_2 en cantidades muy bajas. La identidad de la molécula fue confirmada por RMN de 1H . La porfirina TME (7) se obtuvo con un rendimiento del 12%, aceptable para este tipo de porfirinas asimétricas. A su vez, el aldehído p-sustituido fue sintetizado de la reacción de Williamson entre γ -bromo-butirato de etilo y p-hidroxibenzaldehído en acetona anhidra y carbonato de potasio. El producto deseado se purificó por cromatografía en columna de SiO_2 . El aldehído (6) es inestable a temperatura ambiente y a la

luz, por lo que debe mantenerse en refrigeración y no almacenarse por periodos prolongados.



i) acetona, K_2CO_3 , 18-C-6, reflujo, 80% ; *ii*) $BF_3 \cdot OEt_2$, CH_2Cl_2 ; *iii*) DDQ, 12%; *iv*) K_2CO_3 , THF:H₂O (5:3), reflux, 79%

Esquema 4.2.1.1. Síntesis de precursores porfirínicos.

Las porfirinas dendronizadas de primera (**9**) y segunda generación (**10**) fueron preparadas empleando un método relativamente sencillo. Los dendrones funcionalizados con pireno de primera y segunda generación fueron acoplados a la porfirina precursora TMA (**8**) vía una reacción de esterificación en presencia de DCC, HOBt y DMAP (Esquema 4.2.1.2), conocida como reacción de Stiglich. Los rendimientos de estas reacciones fueron relativamente bajos (34% para TME-Py₂G1 y 24% para TME-Py₄G2) comparados con los rendimientos obtenidos para otras reacciones similares reportadas en la literatura.³³ En el esquema 4.2.1.3 se muestra el mecanismo de reacción de la esterificación de Stiglich, el cual empieza con la desprotonación del ácido por parte de la DCC y posterior ataque del carboxilato al carbono imínico de la DCC. El HOBt, que es agregado en cantidades catalíticas, ataca al carbonilo del sustrato y desplaza DCU, formando el éster activo. Al ser el HOBt un muy buen grupo saliente, la adición de un alcohol promueve la formación del éster y la regeneración del HOBt. Bajo las condiciones empleadas en este trabajo, se observó la formación del subproducto *N*-acilurea de la reacción de esterificación, el cual fue aislado y caracterizado por ¹H RMN. La formación del derivado *N*-acilurea se produce después del reacomodo del intermediario *C*-acilado; este paso suele ser lento y poco favorecido (Figura 4.2.1.1). Todos los productos son solubles en disolventes orgánicos, tales como acetona, diclorometano, cloroformo y tolueno.

Las porfirinas base libre TME-Py₂G1 y TME-Py₄G2 se coordinaron posteriormente con Zinc (II), haciéndolas reaccionar con Zn(AOc)₂·5H₂O. El avance de reacción fue monitoreado por espectroscopía UV-vis. La

desaparición de dos bandas Q es indicio de que la reacción de metalación ha sido completada. De esta forma, se sintetizaron los compuestos Zn-TME-Py₂G1 y Zn-TME-Py₄G2 (Figura 4.2.1.2).

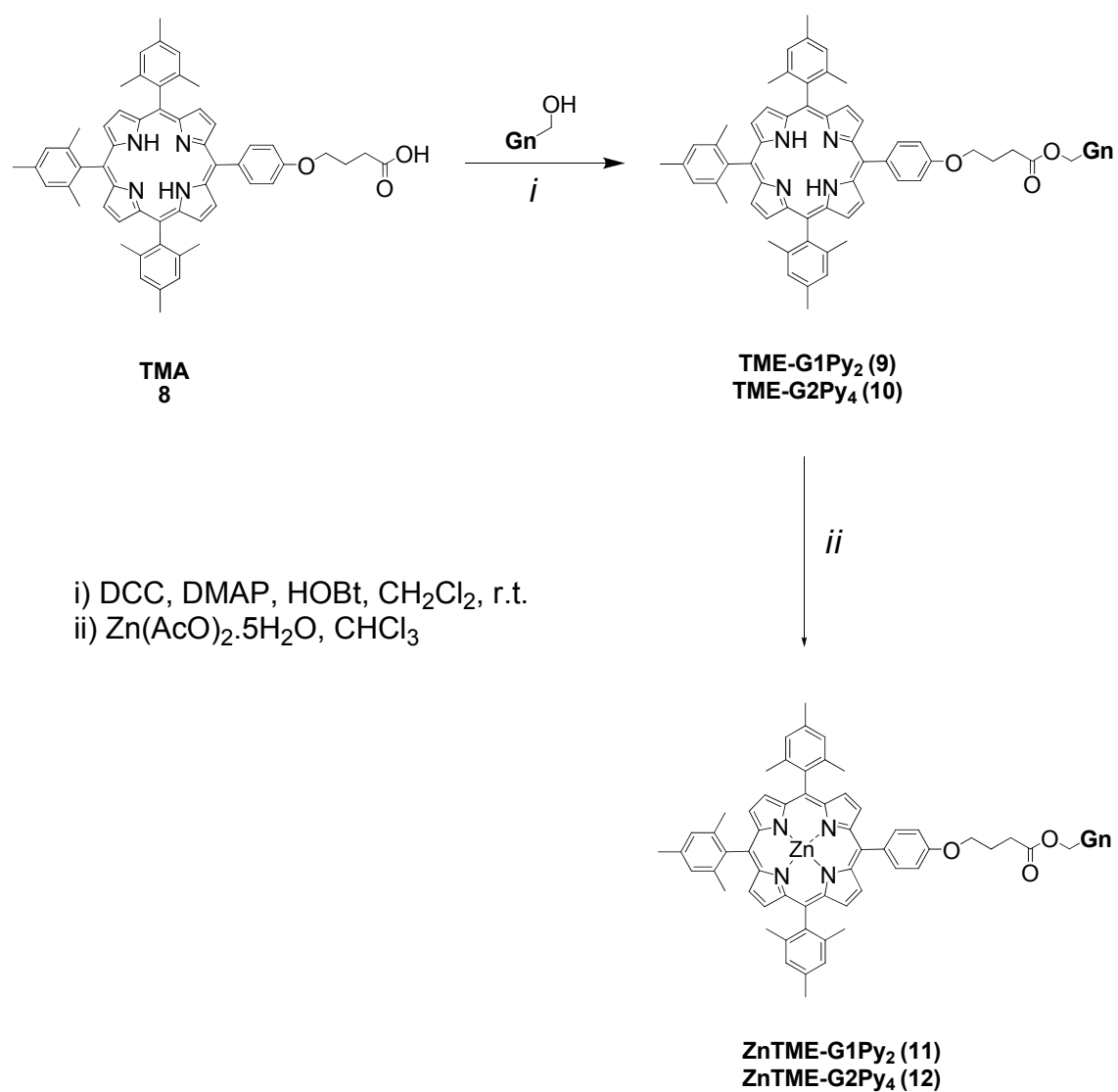
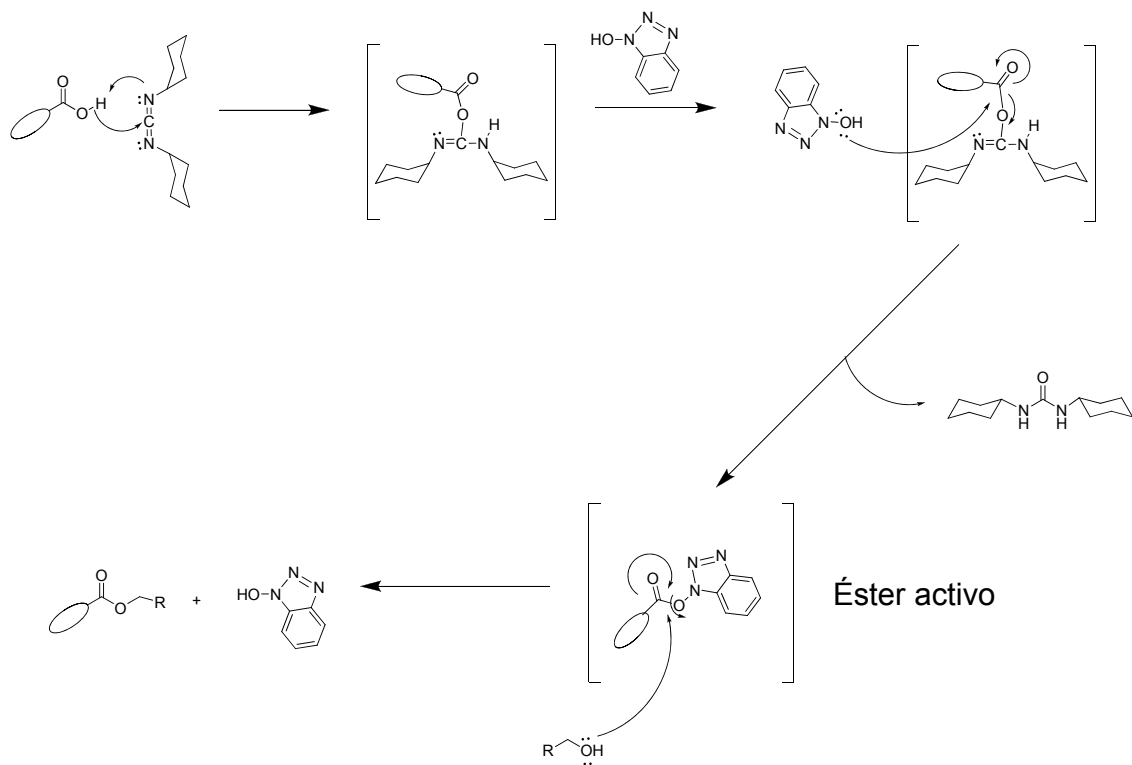


Figura 4.2.1.2. Ruta de síntesis de las porfirinas dendronizadas.



Esquema 4.2.1.3. Mecanismo de reacción de la esterificación de Stiglic.³³

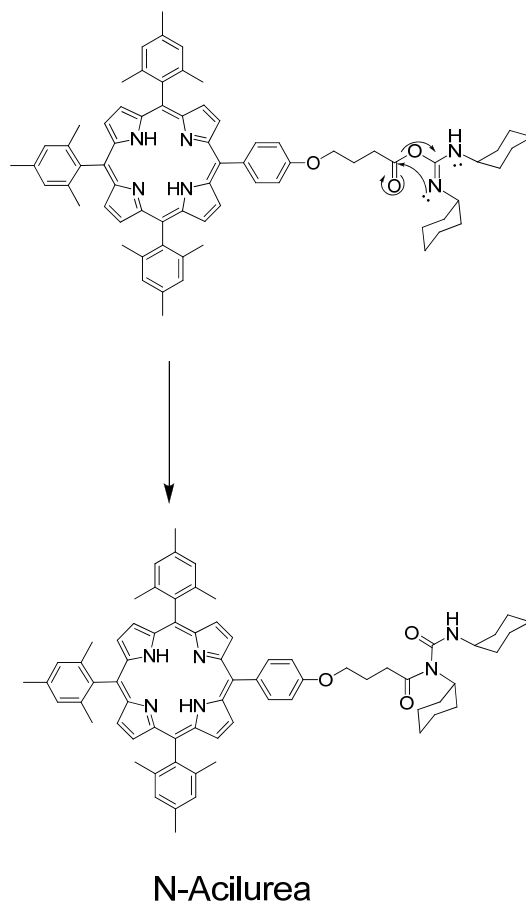


Figura 4.2.1.1. Formación del subproducto N-Acisurea.

Todos los compuestos sintetizados fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas (FT-IR, UV-Vis y ^1H RMN) y sus pesos moleculares fueron determinados por espectrometría de masas MALDITOF, usando ácido cinámico como matriz.

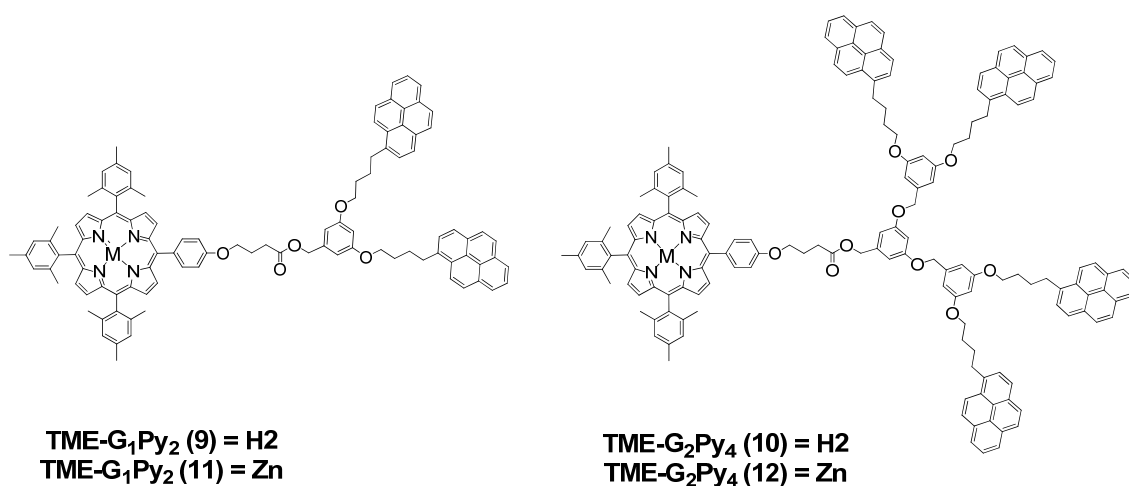


Figura 4.2.1.2. Porphirinas dendronizadas de primera y segunda generación.

El espectro de ^1H RMN de TME-Py₂G₂ (**10**) se muestra en la Figura 4.2.1.3. El análisis de dicho espectro muestra tres señales a 8.82, 8.70 y 8.66 ppm, debidas a los protones presentes en el anillo de porfirina con simetría A₃B. Además, es posible percibir los protones aromáticos del pireno en el rango entre 8.26-7.81 ppm. Por otro lado, los protones aromáticos del anillo bencílico en la posición *meso* de la porfirina se observan a 7.29 y 7.20 ppm debidos a los protones *m'''* y *m''*, respectivamente. Cuatro diferentes señales aparecen entre 6.68-6.40 ppm que corresponden a los protones *-orto* y *-para* del esqueleto de poli-benciléter. Adicionalmente, es posible observar las señales a 5.15 y 4.96 ppm con intensidades relativas 2:1 debidas a los metilenos bencílicos. Las señales alifáticas de la cadena alquílica en la unidad butirato y los metilos de

los mesitilos en posiciones *meso* de la porfirina aparecen en el rango de 4.23-1.92 ppm. Finalmente, la señal ancha a -2.47 ppm corresponde a los protones altamente protegidos de las aminas internas del macrociclo de porfirina.

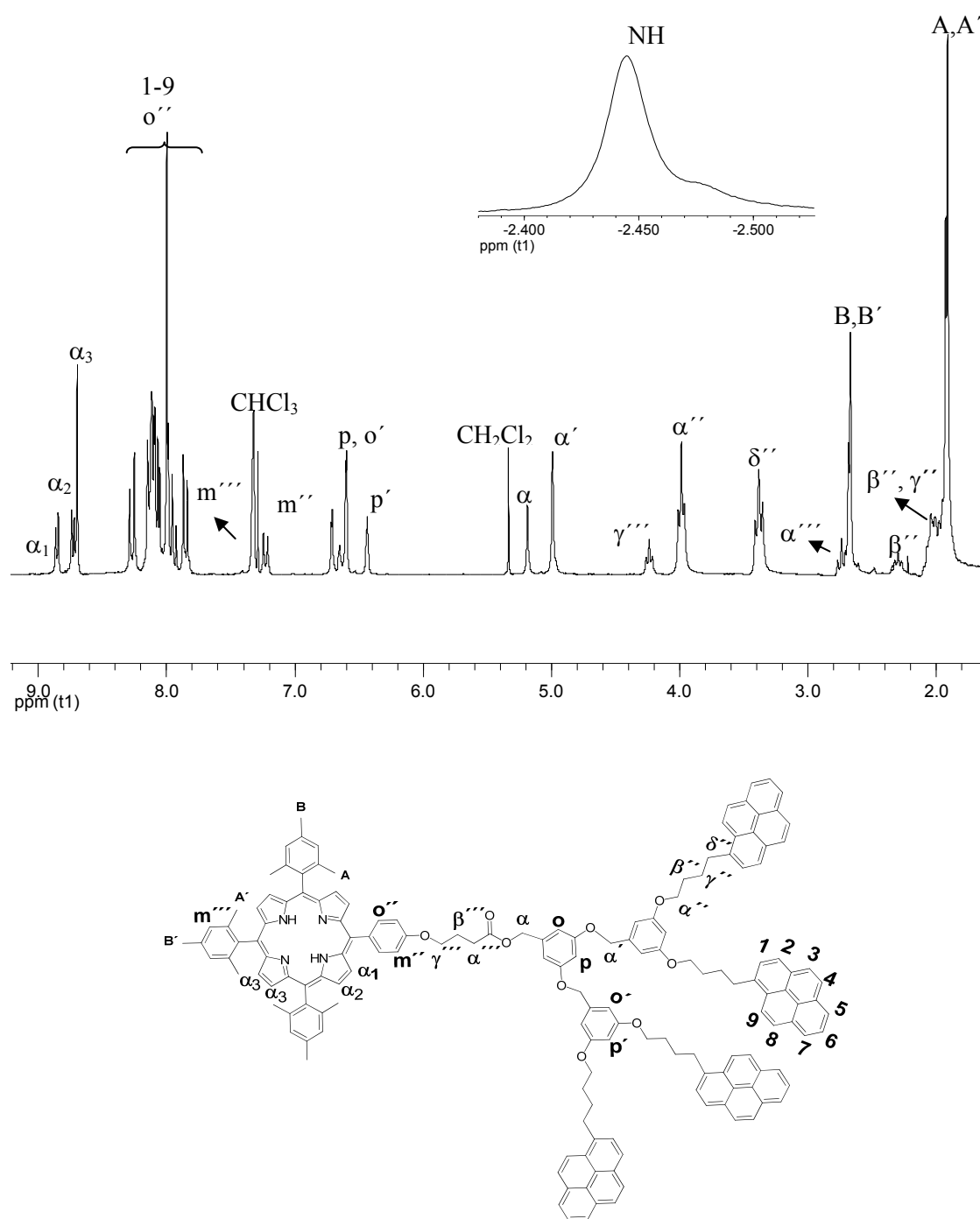


Figura 4.2.1.3. ¹H RMN de TME-Py₂G₂ (10) en CDCl₃ a 400 MHz.

Las porfirinas metaladas Zn-TME-Py₂G1 y Zn-TME-Py₄G2 se caracterizaron de igual manera, empleando las técnicas espectroscópicas estándar. El espectro de ¹H RMN de estos compuestos muestra las mismas características de sus pares sin coordinar, salvo que desaparece la señal a -2.5 ppm.

En el estudio de macromoléculas dendríticas, la técnica de espectrometría de masas MALDI-TOF ha demostrado ser una herramienta poderosa para la elucidación estructural. Esta técnica se basa en la ionización suave de las muestras que han sido depositadas sobre una matriz adecuada. La elección de la matriz es sumamente importante, ya que de ella depende que la muestra se ionice adecuadamente, en ocasiones se agregan sales de litio para favorecer la formación de iones positivos. Después de efectuar un análisis de las matrices disponibles, se escogió el ácido cinámico por mostrar los mejores resultados. De esta forma, fue posible obtener espectros de masas donde el único pico presente, correspondía al del ión molecular. En la Figura 4.2.1.4 se muestra el espectro MALDITOF del compuesto Zn-TME-Py₄G2 usando ácido cinámico como matriz. De acuerdo al espectro, el peso molecular del compuesto Zn-TME-Py₄G2 es de 2296.37 g/mol, lo cual es congruente con el peso molecular esperado (2296.95 g/mol).

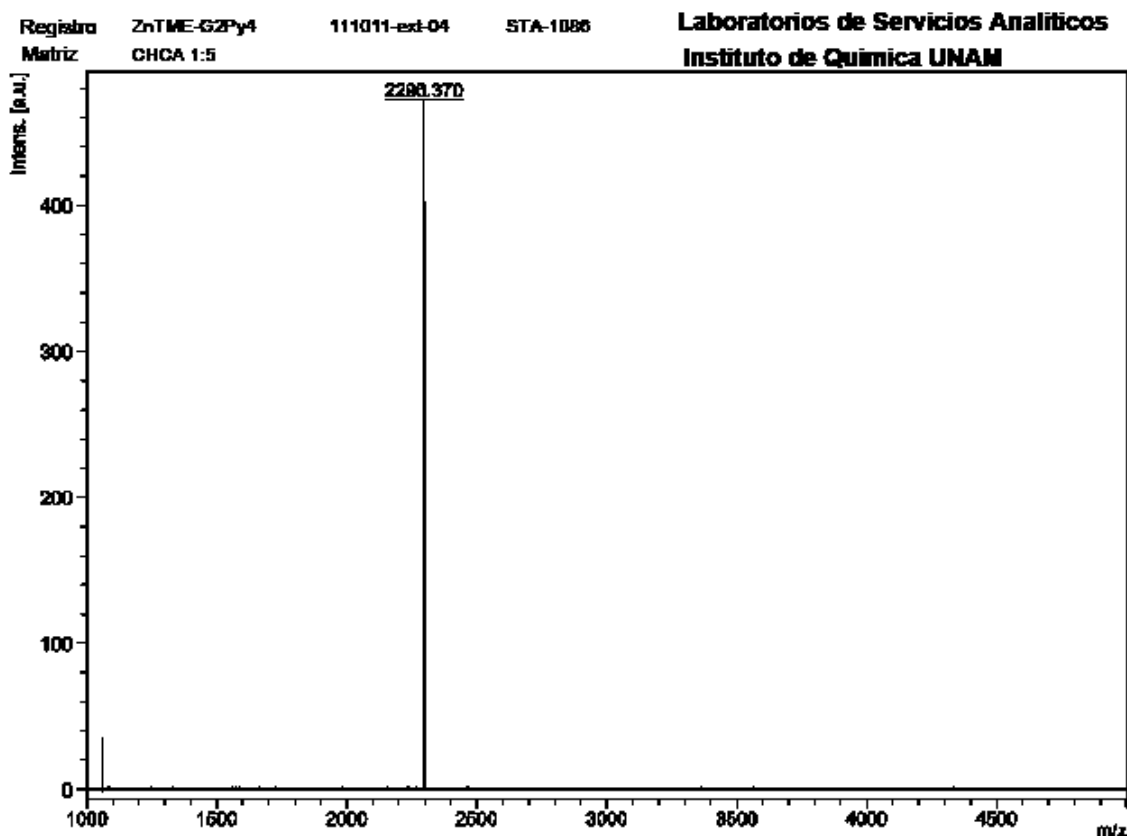


Figura 4.2.1.4. Espectro de MALDITOF del compuesto Zn-TME-Py₄G₂.

Además, se muestra una ampliación de la región circundante al pico del ión molecular y se compara con el patrón isotópico calculado a partir del software Bruker Daltonics flexAnalysis. En la figura 4.2.1.5, se observa que todos los picos coinciden para la distribución isotópica del espectro experimental y calculado de la muestra Zn-TME-Py₄G₂. De esta forma, se determinó sin ambigüedad la estructura de los compuestos estudiados. Todos los productos finales sintetizados fueron analizados con la misma técnica y en todos los casos coincidió el peso molecular y la distribución isotópica del espectro experimental y el teórico.

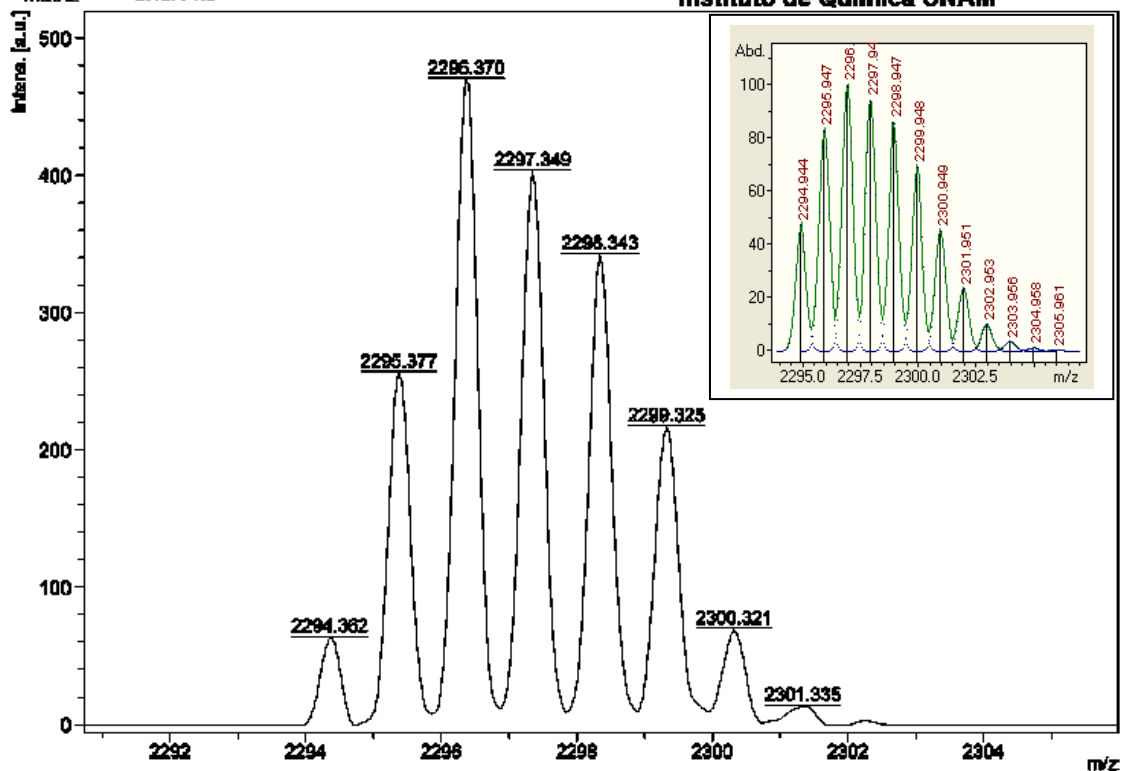


Figura 4.2.1.5. Distribución isotópica del compuesto Zn-TME-Py₄G₂. Cuadro interno: Distribución isotópica calculada para la muestra.

4.2.2 Estudio de las propiedades fotofísicas de las porfirinas dendronizadas M-TME-Gn (M = H₂, Zn)

Los espectros de absorción de los compuestos TME-Py₂G₁ y TME-Py₄G₂ muestran características muy similares a otros compuestos de pireno con longitudes de absorción máxima a $\lambda_{\text{max}} = 344$ nm, atribuibles a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ del pireno. Adicionalmente, se observa la banda de Soret alrededor de $\lambda = 416$ nm ($\lambda = 414$ nm para TME-Py₂G₁ y $\lambda = 418$ nm para TME-Py₄G₂). Las bandas Q del anillo de porfirina aparecen arriba de $\lambda = 450$ nm. Los espectros de absorción de las porfirinas dendronizadas semejan la superposición de los espectros de absorción del pireno y la tetrafenilporfirina (TPP), lo cual sugiere

que no existe una interacción electrónica fuerte entre ambos cromóforos. Al calcular la relación de las absorbancias de pireno y porfirina ($A_{py}(344\text{ nm})/A_{por}(\text{Soret})$) para TME-Py₂G1 y TME-Py₄G2, se obtienen valores de 0.18 y 0.37, respectivamente. El valor dos veces mayor de A_{py}/A_{por} para TME-Py₄G2 confirma que dicho compuesto contiene el doble de unidades de pireno, tal como se espera para la estructura química propuesta. Usando un valor de coeficiente de extinción molar (ϵ_{py}) de 42,250 M⁻¹cm⁻¹ para los derivados de pirenilbutanol en THF, reportado en la literatura,^{20,21} el coeficiente de extinción molar de la porfirina (ϵ_{por}) arroja un valor de 463,000 M⁻¹cm⁻¹. Este valor es parecido a los 470,000 M⁻¹cm⁻¹, descrito en la literatura para TPP.

Los espectros de emisión de las porfirinas dendronizadas TME-Py₂G1 y TME-Py₄G2 fueron obtenidos excitando a una longitud de onda de $\lambda_{exc} = 344\text{ nm}$ en THF a temperatura ambiente. Las características de fluorescencia de estos sistemas son similares a la de los dendrones marcados con pireno: emisión de monómero a $\lambda_M = 376\text{ nm}$ y de excímero a $\lambda_E = 476\text{ nm}$. Sin embargo, una nueva banda aparece a $\lambda = 651\text{ nm}$ que corresponde a la emisión de porfirina. Por otro lado, se midieron los valores de la relación I_E/I_M para los compuestos TME-Py₂G1 y TME-Py₄G2 obteniéndose valores de 0.58 y 1.46, respectivamente. Este decremento respecto a los valores de los dendrones libres (0.69 y 3.05 para G1OH y G2OH, respectivamente) sugiere que la eficiencia de formación de excímero es menor para las porfirinas dendronizadas.

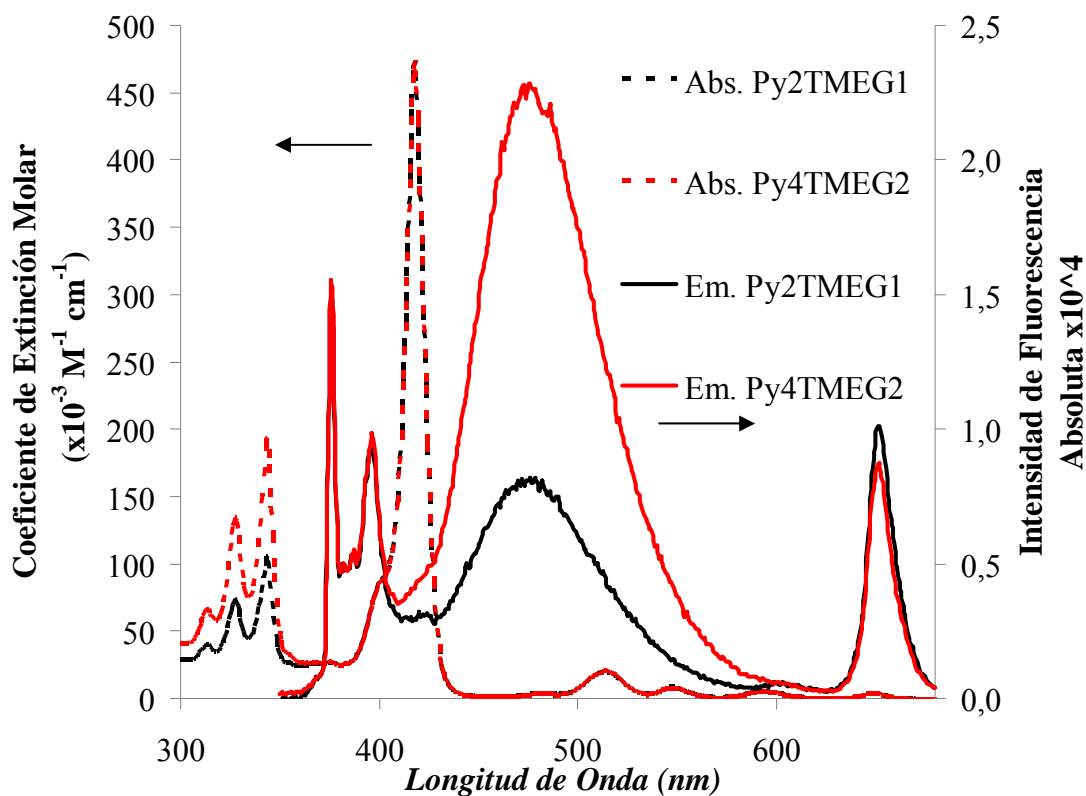


Figura 4.2.2.1. Espectro de emisión comparado con el de absorción de la serie TMEGn (THF, [Py] = 10^{-6} M).

Los espectros de absorción de los compuestos Zn-Py₂TMEG1 y Zn-Py₄TMEG2 muestran características similares a las de sus contrapartes sin coordinar: absorción máxima de pireno a $\lambda_{\text{max}} = 344$ nm, debida a la transición $S_0 \rightarrow S_2$. Adicionalmente, se observa la banda de Soret alrededor de $\lambda = 417$ nm y arriba $\lambda = 450$ nm la presencia de dos bandas Q del anillo de porfirina. La desaparición de dos bandas Q, respecto a sus pares sin coordinar, demuestra que la reacción de metalación procedió eficazmente. Nuevamente, los espectros de absorción de las porfirinas dendronizadas Zn-Py₂TMEG1 y Zn-Py₄TMEG2 semejan la sobreposición de los espectros de absorción del

pireno y la tetrafenilporfirina (TPP), lo cual sugiere que no existe una interacción electrónica fuerte entre ambos cromóforos.

Los espectros de emisión de las porfirinas dendronizadas Zn- Py₂TMEG1 y Zn-Py₄TMEG2 fueron obtenidos excitando a $\lambda_{exc} = 344$ nm en THF a temperatura ambiente. Los espectros de fluorescencia de los compuestos Zn-Py₂TMEG1 y Zn-Py₄TMEG2 muestran la típica emisión de monómero de pireno a $\lambda_M = 376$ nm y de excímero a $\lambda_E = 476$ nm. Cabe señalar que la aparición de dos bandas a 600 nm y 650 nm, que corresponden a la emisión del anillo de porfirina. Éstas últimas son imagen especular de la absorción de las bandas Q de la porfirina. La banda a 417 nm en los espectros de emisión de las porfirinas TME-Py₂G1 y TME-Py₄G2 se puede atribuir a la respuesta del monocromador del equipo.

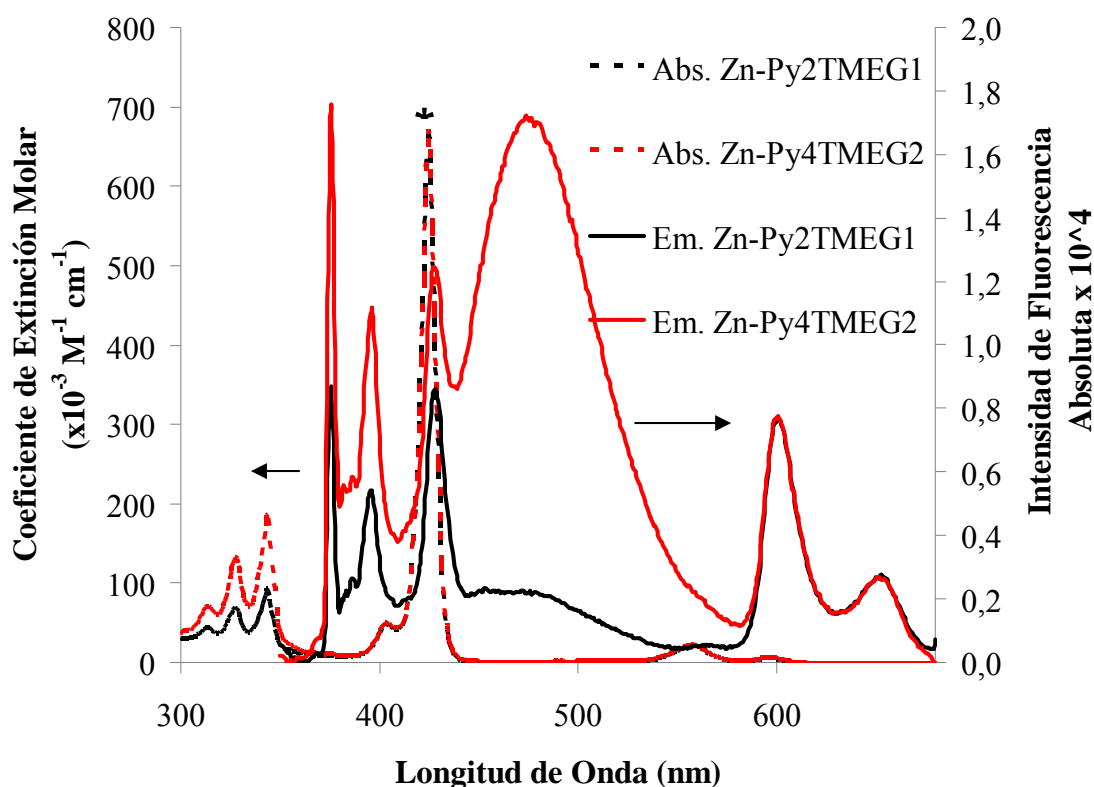


Figura 4.2.2.2. Espectro de emisión comparado con el de absorción de la serie Zn-TMEGn (THF, [Py] = 10^{-6} M). Para la emisión: señal a 417 nm atribuida a la dispersión de luz.

4.2.3 Estudio de la transferencia de energía (FRET) en las porfirinas dendronizadas M-TME-Gn (M = H2, Zn)

Del análisis de los espectros de emisión para la serie de compuestos M-TME-Gn (M = H2, Zn), se observó que la emisión de pireno ($\lambda_{exc} = 344$ nm) se extingue casi por completo y que adicionalmente aparecen las bandas correspondientes a la emisión de porfirina. El grado de extinción de la fluorescencia puede variar dependiendo del compuesto, sin embargo, se encuentra por encima del 90% en todos los casos (Tabla 4.2.3.1).

La extinción de la fluorescencia de pireno en los compuestos TME-Py₂G1 y TME-Py₄G2 es simultánea a la aparición de una nueva banda de emisión a 651

nm que proviene de la unidad de porfirina. Es remarcable que este fenómeno ocurre después de excitar a $\lambda_{exc} = 344$ nm, región en la que absorbe principalmente el pireno. El dramático apagamiento de la fluorescencia del donador (monómero y excímero de pireno) al igual que el aumento en la emisión del aceptor (unidad de porfirina) es una señal clara de que un fenómeno de transferencia de energía (FRET) está ocurriendo en las porfirinas dendronizadas TME-Py₂G1 y TME-Py₄G2.

Para calcular la eficiencia de transferencia de energía E_{FRET} se emplea la Ecuación 8. Para ello, se asigna un valor de rendimiento cuántico de 1 al compuesto modelo pirenbutanol, de lo cual se deriva que los dendrones marcados con pireno G1OH y G2OH tienen un rendimiento cuántico relativo de 0.95 y 0.94, respectivamente. De esta manera, es posible obtener el rendimiento cuántico de los compuestos TME-Py₂G1 y TME-Py₄G2 (1.93×10^{-3} y 3.0×10^{-3}). Una vez hecho esto, se obtienen los valores de E_{FRET} de 99.8% y 99.6%, para TME-Py₂G1 y TME-Py₄G2 respectivamente (Tabla 4.2.3.1). Se observa que el % E_{FRET} es prácticamente cuantitativo para ambos compuestos. Esto lleva a concluir que existe un proceso de transferencia de energía muy eficiente del donador (monómero de pireno y excímero) al aceptor (porfirina) después de excitar al donador a $\lambda_{exc} = 344$ nm.

En el caso de las porfirinas metaladas Zn-Py₂TMEG1 y Zn-Py₄TME-G2 el % E_{FRET} también es muy alto, 99.8% y 99.6% respectivamente (Tabla 4.2.3.1). De aquí se concluye que en los sistemas híbridos pireno/porfirina, el carácter aceptor de la porfirina base libre y la porfirina metalada es prácticamente el mismo.

Tabla 4.2.3.1. Rendimientos cuánticos relativos de pireno y %E_{FRET} de las porfirinas dendronizadas.

Compuesto	Rendimiento Cuántico Relativo (Φ_{Py}) ($\lambda_{exc} = 344 \text{ nm}$)	% E_{FRET} (% Transferencia de Energía)
Pirenbutanol	1.0	-----
Py ₂ -G1OH	0.95	-----
Py ₄ -G2OH	0.94	-----
Py ₂ -TMEG1	1.9×10^{-3}	99.8%
Py ₄ -TMEG2	3.0×10^{-3}	99.6%
Zn- Py ₂ TMEG1	1.9×10^{-3}	99.8%
Zn- Py ₄ TMEG2	3.0×10^{-3}	99.6%

De acuerdo con la arquitectura molecular de los compuestos TME-Py₂G1 y TME-Py₄G2, se esperaría una disminución en la eficiencia de transferencia de energía (E_{FRET}), debido al incremento en la distancia donador-aceptor conforme aumenta la generación en las porfirinas dendronizadas.¹¹ No obstante, el valor de transferencia de energía de la primera y la segunda generación es prácticamente el mismo. Esto podría deberse a que el radio de Förster para ambos compuestos es muy similar (5.2 nm), y por lo tanto, la distancia donador-aceptor efectiva es parecida para ambas generaciones. Este último argumento está respaldado por el modelo de plegamiento de dendrones de Mutukumar-Lescanec,²⁶ que indica que conforme aumentan las generaciones de los dendrímeros, existe un plegamiento de la periferia hacia el núcleo. De esta forma, la distancia efectiva donador (pireno) / aceptor (porfirina) debe ser muy parecida para los compuestos TME-Py₂G1 y TME-Py₄G2. Se observa que

las porfirinas dendronizadas coordinadas con Zinc presentan el mismo comportamiento.

Dado lo anterior, puede concluirse que los sistemas M-TMEGn (M =H₂, Zn) presentan un fenómeno de transferencia de energía altamente eficiente debido a que el par donador-aceptor (pireno-porfirina) posee una sobreposición espectral adecuada. Además, el rendimiento cuántico de los dendrones marcados con pireno GnOH es muy alto y, a su vez, el coeficiente de extinción molar de la porfirina es muy grande (463,000 M⁻¹cm⁻¹). La eficiencia de transferencia de energía se mantiene prácticamente al 100% para la porfirinas dendronizadas de primera y segunda generación.

Como consecuencia de la estructura de las porfinas dendronizadas, dos procesos fotofísicos se encuentran en competencia: la formación de excímeros de pireno y la transferencia de energía de monómero de pireno al núcleo de porfirina (Figura 4.2.3.1).

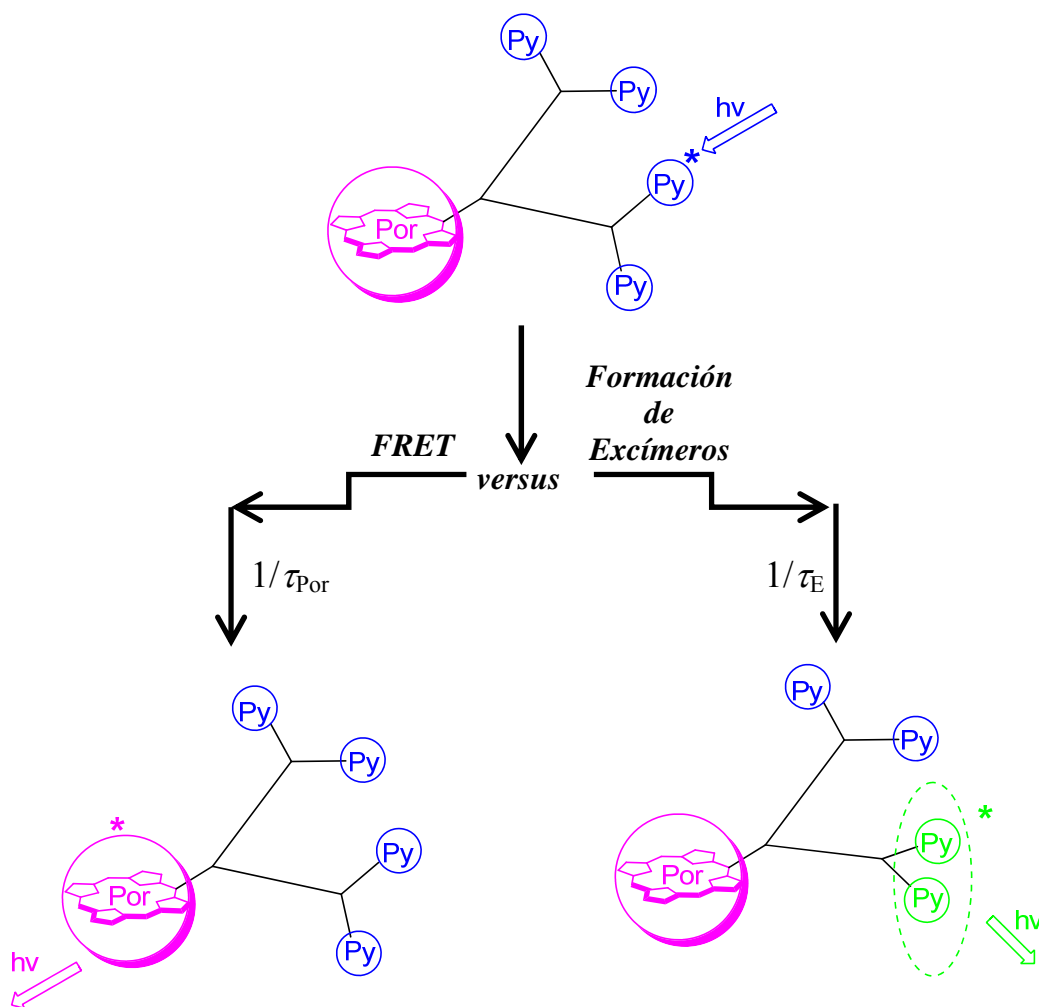


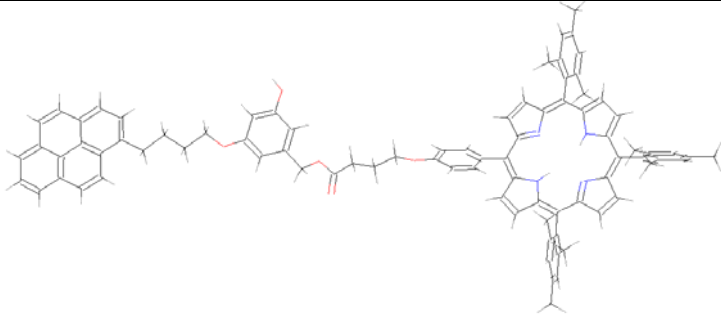
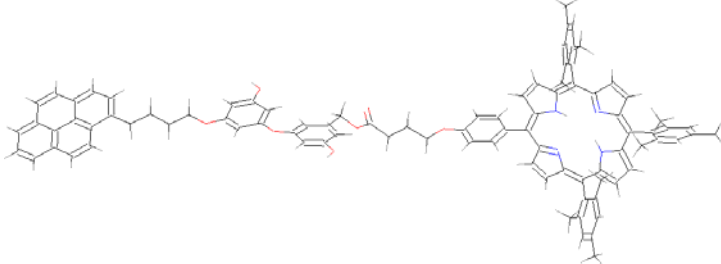
Figura 4.2.3.1. Representación de los procesos fotofísicos predominantes de las porfirinas dendronizadas.

Como se ha demostrado en el presente trabajo, en los sistemas estudiados el proceso dominante es la transferencia de energía de pireno al núcleo de porfirina, sin embargo, se observa la presencia de excímero remanente (Figura 4.2.2.1 y 4.2.2.2). La desactivación de fluorescencia es prácticamente cuantitativa, debido a que el proceso de transferencia de energía ocurre más rápidamente (10^{-12} s) que el de formación de excímeros de pireno (10^{-9} s).¹¹ La alta transferencia de energía se encuentra favorecida energéticamente por la sobreposición de los espectros de absorción de porfirina y de emisión de

pireno. Lo anterior explica porque la transferencia de energía es tan alta, tanto en los sistemas híbridos pireno/porfirina base libre y metalada; puesto que la diferencia entre la absorción de Soret (la de mayor coeficiente de extinción molar) es de 2 nm entre una y otra, no se altera de forma dramática el valor de la integral de sobreposición espectral.

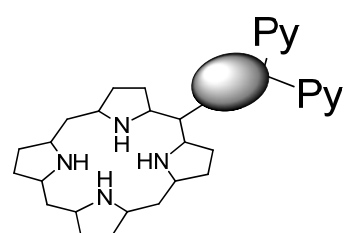
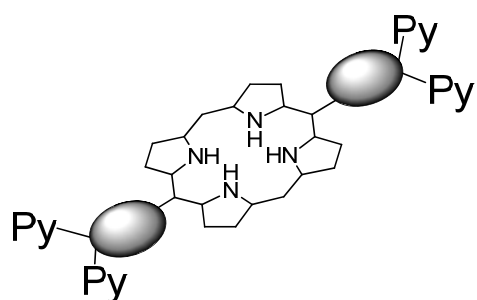
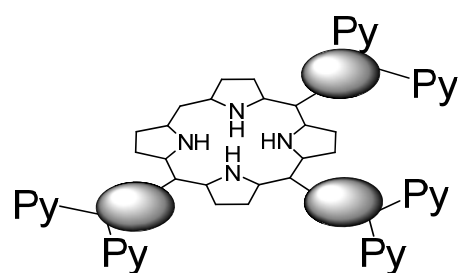
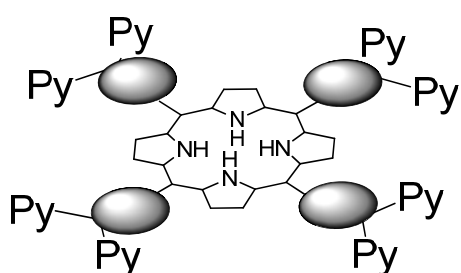
Se calculó el radio de Förster para el par pirenbutanol / tetrafenilporfirina y se determinó el valor de $R_0 = 5.2$ nm. Lo anterior significa que a una distancia de 5.2 nm entre el donador (pireno) y el aceptor (porfirina) el % FRET es del 50%. El análisis mediante el programa *Hyperchem* de la distancia pireno-porfirina para los compuestos TME-Py₂G1 y TME-Py₄G2 resultó ser menor a 5.2 nm para ambos casos (Tabla 4.2.3.2). Dado que en los compuestos estudiados la distancia donador-aceptor no cruza el umbral de radio de Förster, la transferencia de energía se mantiene cercana al 100%.

Tabla 4.2.3.2. Distancias donador-aceptor en los compuestos estudiados.

	Estructura	Distancia Pireno-Porfirina (nm)
TME-Py ₂ G1		3.0
TME-Py ₄ G2		3.5

4.3 PORFIRINAS PARCIAL Y COMPLETAMENTE SUSTITUÍDAS MARCADAS CON PIRENO

$M-A_nB_m$ ($M = H_2, Zn$)



4.3.1 Síntesis y caracterización de porfirinas M-A_nB_m (M = H₂, Zn)

La síntesis de porfirinas con propiedades electrónicas específicas es de suma importancia debido a la demanda que existe de nuevas tecnologías que presenten propiedades determinadas. Particularmente importante es el desarrollo de compuestos multicromofóricos que tengan la habilidad de coleccionar la luz y redirigirla hacia una posición focal.³² Con la finalidad de estudiar el efecto de la concentración local de pireno en la transferencia de energía en porfirinas, se realizó la síntesis de una familia de porfirinas parcial y completamente sustituidas en las posiciones *meso* con dendrones tipo Fréchet que contienen pirenos terminales. Para ello, se empleó la reacción de Lindsey la cual es muy versátil en la obtención de porfirinas con diferente simetría.²⁹ El método de Lindsey difiere de otros protocolos de síntesis de porfirinas (Rothermund y Adler-Longo), ya que permite obtener derivados porfirínicos con diferentes demandas estéricas y electrónicas o bien, con grupos sensibles a las condiciones de los otros métodos. Típicamente, la reacción de Lindsey permite obtener toda la gama de porfirinas *meso* sustituidas: A₄, A₃B, *cis* A₂B₂, *trans* A₂B₂, AB₃ y B₄, dependiendo de la estequiometría de la reacción. Adicionalmente, la caracterización de los productos obtenidos es relativamente simple por un análisis de la simetría, multiplicidad e integración de las señales aromáticas del macrociclo de porfirina en RMN de ¹H. En el esquema 4.3.1.1, se muestran todas las porfirinas que se pueden obtener a partir de la condensación de dos aldehídos y pirrol. Las porfirinas *cis* A₂B₂ y *trans* A₂B₂ se obtienen en rendimientos muy bajos y la separación de estos isómeros por técnicas cromatográficas estándar es muy complicada.

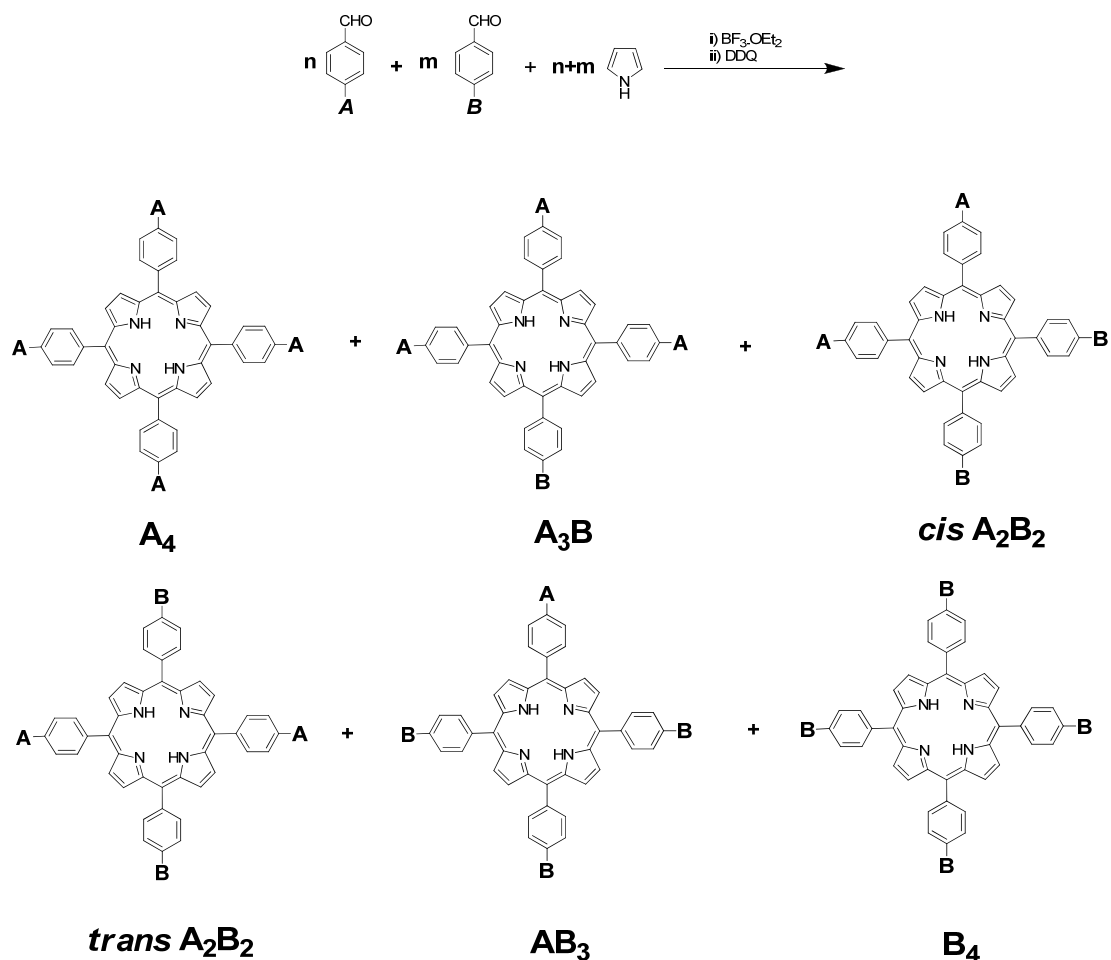
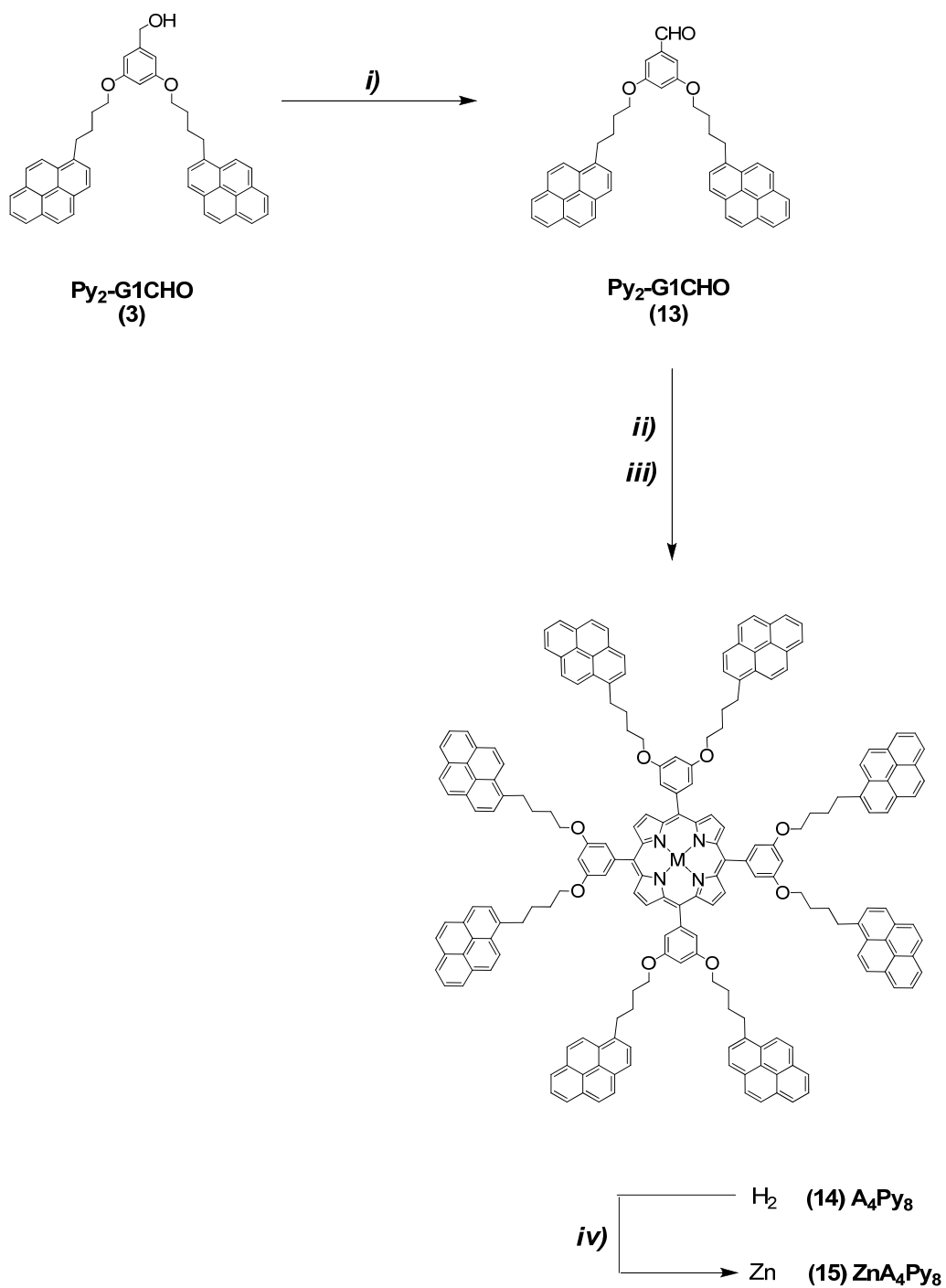


Figura 4.3.1.1. Productos obtenidos de la reacción de Lindsey.

En el esquema 4.3.1.1 se muestra la ruta de síntesis empleada para la síntesis de la porfirina simétrica tipo A_4 . El aldehído (**13**) fue sintetizado a través de la reacción de oxidación del dendrón (**3**) con MnO_2 con un rendimiento del 86%, sin que se observara formación de otros subproductos. Este compuesto fue purificado mediante recristalización a partir de hexano. La porfirina simétrica Py_8A_4 (**14**) fue obtenida de la condensación de cuatro equivalentes del aldehído (**13**) y cuatro equivalentes de pirrol bajo las condiciones clásicas de Lindsey con un rendimiento del 31 %. Este puede considerarse un rendimiento alto para este tipo particular de compuestos.^{6,7} Los reactivos (**13**) y (**3**) fueron agregados en proporción isoestequiométrica para asegurar la formación del producto tipo

A₄. De esta forma se obtuvo la porfirina simétrica Py₈A₄ (**14**) sin que se observara formación de subproductos parcialmente sustituidos. El compuesto Py₈A₄ (**14**) fue purificado por cromatografía en columna en SiO₂. La porfirina base libre Py₈A₄ (**14**) fue posteriormente coordinada con Zinc, haciéndola reaccionar con Zn(AOc)₂·5H₂O en diclorometano. Un indicativo de que la reacción procedió es que el color de la solución cambia de guinda opaco a púrpura intenso. El desplazamiento en cromatografía en capa fina (TLC) de la porfirina base libre y metalada es prácticamente idéntico, por lo que el avance de reacción fue monitoreado por espectroscopía UV-Vis. La desaparición completa de dos bandas Q es indicio de que la reacción ha procedido en su totalidad. Debido a la dificultad para separar la porfirina base libre y la metalada por cromatografía en columna, uno debe asegurarse que la reacción proceda cuantitativamente. De esta manera se obtuvo el compuesto Zn-Py₈A₄ (**15**).



i) MnO_2 (12eq.), THF, T. A., 86%; ii) Pirrol, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CHCl_3 , T.A.; iii) DDQ, reflujo, 31%;
 iii) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CHCl_3 , reflujo, 86%.

Esquema 4.3.1.1 Ruta de síntesis para la obtención de las porfirinas tipo A_4 .

En la Figura 4.3.1.2 se muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto Zn-Py₈A₄ (**15**). La señal a 9.0 ppm corresponde a los protones del macrociclo de porfirina; cabe señalar que esta señal es simple, lo cual evidencia que la simetría del macrociclo es A₄, ya que todos los protones pirrólicos son equivalentes. La señal entre 8.10-7.67 ppm se atribuye a los protones aromáticos del pireno (H₁₋₉), mientras que la doble centrada a 7.32 ppm con una constante de acoplamiento J = 2.03 Hz corresponde al protón *orto* del anillo aromático en posición *meso*. Es notable el desplazamiento ($\Delta\delta = 0.39$ ppm) de los protones en posición *orto* del anillo aromático *meso*-sustituido respecto a los protones *orto* del aldehído G1CHO. Esto se debe a que estos protones se encuentran dentro de la zona de desprotección del macrociclo aromático de porfirina. El protón en posición *para* aparece como una señal múltiple en 6.76 ppm. Se nota que hay una pérdida de la resolución de las señales respecto al aldehído G1CHO, donde todavía es posible distinguir la multiplicidad (señal triple) de ese protón en posición *para*. Finalmente a 3.96 ppm, 3.23 ppm y 1.86 ppm se observan los protones α , β , γ y δ de la cadena alquílica, respectivamente.

El espectro de ^1H RMN de la porfirina base libre Py₈A₄ (**14**) es idéntico al de su homólogo metalado, salvo por la aparición de la señal en -2.5 ppm, correspondiente a los protones de las aminas internas del macrociclo (ver anexos).

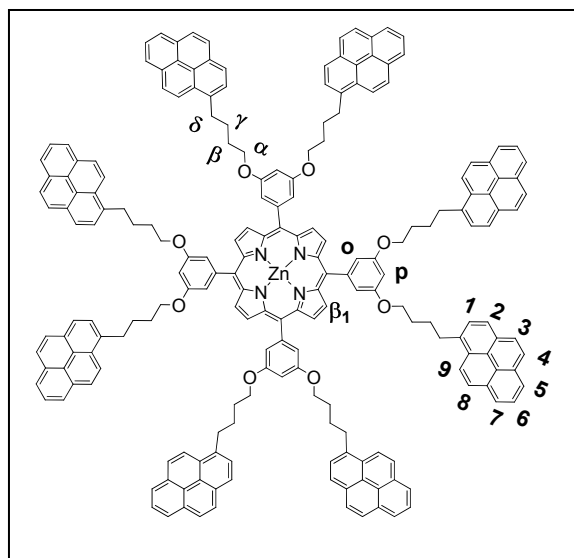


Figura 4.3.1.2 Estructura de Zn-Py₈A₄ (15).

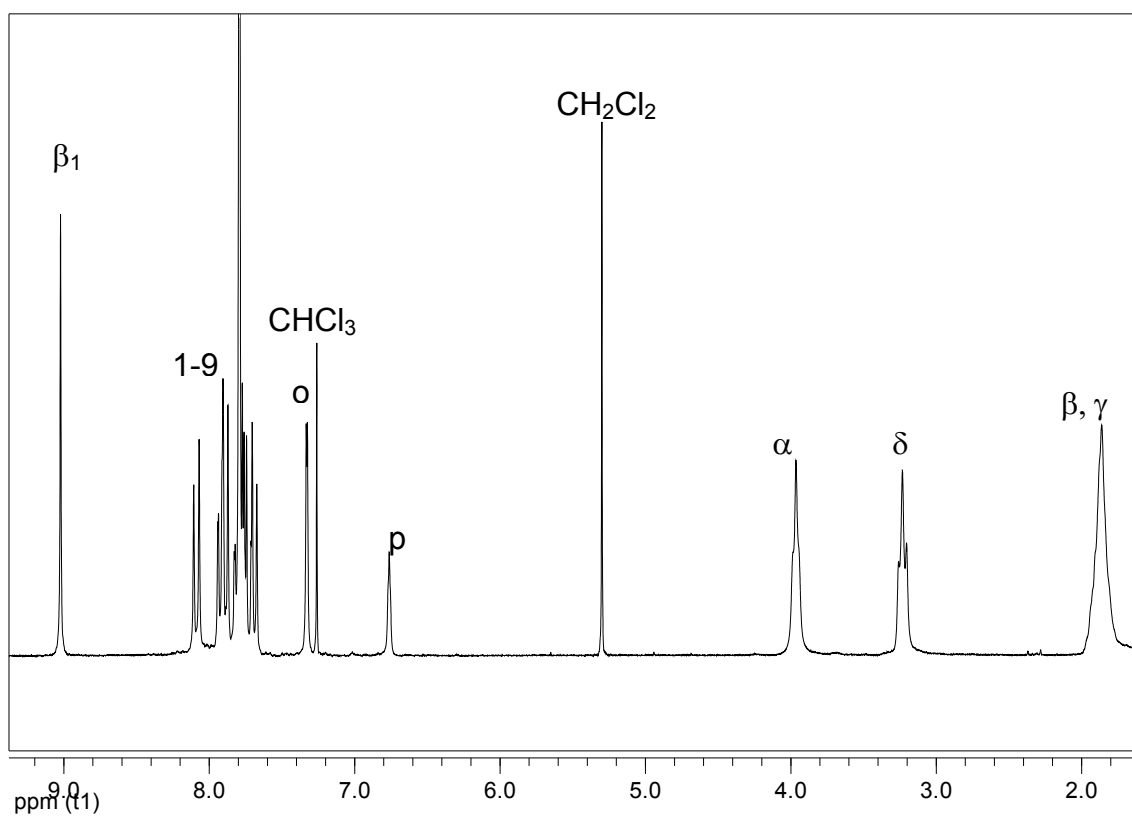


Figura 4.3.1.3 Espectro ¹H RMN de Zn-Py₈A₄ (15) en CDCl₃ a 400 MHz.

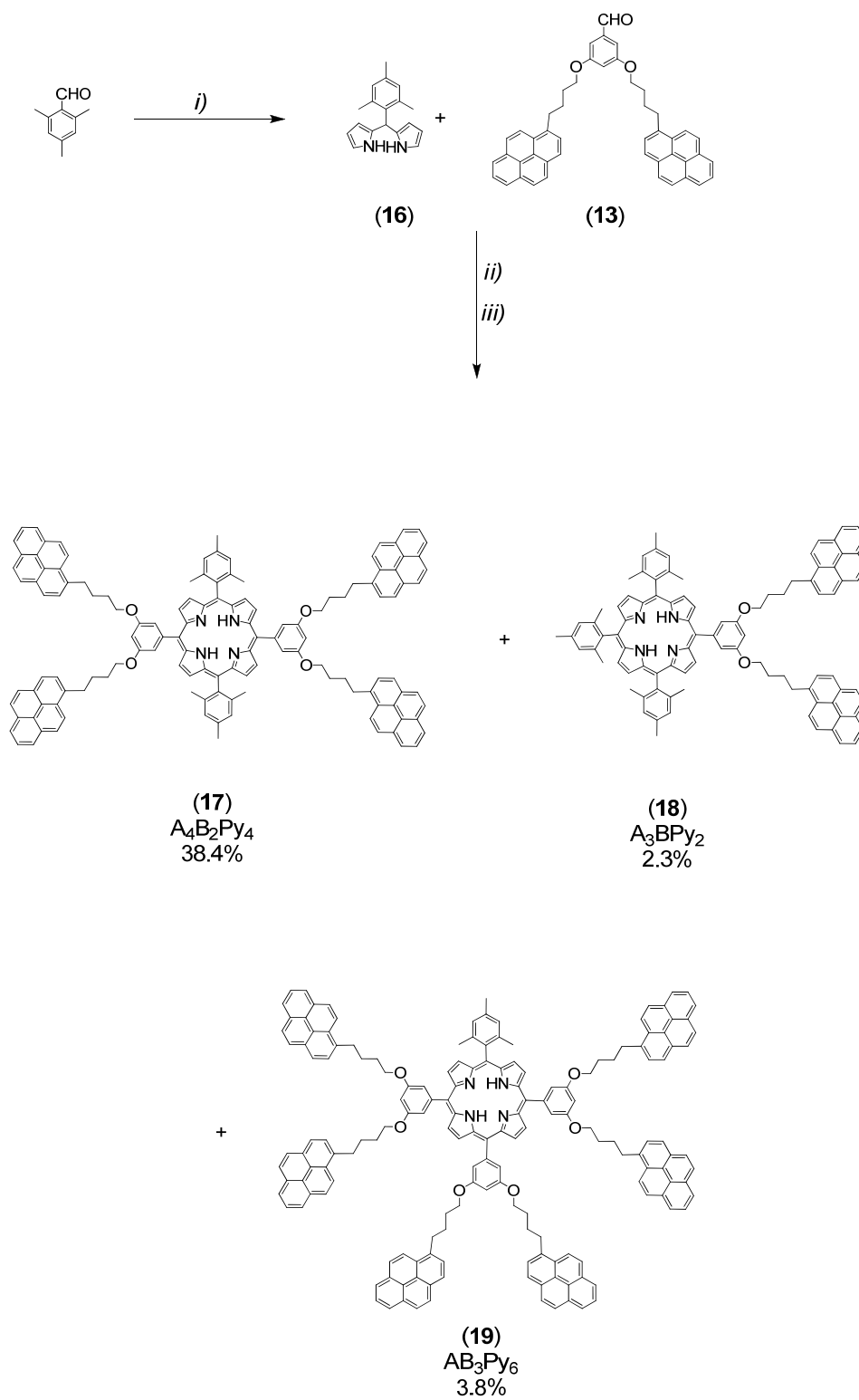
En la reacción de Lindsey entre pirrol y aldehído, los productos tienen una distribución estadística que depende de los equivalentes de cada uno de los reactivos agregados, lo cual limita las síntesis de las porfirinas simétricas tipo A_2B_2 . Adicionalmente, las porfirinas *cis* A_2B_2 y *trans* A_2B_2 son muy difíciles de purificar por cromatografía en columna, por lo cual es necesario diseñar una estrategia sintética para la obtención selectiva del isómero *trans* A_2B_2 . Dado lo anterior, se emplea una estrategia alterna para la síntesis de dicho producto, empleando un aril-dipirrolmetano y el aldehído correspondiente. De esta manera, se obtiene el isómero *trans* A_2B_2 de manera selectiva. El mesitil-dipirrometano (DPM) se sintetizó haciendo reaccionar mesitilaldehído con un exceso de pirrol (40 eq.) en presencia de $BF_3 \cdot OEt_2$ como catalizador; en esta reacción, el pirrol actúa como reactivo y como disolvente. El rendimiento del dipirrolmetano fue del 36% tras efectuar su purificación por varias cromatografías en columna y cristalización. Este compuesto mostró ser muy sensible a la temperatura y a la luz, por lo cual debe mantenerse a temperatura ambiente y protegido de la luz. La porfirina $Py_4A_2B_2$ (**17**) se obtuvo haciendo reaccionar dipirrolmetano (**16**) con el aldehído (**13**), también bajo las condiciones de Lindsey con un rendimiento del 20%, el cual es un rendimiento aceptable en la síntesis de porfirinas.^{6,7} Como subproductos de reacción se obtuvieron las porfirinas parcialmente sustituidas Py_6AB_3 y Py_2A_3B con rendimientos de 3.8% y 2.3%, respectivamente. Estos subproductos fueron caracterizados por 1H RMN y espectrometría de masas MALDITOF.

La porfirina base libre $Py_4A_2B_2$ (**17**) se coordinó posteriormente con Zinc, haciéndola reaccionar con $Zn(Ac)_2 \cdot 5H_2O$. El avance de reacción fue monitoreado por espectroscopía UV-Vis. La desaparición de dos bandas Q

indica claramente que la reacción ha sido completada. Las porfirinas Py_6AB_3 y $\text{Py}_2\text{A}_3\text{B}$ no fueron metaladas puesto que se obtuvieron en cantidades muy pequeñas.

El espectro de ^1H RMN del compuesto $\text{Zn-Py}_4\text{A}_2\text{B}_2$ (**18**) se muestra en la Figura 4.3.1.5. Se observan dos señales simétricas centradas a 9.02 ppm y 8.78 ppm, con constantes de acoplamiento de 4.68 Hz y 4.65 Hz, respectivamente. Las señales anteriores se deben a los protones pirrólicos del macrociclo (β_2 y β_1 , respectivamente). Los protones aromáticos de los grupo pireno presentan un desplazamiento en el intervalo de 8.27-7.77 ppm y aparecen como una señal múltiple. La señal doble centrada a 7.43 ppm se atribuye al protón *orto* del esqueleto de benciléter con una constante de acoplamiento de 2.03 Hz, mientras que el protón meta (*m'*) del mesitilo se observa a 7.28 ppm y la señal a 6.83 ppm se debe al protón en posición *para* (*p*) del esqueleto benciléter. Finalmente, los protones alifáticos de la molécula aparecen en la región entre 4.14-1.83 ppm.

La estructura del compuesto $\text{Zn-Py}_4\text{A}_2\text{B}_2$ (**18**) fue confirmada por espectrometría de masas MALDITOF. En la Tabla 4.3.1.1 se muestran las estructuras de los compuestos obtenidos y un comparativo entre el peso molecular calculado y el experimental.



i) Pirrol (40eq.), $BF_3 \cdot OEt_2$, T.A., 37%; ii) $BF_3 \cdot OEt_2$, $CHCl_3$, T.A.; iii) DDQ, T.A.

Esquema 4.3.1.2 Productos obtenidos de la reacción entre DPM y el dendrón (13).

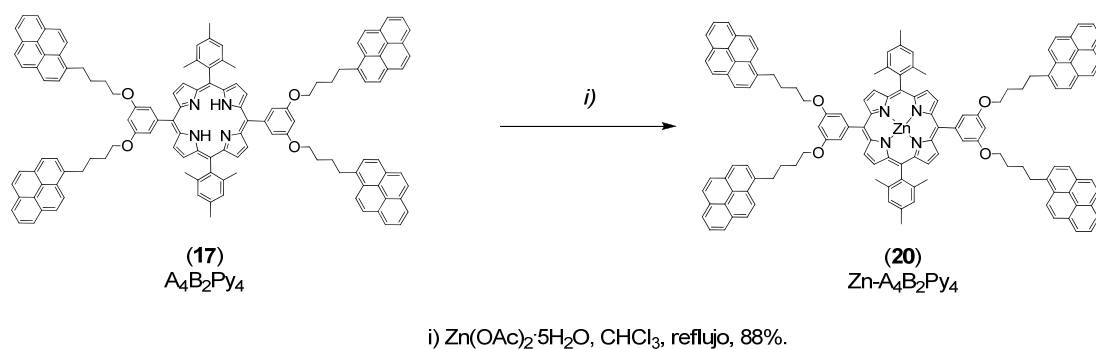


Figura 4.3.1.4 Reacción de metalación de (17).

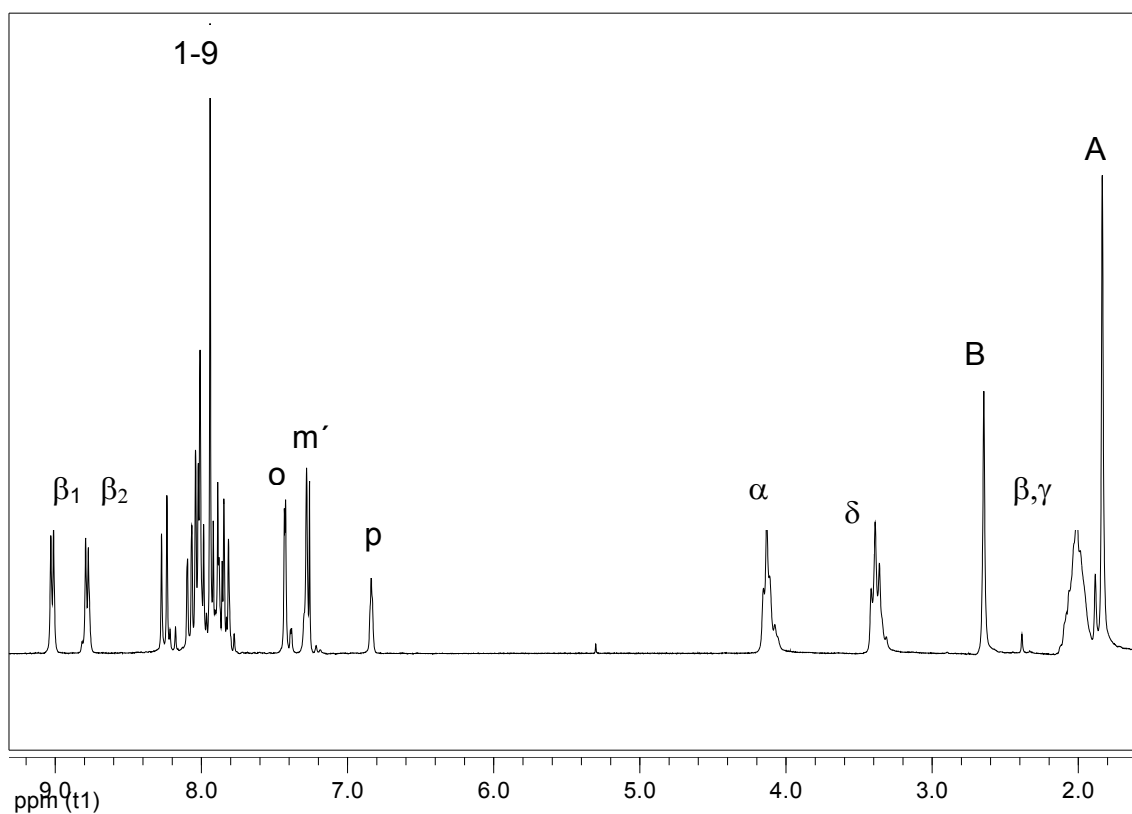


Figura 4.3.1.5 Espectro ^1H RMN de (17) en CDCl_3 a 400 MHz.

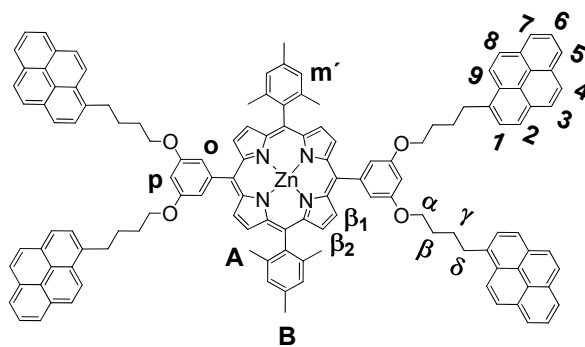
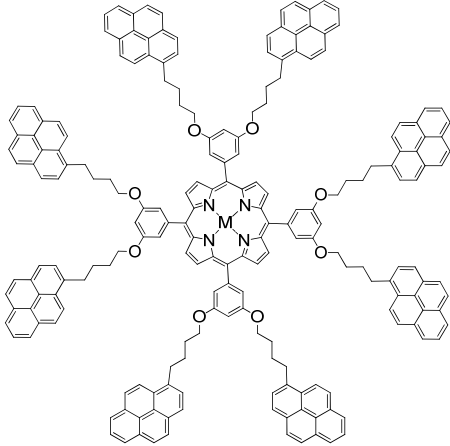
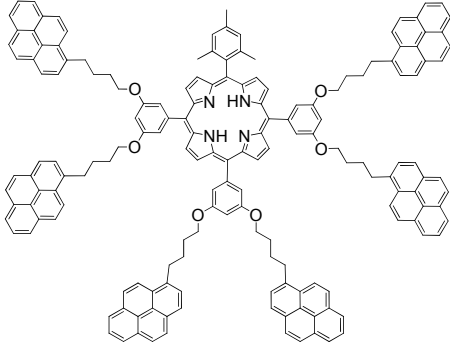
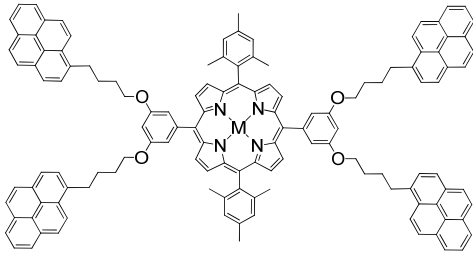
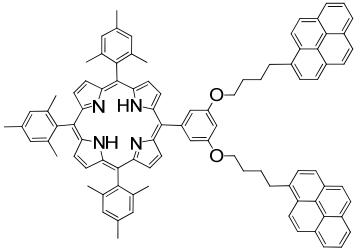


Figura 4.3.1.6 Estructura de (20).

Tabla 4.3.1.1 Pesos moleculares obtenidos por MALDITOF de los compuestos estudiados.

	<p>M-Py₈A₄</p> <p>Calculado 2793.46 g/mol (M=H₂) Experimental 2793.6 g/mol I (M=H₂)</p> <p>Calculado 2855.13 g/mol (M=Zn) Experimental 2855.3 g/mol I (M= Zn)</p>
	<p>Py₆A₃B</p> <p>Calculado 2290.86 g/mol (M=H₂) Experimental 2290.43 g/mol I (M=H₂)</p>
	<p>M-Py₄A₂B₂</p> <p>Calculado 1788.26 g/mol (M=H₂) Experimental 1787.77 g/mol I (M=H₂)</p> <p>Calculado 1849.74 g/mol (M=Zn) Experimental 1850.29 g/mol I (M= Zn)</p>
	<p>Py₂AB₃</p> <p>Calculado 1285.66 g/mol (M=H₂) Experimental 1285.58 g/mol I (M=H₂)</p>

4.3.2.1 Estudio de las propiedades ópticas y fotofísicas de las porfirinas M-Py₈A₄ y M-Py₄A₂B₂ (M = H₂, Zn)

Los espectros de absorción de las porfirinas Py₈A₄ (**14**) y Py₄A₂B₂ (**17**) presentan las mismas características que las porfirinas estudiadas en el capítulo anterior: absorción de pireno a $\lambda = 344$ nm, bandas de Soret alrededor de $\lambda = 416$ nm y las bandas Q del anillo de porfirina aparecen a longitudes de onda mayores a 450 nm (cuatro para las porfirinas base libre). No existen desplazamientos respecto a las posiciones de las bandas de absorción de pireno ($\lambda = 344$ nm) y porfirina ($\lambda = 420$ nm), lo cual sugiere que no existe una interacción electrónica apreciable entre los cromóforos. Esto se confirmó mediante estudios de RMN de ¹H, donde no se observa un efecto anisotrópico apreciable para los desplazamientos químicos del pireno y la porfirina.

Los espectros de emisión de las porfirinas Py₆A₄ (**14**) y Py₄A₂B₂ (**17**) en THF fueron obtenidos excitando a una longitud de onda de 344 nm a temperatura ambiente. La absorción a $\lambda = 344$ nm está gobernada mayoritariamente por la absorción de pireno ($S_0 \rightarrow S_1$); sin embargo, existe absorción residual de porfirina a dicha longitud de onda. La relación de intensidades de absorción de pireno (A_{py}) : absorción de porfirina (A_{por}) es $A_{py} : A_{por} = 1:13$ para el compuesto Py₆A₄ (**14**) y $A_{py} : A_{por} = 1:7$ para el compuesto Py₄A₂B₂ (**17**). Las características de fluorescencia de estos sistemas son similares a las de los dendrones marcados con pireno: emisión de monómero a $\lambda_M = 376$ nm y de excímero a $\lambda_E = 476$ nm. Cabe señalar que la relación I_E/I_M para las porfirinas Py₈A₄ (**14**) y Py₄A₂B₂ (**17**) es notoriamente más baja que la de sus análogos estudiados en el capítulo anterior ($I_E/I_M = 0.19$ para Py₆A₄ (**14**) y $I_E/I_M = 0.18$ para Py₄A₂B₂ (**17**)). Esto sugiere que la transferencia de energía pireno-porfirina es mucho más eficiente que el proceso dinámico de formación

excímeros, tal vez porque en estos compuestos la distancia donador-aceptor es menor. La habilidad del grupo pireno para formar excímeros es una de sus características más notables. En el presente trabajo la formación de excímeros y la cuantificación de la eficiencia de formación de excímeros es utilizada como herramienta para el estudio de la transferencia de energía en pares pireno-porfirina. Si se compara la eficiencia de formación de excímeros I_E/I_M del donador Py_2G1OH ($I_E/I_M = 0.69$) respecto a los compuestos estudiados ($I_E/I_M = 0.19$ para Py_6A_4 (**14**) y $I_E/I_M = 0.18$ para $Py_4A_2B_2$ (**17**)), se observa una disminución de la eficiencia de formación de excímeros I_E/I_M del orden de 4 veces para las porfirinas híbridas. La competencia entre los procesos de transferencia de energía y la formación de excímeros dependerá también de las constantes de rapidez de dichos procesos, por lo que un estudio completo de la competencia entre estos procesos fotofísicos no será accesible hasta obtener los perfiles de decaimiento de pireno y porfirina. Una nueva banda aparece a $\lambda_F = 650$ nm que corresponde a la emisión de porfirina. Lo anterior es indicio de que existe un proceso de transferencia de energía de las unidades excitadas de pireno a la porfirina, ya que en la banda de excitación ($\lambda_{exc} = 344$ nm) la absorción es primordialmente la de pireno.

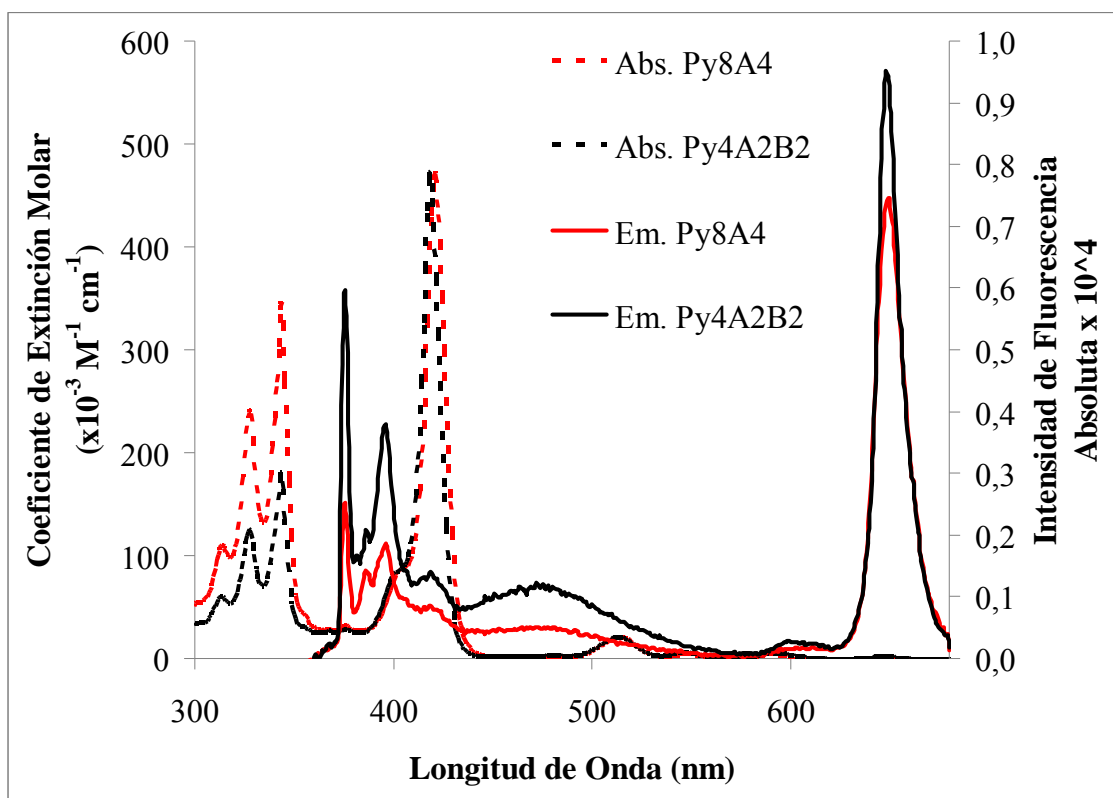


Figura 4.3.2.1 Espectros de absorción y emisión de los compuestos sintetizados en este trabajo.

Los espectros UV-vis de las porfirinas Zn-Py₆A₄ (**15**) y Zn-Py₄A₂B₂ (**18**) presentan banda de absorción de pireno a $\lambda = 344$ nm, bandas de Soret a $\lambda = 426$ nm y las bandas Q del anillo de porfirina aparecen arriba de $\lambda = 450$ nm (dos para las porfirinas metaladas). La banda de absorción a $\lambda = 344$ nm está gobernada mayoritariamente por la absorción de pireno ($S_0 \rightarrow S_1$); sin embargo, existe una absorción residual mínima de porfirina a dicha longitud de onda. La absorción residual de porfirina en el caso de los sistemas metalados es mucho menor que en sus homólogos no coordinados. La relación de intensidades de absorción de pireno (A_{py}) : absorción de porfirina (A_{por}) es $A_{py} : A_{por} = 1 : 24$ para el compuesto Zn-Py₆A₄ (**15**) y $A_{py} : A_{por} = 1 : 12$ para el compuesto Zn-Py₄A₂B₂

(18). Dicha relación muestra también la relación molar de cromóforos en los compuestos estudiados con mucha exactitud, puesto que existe el doble de cromóforos de pireno por unidades de porfirina para el compuesto Zn-Py₆A₄ (15) en comparación con el compuesto Zn- Py₄A₂B₂ (18), obteniéndose el valor de relación $[(A_{py})/A_{(por)}]_{(15)}/[(A_{py})/A_{(por)}]_{(18)} = 2$ calculado con base en la absorción de la banda a $\lambda = 344$ nm.

Los espectros de emisión de las porfirinas Zn-Py₆A₄ (15) y Zn- Py₄A₂B₂ (18) en THF a temperatura ambiente fueron obtenidos excitando a una longitud de onda de 344 nm. Los espectros de emisión de estos compuestos muestran la típica emisión de monómero de pireno a $\lambda_M = 376$ nm y de excímero a $\lambda_E = 482$ nm. Es notable la aparición de dos bandas a $\lambda_F = 602$ nm y 652 nm, que corresponden a la emisión del anillo de porfirina. Se observa que también opera un mecanismo de transferencia de energía en las porfirinas metaladas.

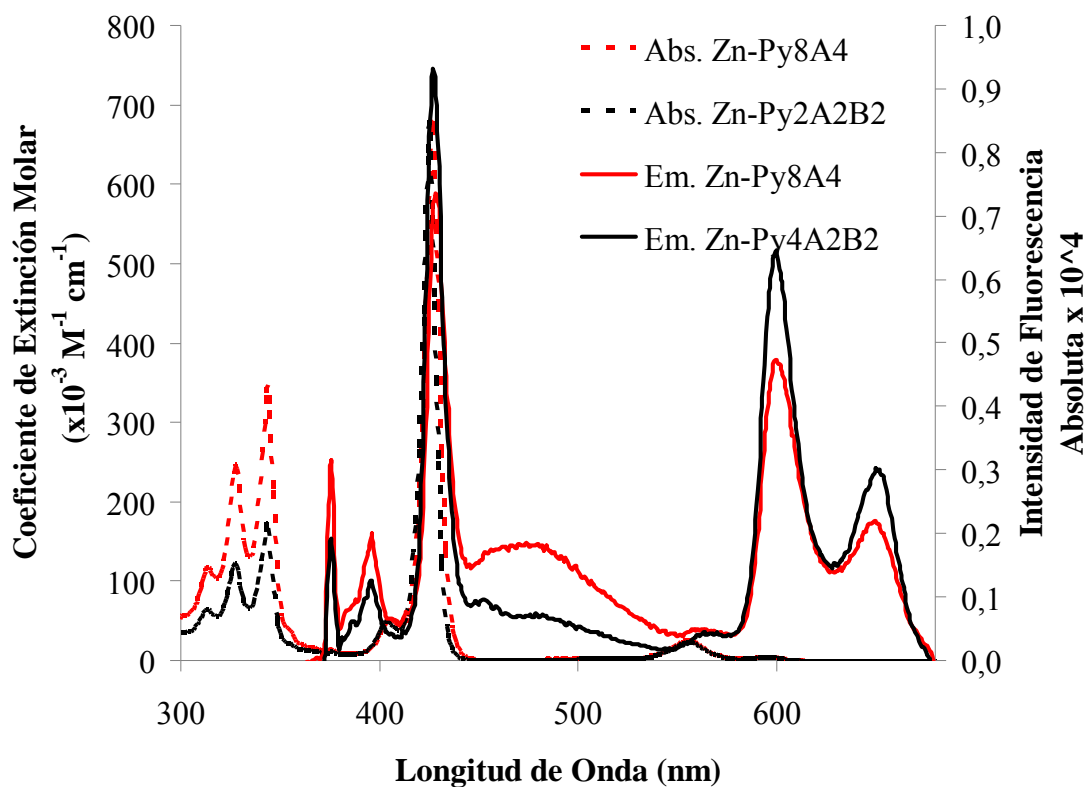


Figura 4.3.2.2 Espectros de absorción y emisión de los compuestos sintetizados en este trabajo.

En los compuestos $M-A_nB_m$ ($M = H_2, Zn$), la transferencia de energía es prácticamente del 100% para todos los compuestos base libre y metalados. Es posible observar que las porfirinas Py_8A_4 y $Py_4A_2B_2$ tienen diferente cantidad de grupos pireno unidos a la periferia, es decir, la concentración local de pireno está en relación 2:1. No obstante, la transferencia de energía es muy alta para todos los compuestos. La misma tendencia se observa para las porfirinas metaladas, donde la eficiencia de transferencia de energía es cercana al 100%. Esto se debe a que la fluorescencia de pireno es desactivada muy eficientemente por la porfirina en los sistemas $M-A_nB_m$ ($M = H_2, Zn$), sin importar la concentración local de pireno. De esta forma, podemos concluir que la transferencia de energía en los pares pireno-porfirina estudiados es un

proceso altamente eficiente que compite con los otros procesos fotofísicos posibles como son la formación de excímeros de pireno. Adicionalmente, la transferencia de energía es independiente de la concentración local de pireno.

Tabla 4.3.2.1 Rendimientos cuánticos y % EFRET para los compuestos estudiados.

Compuesto	Rendimiento Cuántico Relativo (Φ_{Py}) ($\lambda_{exc} = 344 \text{ nm}$)	% E_{FRET} (% Transferencia de Energía)
Pirenbutanol	1.0	-----
Py ₂ -G1OH	0.95	-----
Py8A4	0.002	99.8%
Zn-Py8A4	0.0038	99.6%
Py4A2B2	0.00095	99.9%
Zn-Py4A2B2	0.00095	99.9%

Las porfirinas marcadas con pireno M-TMEGn y M-A_nB_m (M = H₂, Zn), presentan un fenómeno de transferencia de energía muy eficiente debido a que el par donador-aceptor (pireno-porfirina) posee una sobreposición espectral adecuada. Adicionalmente, el rendimiento cuántico de los dendrones marcados con pireno GnOH es muy alto y, a su vez, el coeficiente de extinción molar de la porfirina es muy grande ($463,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).^{6,7} Por esto, la eficiencia de transferencia de energía se mantiene prácticamente al 100% para todas las porfirinas estudiadas, independientemente de la distancia donador / aceptor (serie M-TMEGn) y de la concentración local de pireno (serie M-A_nB_m). Esto hace que estos sistemas sean candidatos potenciales para la futura fabricación de celdas fotovoltaicas y diodos electroluminiscentes.

5.0 CONCLUSIONES

- Se sintetizaron y caracterizaron exitosamente los dendrones $\text{Py}_2\text{G1OH}$ y $\text{Py}_4\text{G2OH}$ siguiendo un protocolo sencillo. Los dendrones presentan altos rendimientos cuánticos de fluorescencia en la región comprendida de 390 a 500 nm. Se determinó que la eficiencia de formación de excímero se incrementa drásticamente conforme aumenta la concentración local de pireno. De acuerdo a los espectros de absorción y excitación de las moléculas, la naturaleza del excímero es dinámica. Estos sistemas pueden ser utilizados en diodos electroluminiscentes como emisores en el intervalo de longitud de onda entre la del azul y la del verde.
- Se sintetizaron y caracterizaron las porfirinas dendronizadas marcadas con pireno $\text{TME-Py}_2\text{G1OH}$, $\text{TME-Py}_4\text{G2OH}$, $\text{ZnTME-Py}_2\text{G1OH}$ y $\text{ZnTME-Py}_4\text{G2OH}$ vía una reacción de acoplamiento entre los dendrones $\text{Py}_2\text{G1OH}$ y $\text{Py}_4\text{G2OH}$ y el precursor porfirínico TMA. Los espectros de absorción de las moléculas muestran las bandas características de absorción del pireno y la porfirina. Los espectros de emisión de las moléculas, al excitar a 344 nm (absorción de pireno), muestran la típica emisión de monómero y excímero de pireno junto a la aparición de una señal cerca de 650 nm, que corresponde a la emisión de porfirina. De acuerdo con esto, existe un proceso de transferencia de energía muy eficiente (con un rendimiento cercano del 100% en todos los casos) de los estados excitados de pireno a porfirina. La eficiencia de transferencia de energía se mantiene cercana al 100%, a pesar del incremento en la

distancia donador / aceptor de TME-Py₂G1OH a TME-Py₄G2OH. Lo anterior es congruente con el modelo de plegamiento de dendrímeros de Muthukumar-Lescanec donde un incremento en la generación del dendrímeros no afecta considerablemente la distancia efectiva del par donador / aceptor. La misma tendencia se observa para las porfirinas metaladas, por lo que se concluye que en estos sistemas la porfirina base libre y metalada tienen el mismo carácter aceptor. La alta eficiencia de transferencia de energía es originada por la adecuada sobreposición del espectro de emisión del donador (estados excitados del pireno) y el espectro de absorción del aceptor (porfirina). Se determinó por primera vez el radio de Förster (R_0) del par pireno-porfirina con un valor de 5.2 nm.

- Se sintetizaron y caracterizaron las porfirinas tipo M-A_nB_m (M = H₂, Zn) con ocho unidades de pireno (Py₈A₄ y Zn-Py₈A₄) y cuatro unidades de pireno (Py₄A₂B₂ y Zn-Py₄A₂B₂). Los espectros de absorción y emisión de estos sistemas presentan las mismas características que sus análogos. Es notable que en estos compuestos, la transferencia de energía de los estados excitados de pireno a porfirina es cercana al 100% en todos los casos, lo cual indica que la concentración local de pireno no afecta a este fenómeno.
- Se sentaron las bases para desarrollar una nueva metodología analítica a partir de la cual la disminución en la eficiencia de formación de excímero puede ser utilizada como herramienta analítica en la cuantificación de procesos de transferencia de energía (% FRET).

- Los materiales estudiados en este trabajo pueden ser usados en el desarrollo de diodos electroluminiscentes con emisiones en el azul, verde o amarillo y como antenas moleculares en dispositivos fotovoltaicos.

6.0 PARTE EXPERIMENTAL

Todos los reactivos involucrados en la síntesis de los compuestos fueron adquiridos de Aldrich y utilizados tal cual fueron recibidos. Los disolventes utilizados en las reacciones fueron purificados por destilación simple sobre algún agente desecante (sodio, CaCl_2 , malla molecular). Los compuestos modelo TPP y ZnTPP se sintetizaron siguiendo el procedimiento reportado en la literatura.^{6,7,29} Los espectros FTIR de los intermediarios y productos finales fueron obtenidos utilizando un espectrómetro Spectrum 100 (Perkin Elmer) en estado sólido. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C NMR de los compuestos se obtuvieron en CDCl_3 a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker Avance 400 MHz, operando a 400 MHz y 100 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Los espectros de masas MALDITOF de los productos finales fueron obtenidos en un equipo BRUKER-MICROFLEX. Para las espectroscopías UV-vis y fluorescencia se utilizó THF de Aldrich (grado espectrofotométrico). El disolvente fue analizado en la región de interés para determinar si había emisión contaminante y se comprobó que era adecuado para los experimentos. Los espectros de absorción fueron obtenidos en un equipo Varian Cary 1 Bio UV/vis empleando celdas de cuarzo de 1 cm y concentraciones de soluto de $1-3 \times 10^{-5}$ M. Se verificó que la ley de Lambert-Beer aplicara para las concentraciones de trabajo. Los espectros de emisión fueron obtenidos en un fluorímetro Photon Technology International LS-100 empleando una lámpara de arco de Xenón continua Ushio UXL-75Xe y un sistema de detección PTI 814. Cada disolución fue excitada a 344 nm empleando celdas de cuarzo de 1 cm. Para todos los compuestos las concentraciones de pireno se mantuvieron menores a 1.25×10^{-6} M con la

finalidad de asegurarse que la absorbancia a 344 nm fuera menor a 0.05 para evitar cualquier efecto de filtro interno

6.1 Análisis de los espectros de fluorescencia

Debido a la poca fluorescencia que presentan las porfirinas dendronizadas, se deben tomar precauciones para que la respuesta de fluorescencia no sea contaminada con emisión de pireno residual. Las celdas de fluorescencia fueron limpiadas con una solución de persulfato de amonio en ácido sulfúrico concentrado previo a su utilización. Se utilizó disolvente fresco cada día y analizado para evitar contaminación de pireno, previamente a la preparación de las muestras.

Antes de adquirir los espectros de fluorescencia, el THF utilizado fue desgasificado con un sutil burbujeo de argón. Se demostró que el THF muestra una señal de dispersión Raman cuando es excitado a 344 nm. La intensidad del pico de dispersión Raman de THF es semejante en intensidad a la emisión que presentan todas las porfirinas dendronizadas. Los espectros fueron adquiridos con un ancho del obturador de 4 nm para la excitación y de 1.5 nm para la emisión. Todos los espectros de emisión fueron corregidos sustrayendo la respuesta de dispersión Raman de THF.

Los espectros de fluorescencia de los compuestos fueron comparados con el espectro de emisión de pireno en ciclohexano a una concentración de 2.5×10^{-6} M, cuyo rendimiento cuántico es de 0.32.¹⁷ Los espectros de fluorescencia de los compuestos estudiados fueron normalizados en el intervalo de longitudes de onda de 360 – 580 nm para pireno y 580 - 680 para porfirina, con el fin de obtener los correspondientes rendimientos cuánticos.

6.2 Determinación del radio de Förster

El radio de Förster del par donador-aceptor (1-pirenbutanol: tetrafenilporfirina) fue calculado empleando la ecuación 1:

$$R_o = 9790 \times (\kappa^2 \times n^{-4} \times \phi_d \times J)^{1/6} \quad (1)$$

donde R_o es el radio de Förster en Angstroms, κ^2 es el factor de orientación con un valor de 2/3 porque se asume que los momentos dipolares de emisión y absorción del donador y el aceptor se encuentran distribuidos aleatoriamente en el espacio, n es el índice de refracción del disolvente (1.4050 para THF), ϕ_d es el rendimiento cuántico de fluorescencia del 1-pirenbutil con un valor de 0.524 y J es la integral de sobreposición del par pireno-porfirina. La integral de sobreposición fue calculada del espectro de emisión del 1-pirenbutanol en THF. Para el donador, no se consideró la emisión de excímero porque hay indicios que la formación de excímero es un proceso mucho más lento que la transferencia de energía (FRET). El valor del radio de Förster para el par 1-pirenbutanol : tetrafenilporfirina es de 5.2 nm.

6.3 Síntesis de los compuestos

Py₁-G0Br (2)

A una solución de 1-pirenbutanol (**1**) (2.0 g, 7.28 mmol) en THF anhidro (50 mL), en un baño de hielo y bajo atmósfera de argón, se agregaron CBr₄ (3.385 g, 10.2 mmol) y PPh₃ (2.677 g, 10.2 mmol). Tras aparecer un sólido blanco en la solución, la mezcla se retiró del baño de hielo y se agitó por 13 horas. Transcurrido este tiempo, la solución se filtró sobre un colchón de celita y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó en columna de SiO₂, empleando hexano y posteriormente hexano:diclorometano (80:20) como eluyente. El producto puro se obtuvo como un sólido blanco (**2**) (2.21 g, 6.55 mmol). Rendimiento: 90 %. P.f.= 75-76 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.84-8.27 (Ar_{py}, m, 9H), 3.44 (CH₂, t, ³J = 6.3 Hz, 2H), 3.35 (CH₂, t, ³J = 7.2 Hz, 2H), 2.01 (CH₂, m, 4H) ppm. RMN ¹³C (CDCl₃, 100MHz): δ = 136.27, 131.63, 131.09, 130.12, 128.83, 127.71, 127.57, 127.43, 126.90, 126.07, 125.31, 125.22, 125.15, 125.03, 124.97, 123.45, 33.84, 32.84, 32.82, 30.43 ppm.

Py₂-G1OH (3)

A una solución de Py₁-G0Br (**2**) (1.532 g, 4.54 mmol) en acetona anhidra (100 mL), se agregaron alcohol 3,5-dihidrobencílico (0.292 g, 2.08 mmol), K₂CO₃ (1.435 g, 10.38 mmol) y éter 18-corona-6 (cantidad catalítica). La mezcla de reacción se calentó a reflujo bajo atmósfera de argón con agitación vigorosa por 72h. Transcurrido este tiempo, se le permitió alcanzar la temperatura ambiente y se filtró sobre un colchón de celita. El disolvente fue rotoevaporado. El producto crudo se redisolvió en diclorometano y la disolución fue lavada con tres veces con agua (20 mL). La fase orgánica fue secada con MgSO₄, filtrada y concentrada a presión reducida. El sólido fue purificado por recristalización de

CH₂Cl₂ / Hexano. El producto final se obtuvo como un sólido blanco (**3**) (1.01 g, 1.54 mmol). Rendimiento: 74%. P.f.= 127-128 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz): δ = 8.29-7.85 (Ar_{py}, m, 18H), 6.48 (Ho, d, ⁴J = 2.1 Hz, 2H), 6.36 (Hp, t, ⁴J = 2.1 Hz, 1H), 4.58 (CH₂ bencílico, d, ³J= 3.8, 2H), 3.97 (CH₂ alifático, t, ³J= 5.8 Hz, 4H), 3.39 (CH₂ alifático, t, ³J = 7.6 Hz, 4H), 1.88-2.11 (CH₂ alifático, m, 8H) ppm. RMN ¹³C (CDCl₃, 100MHz): δ = 160.63, 143.44, 136.75, 131.64, 131.11, 130.04, 128.85, 127.72, 127.48, 127.45, 126.81, 126.01, 125.31, 125.23, 125.07, 125.00, 124.90, 123.61, 105.34, 100.81, 67.97, 65.63, 33.36, 29.41, 28.43 ppm. EM: Peso molecular calculado para C₄₇H₄₀O₃ [M]⁺ m/z = 652.3. Espectrometría de masas MALDI-TOF: [M]⁺ m/z = 652.41.

Py₂-G1Cl (4)

A una solución de Py₂-G1OH (**3**) (1g, 1.53 μmol) en NMP anhidro NMP (5 mL) a 0 °C, se agregó SOCl₂ (0.335 mL, 4.59 μmol). La mezcla se agitó por 1h a temperatura ambiente y posteriormente el disolvente fue rotoevaporado. El sólido resultante fue redisoluto en diclorometano y lavado con tres porciones de agua destilada (50 mL). La fase orgánica fue secada con MgSO₄, filtrada y concentrada a presión reducida. Debido a la inestabilidad del producto (**4**), fue empleado en la siguiente reacción sin purificar. P.f. = 133 °C (decomp.). NMR ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.28-7.86 (Ar_{py}, m, 18H), 6.49 (Ho, d, ⁴J = 1.8 Hz, 2H), 6.38 (Hp, m, 1H), 4.46 (CH₂ bencílico, s, 2H), 3.98 (CH₂ alifático, t, ³J= 6.0 Hz, 4H), 3.41 (CH₂ alifático, t, ³J = 7.7 Hz, 4H), 2.04 (CH₂ alifático, m, 4H), 1.94 (CH₂ alifático, m, 4H) ppm. NMR ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): δ = 160.44, 136.52, 131.52, 130.97, 128.92, 128.74, 127.52, 127.27, 126.62, 125.79, 125.13, 124.86, 124.81, 124.70, 107.19, 101.60, 67.96, 48.28, 29.22, 28.22 ppm.

Py₄-G2OH (5)

A una solución de Py₂-G1Cl (4) (501.3 mg, 0.767 mmol) en NMP anhidro (6 mL), se adicionaron alcohol 3,5-dihidrobencílico (55.6 mg, 0.396 mmol), K₂CO₃ (318.8 mg, 2.306 mmol) y 18-corona-6 (catalítico). La mezcla de reacción se calentó a 115 °C por 72 horas con agitación vigorosa. Posteriormente, la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y el disolvente evaporado a presión reducida. El sólido remanente fue redissuelto en diclorometano, filtrado sobre un colchón de celita y la solución lavada con tres porciones de agua destilada (50 mL). La fase orgánica fue secada con MgSO₄, filtrada y concentrada a presión reducida. El producto crudo fue purificado en columna de SiO₂, usando hexano y luego hexano:diclorometano (50:50) como eluyente. El producto puro (5) fue obtenido como un sólido blanco (219 mg, 0.155 mmol). Rendimiento: 41%. P.f.= 94-95 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.24-7.82 (Ar_{py}, m, 36H), 6.58 (Ho, d, ⁴J = 2.1 Hz, 2H), 6.52 (Ho' and Hp, m, 5H), 6.37 (Hp', t, ³J = 2.1 Hz, 2H), 4.91 (CH₂ bencílico, s, 4H), 4.57 (CH₂ bencílico, d, ³J = 4.4 Hz, 2H), 3.94 (CH₂ alifático, t, ³J = 6.1 Hz, 8H), 3.35 (CH₂ alifático, t, ³J = 7.7 Hz, 8H), 2.03-1.88 (CH₂ alifático, m, 16H) ppm. RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): δ = 160.13, 160., 143.39, 139.07, 136.52, 131.42, 130.98, 129.82, 128.62, 127.51, 127.25, 126.58, 125.79, 125.08, 125.01, 124.85, 124.79, 124.69, 123.39, 105.79, 105.72, 101.38, 100.86, 70.04, 67.75, 65.31, 33.13, 29.18, 28.21 ppm. EM: Peso molecular calculado para C₁₀₁H₈₄O₇ [M]⁺ m/z = 1409.63. Espectrometría de masas MALDI-TOF: [M-Li]⁺ m/z = 1417.02.

TME (7)

A una solución de mesitil aldehído (1.88 g, 12.7 mmol, 3eq.), 4-etil-(4-formil fenoxi) butanoato (**6**) (1.0 g, 4.23 mmol, 1 eq.), pirrol (1.14 g, 16.9 mmol, 4 eq.) en 1.5L de CHCl_3 , se agregaron 1.2 mL de una solución $3.3 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0.7 g, 4.95 mmol). La mezcla fue agitada a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón por 1h. Posteriormente, se agregó p-cloranilo (3.12 g, 12.7 mmol, 3 eq.) y la reacción se calentó a reflujo por 1h30. Transcurrido este tiempo, la mezcla se enfrió y se concentró a presión reducida. El producto crudo fue purificado por cromatografía en columna de SiO_2 , usando hexano:diclorometano como eluente. El producto puro (**7**) fue obtenido como un sólido púrpura (442 mg, 0.5 mmol). Rendimiento: 12%. P.f.= >350 °C. NMR ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.82 (H β 1, d, ^3J = 4.8 Hz, 2H), 8.69 (H β 2, d, ^3J = 4.8 Hz, 2H), 8.65 (H β 3, s, 4H), 8.12 (H α' , d, ^3J = 8.5 Hz, 2H), 7.30 (H m , s, 6H), 7.26 (H m' , 2H), 4.29 (H α , t, ^3J = 7.0 Hz, 2H), 4.23 (H δ , q, ^3J = 7.2 Hz, 2H), 2.72 (H γ , t, ^3J = 7.1 Hz, 2H), 2.65 (H B , s, 9H), 2.34 (H β , q, ^3J = 6.7 Hz, 2H), 1.87 (H A , s, 18H), 1.36 (H ϵ , t, ^3J = 7.2 Hz, 3H), -2.52 (NH, s ancha, 2H) ppm.

TMA (8)

A una solución de TME (**7**) (0.176 g, 0.202 mmol) en 50 mL de THF, se adicionó Na_2CO_3 (0.128 g, 1.212 mmol) en 30 mL de agua destilada. La mezcla de reacción se calentó a reflujo bajo atmósfera de argón por 5 días. Transcurrido este tiempo el THF fue evaporado a presión reducida y la fase acuosa extraída con diclorometano. Posteriormente, la fase orgánica fue lavada tres veces con una solución acuosa saturada de NH_4Cl y agua destilada. El diclorometano fue removido a presión reducida y el producto crudo purificado en columna de SiO_2 , empleando diclorometano:metanol como eluente. El

producto (**8**) deseado se obtuvo como un sólido púrpura (133 mg, 0.159 mmol). Rendimiento: 79 %. P.f.= >350 °C. NMR ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.84 (Hβ₁, d, ³J= 4.8 Hz, 2H), 8.70 (Hβ₂, d, ³J= 4.8 Hz, 2H), 8.65 (Hβ₃, s, 4H), 8.13 (Ho', d, ³J= 8.5 Hz, 2H), 7.29 (Hm, s, 6H), 7.24 (Hm', 2H), 4.34 (Hα,t, ³J = 6.0 Hz, 2H), 2.79 (Hγ, t, ³J= 7.1 Hz, 2H), 2.63 (H_B, s, 9H), 2.34 (Hβ, q, ³J = 6.5, 2H), 1.89 (H_A, s, 18H), -2.49 (NH, s ancha, 2H) ppm.

TME-Py₂G1 (**9**)

A una solución de TMA (**8**) (66 mg, 0.078 mmol) en cloroformo (15 mL) se adicionaron DCC (38 mg, 0.185 mmol, 2.4 eq.), DMAP (16 mg, 0.127 mmol, 1.6 eq.), Py₂-G1OH (**3**) (523 mg, 0.082 mmol, 1 eq.) y HOBt (4 mg, 0.032 mmol, 0.4 eq.). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 48 horas. Transcurrido este tiempo, el disolvente fue rotoevaporado y el sólido resultante redisoluto en tolueno. La solución fue enfriada en un baño de hielo/acetona/sal de roca y filtrada sobre un colchón de celita. La disolución resultante fue concentrada a presión reducida y el sólido purificado por columna de SiO₂, usando hexano:diclorometano como eluyente. El producto puro (**9**) fue obtenido como un sólido púrpura (42 mg, 0.028 mmol). Rendimiento: 36 %. P.f.= >350 °C. NMR ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.78 (Hβ₁, d, ³J= 4.8 Hz, 2H), 8.68 (Hβ₂, d, ³J= 4.8 Hz, 2H), 8.64 (H³, s, 4H), 8.27-7.82 (Ar_{py} and Ho'', m, 22H), 7.28 (Hm''', s, 6H), 7.19 (Hm'', d, ³J= 8.5 Hz, 2H), 6.56 (Ho, d, ³J= 1.9 Hz, 2H), 6.43 (Hp, t, ³J= 1.8 Hz, 1H), 5.13 (Hα, s, 2H), 4.25 (Hγ''', t, ³J= 6.0 Hz, 2H), 4.01 (Hα, t, ³J= 5.7 Hz, 4H), 3.39 (Hδ, t, ³J= 7.6 Hz, 4H), 2.75 (Hα''', t, ³J= 7.2 Hz, 2H), 2.63 (H_B, s, 9H), 2.31 (Hβ''', m, 2H), 2.08-1.91 (Hβ y Hγ, m, 8H), 1.86 (H_A, s, 18H), -2.51 (NH, s ancho, 2H) ppm. Peso molecular calculado para

$C_{104}H_{92}N_4O_5$ [M]⁺ m/z = 1477.90. Espectrometría de masas MALDI-TOF: [M]⁺ m/z = 1477.47.

TME-Py₄G2 (10)

A una solución de TMA (**8**) (60 mg, 0.072 mmol) en cloroformo (15 mL), se adicionaron DCC (36 mg, 0.172 mmol, 2.4 eq.), DMAP (11 mg, 0.091 mmol, 1.3 eq.), Py₄-G2OH (**5**) (110 mg, 0.078 mmol, 1.1 eq.) y HOBt (4.5 mg, 0.033 mmol, 0.5 eq.). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 48 horas. Transcurrido este tiempo, el disolvente fue rotoevaporado y el sólido resultante redisoluto en tolueno. La solución fue enfriada en un baño de hielo/acetona/sal de roca y filtrada sobre un colchón de celita. La disolución resultante fue concentrada a presión reducida y el sólido purificado por cromatografía en columna de SiO₂ usando hexano:diclorometano como eluyente. El producto puro (**10**) fue obtenido como un sólido púrpura (38 mg, 0.017 mmol). Rendimiento: 24 %. P.f. = >350 °C. NMR ¹H: 8.82 (Hβ₁, d, ³J = 4.8 Hz, 2H), 8.70 (Hβ₂, d, ³J = 4.8 Hz, 2H), 8.67 (Hβ₃, s, 4H), 8.26-7.81 (Ar_{py} and Ho'', m, 38H), 7.29 (Hm''', s, 6H), 7.20 (Hm'', d, ³J = 8.6 Hz, 2H), 6.68 (Ho, d, ³J = 2.0 Hz, 2H), 6.62 (Hp, t, ³J = 2.0 Hz, 1H), 6.57 (Ho', d, ³J = 2.0 Hz, 4H), 6.41 (Hp', t, ³J = 1.9 Hz, 2H), 5.16 (Hα, s, 2H), 4.96 (Hα', s, 4H), 4.21 (Hγ'', t, ³J = 6.0 Hz, 2H), 3.96 (Hα, t, ³J = 5.7 Hz, 8H), 3.56 (Hδ, t, ³J = 7.5 Hz, 8H), 2.74 (Hα''', t, ³J = 7.0 Hz, 2H), 2.68 (H_B', s, 3H), 2.67 (H_B, s, 6H), 2.26 (Hβ''', m, 2H), 2.06-1.88 (Hβ, Hγ, m, 34H), 1.93 (H_A', s, 6H), 1.91 (H_A, s, 12H), -2.47 (NH, s ancho, 2H) ppm. EM calculado para $C_{158}H_{136}N_4O_9$ [M]⁺ m/z = 2234.84. EM experimental MALDI-TOF : [M]⁺ m/z = 2234.57.

Py₂-G1CHO (13)

A una solución de Py₂-G1OH (500.97 mg, 0.7674 mmol) en 30 mL de THF, se agregó MnO₂ activo (806.31 mg, 9.274 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 13h bajo atmósfera de argón. La solución se filtró al vacío y el disolvente se evaporó a presión reducida. El producto crudo fue purificado por recristalización a partir de diclorometano/hexano. El compuesto final se obtuvo como un sólido blanco (429 mg, 0.659 mmol). Rendimiento: 86%. RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz): δ = 9.83 (-CHO, s, 9.83, 1H), 8.28-4.85 (Ar_{py}, m, 18H), 6.93 (Ho, d, ⁴J = 2.34 Hz, 2H), 6.63 (Hp, t, ⁴J = 2.27 Hz, 1H), 4.01 (CH₂ alifático, t, ³J = 6.15 Hz, 4H), 3.42 (CH₂ alifático, t, ³J = 7.07 Hz, 4H), 2.107-1.85 (CH₂ alifático, m, 8H) ppm.

DMP (16)

A una mezcla de pirrol recién destilado (47.58 g, 0.7099 mol) y mesitaldehído (2.63 g, 0.01774 mol) se agregaron 0.66 mL de BF₃.OEt₂ (0.00559 mol) bajo atmósfera de argón. La mezcla se agitó por 2h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo el pirrol fue evaporado a presión reducida. El aceite verde resultante fue diluido con diclorometano y entonces lavado dos veces (50 mL) con una solución 0.1 M de NaOH y posteriormente agua destilada (50 mL). La fase orgánica fue rotoevaporada. El producto crudo fue recristalizado de CH₂Cl₂/EtOH. El sólido verde resultante fue purificado por cromatografía en columna de SiO₂ utilizando Hexano/AcOEt/NEt₃ (70:30:1) como eluyente. El producto puro se obtuvo como un sólido crema (1.73 g, 0.00654 mol). Rendimiento: 37%. RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz): δ = 7.94 (NH pirrol, s ancho, 2H), 6.87 (HAr, s, 2H), 6.67 (pirrol-H, m, 2H), 6.18 (pirrol-H, m, 2H), 6.01

(pirrol-H, m, 2H), 5.93 (metino, s, 1H), 2.92 (metilo, s, 3H), 2.07 (metilo, s, 6H) ppm.

A₄-G1Py₈ (14)

A una solución de G1CHO (650.8 mg, 0.7873 mmol), pirrol (53.8 mg, 0.8026 mmol) en CHCl₃, se agregó BF₃.OEt₂ (35.97 mg, 0.2534 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 3h. Transcurrido este tiempo, se agregó p-cloranilo (293.14 mg, 1.1922 mmol) y se calentó a reflujo por 3h. Posteriormente, la mezcla se enfrió y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó empleando cromatografía en columna de SiO₂, empleando hexano: diclorometano como eluyente. El compuesto (**A₄-G1Py₈**) se obtuvo como un sólido púrpura (173 mg, 0.06193 mmol). Yield: 31.4 %. M.p.= >350 °C. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.99 (H_α1, s, 8H), 8.14-7.70 (H_{Ar}-pyrene, m, 72H), 7.41 (H_o, s, 8H), 6.88 (H_p, s, 4H), 4.03 (H_α, m, 16H), 3.26 (H_δ, m, 16H), 1.91 (H_β and H_γ, m, 32H), -2.51(H_βi, s, 2H) . EM Calculado para C₂₀₄H₁₅₈N₄O₈ [M]⁺ m/z = 2792.21. Experimental MALDI-TOF MS: [M]⁺ m/z = 2792.36.

A₂B₂-G1Py₄ (17)

A una solución de G1CHO (198.9 mg, 0.3056 mmol) y DPM (82.42 mg, 0.3117 mmol) en cloroformo, se agregó BF₃.OEt₂ (14.39 mg, 0.101 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón por 3 h, entonces se adicionó p-cloranilo (226.4 mg, 0.92 mmol) y se calentó a reflujo por 3 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla se enfrió y se concentró a presión reducida. El producto crudo fue purificado por cromatografía en columna de SiO₂ usando hexano:diclorometano (30:70) como eluyente. El producto A₂B₂-G1Py₄ (**17**) puro fue obtenido como un sólido púrpura (105 mg, 0.0587 mmol).

Rendimiento: 38.4 %. De la mezcla de reacción fue posible aislar dos subproductos correspondientes a los compuestos A_3BP-y_2 (2.3% de rendimiento) y AB_3-Py_6 (3.8% de rendimiento). AB_3-Py_6 usando hexano: diclorometano (50:50) como eluente. Rendimiento: 3.8 %. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 8.93 ($H_{\alpha 3}$ and $H_{\alpha 2}$, m, 6H), 8.67 ($H_{\alpha 1}$, d, J = 4.79 Hz, 2H), 8.23-7.75 (H_{ArPy} , m, 54H), 7.39 ($H_{o'}$, m, 6H), 7.27 (H_m , s, 2H), 6.87 ($H_{p'}$, t, J = 1.9 Hz, 3H), 4.12 (H_{α} , m, 12H), 3.36 (H_{δ} , m, 12H), 2.67 (H_A , s, 3H), 2.67 (H_A , s, 3H), 1.99 (H_{β} y H_{γ} , m, 24H), -2.64 ($H_{\beta 1}$, s, 2H). EM Calculado para $C_{167}H_{132}N_4O_6$ $[M]^+$ m/z = 2290.09. Experimental MALDI-TOF MS: $[M]^+$ m/z = 2290.429.

$A_2B_2Py_4$ usando hexano: diclorometano (30:70) como eluente. Rendimiento: 38.4 %. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 8.95 ($H_{\alpha 1}$, d, J = 4.75 Hz, 4H), 8.71 ($H_{\alpha 2}$, d, J = 4.74 Hz, 4H), 8.29-7.84 (H_{ArPy} , m, 36H), 7.45 ($H_{o'}$, m, 4H), 7.30 (H_m , s, 4H), 6.91 ($H_{p'}$, m, 2H), 4.18 (H_{α} , t, J = 5.24 Hz, 8H), 3.40 (H_{δ} , t, J = 6.97 Hz, 8H), 2.66 (H_A , s, 6H), 2.05 (H_{β} y H_{γ} , m, 16H), 1.87 (H_B , s, 12H), -2.54 ($H_{\beta 1}$, s, 2H). EM Calculado para $C_{130}H_{106}N_4O_4$ $[M]^+$ m/z = 1787.82. Experimental MALDI-TOF MS : $[M]^+$ m/z = 1787.767.

A_3B-Py_2 usando hexano: diclorometano (20:80) como eluente. Rendimiento: 2.3 %. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 8.87 ($H_{\alpha 2}$, d, J = 4.75 Hz, 2H), 8.64 ($H_{\alpha 3}$, d, J = 4.8 Hz, 2H), 8.62 ($H_{\alpha 1}$, d, J = 4.8 Hz, 4H), 8.29-7.85 (H_{ArPy} , m, 18H), 7.37 ($H_{o'}$, d, J = 2.1 Hz, 2H), 7.26 (H_m , s, 6H), 8.87 ($H_{p'}$, t, J = 2.1 Hz, 1H), 4.18 (H_{α} , t, J = 5.8 Hz, 4H), 3.42 (H_{δ} , t, J = 7.1 Hz, 4H), 2.62 (H_A , s, 9H), 2.05 (H_{β} y H_{γ} , m, 8H), 1.88 (H_B , s, 18H), -2.55 ($H_{\beta 1}$, s, 2H). EM calculado para $C_{93}H_{80}N_4O_2$ $[M]^+$ m/z = 1285.63. Experimental MALDI-TOF MS : $[M]^+$ m/z = 1285.585.

ZnTME-Py₂G1 (11)

A una solución de TME-Py₂G1 (46.7 mg, 0.0316 mmol) en 10 mL de CHCl₃, se agregaron 0.7 mL de una solución de Zn(AcO)₂.H₂O 0.091 M en MeOH (equivalente a 0.063 mmol de Zn(AcO)₂.H₂O). La reacción fue calentada a reflujo por 2h (El avance de reacción fue monitoreado por espectroscopía UV-Vis). Después de este tiempo, la mezcla se enfrió y se lavó con tres porciones de agua destilada (30 mL). La fase orgánica fue secada con MgSO₄, filtrada y concentrada a presión reducida. El producto crudo fue purificado por cromatografía en columna de SiO₂ usando hexano:cloroformo como eluyente. El compuesto **(11)** fue obtenido como un sólido púrpura brillante (42.9 mg, 0.028 mmol). Rendimiento: 88 %. P.f.= >350 °C. NMR ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.86 (H_{α1}, d, J= 4.59 Hz, 2H), 8.73 (H_{α2}, d, J= 4.5 Hz, 2H), 8.68 (H_{α3}, s, 4H), 8.27- 7.82 (Ar_{py} y Ho', m, 22H), 7.28 (Hm'', s, 6H), 7.20 (Hm', d, J= 8.5 Hz, 2H), 6.56 (Ho, d, J= 2 Hz, 2H), 6.44 (Hp, m, 1H), 5.13 (Hα'', s, 2H), 4.26 (Hγ', t, J= 5.9 Hz, 2H), 4.01 (Hα, t, J= 6.0 Hz, 4H), 3.39 (Hδ, t, J= 6.9 Hz, 4H), 2.75 (Hα', m, 2H), 2.64 (H_B, s, 9H), 2.31 (Hβ', m, 2H), 2.07-1.95 (Hβ y Hγ, m, 8H), 1.87 (H_A, s, 18H) ppm. EM: Calculado para C₁₀₄H₉₀N₄O₅Zn [M]⁺ m/z = 1539.62 . Experimental MALDI-TOF MS : [M]⁺ m/z = 1540.31.

ZnTME-Py₄G2 (12)

A una solución de TME-Py₂G1 (22.9 mg, 0.0102 mmol) en 10 mL de CHCl₃, se agregaron 0.25 mL de una solución de Zn(AcO)₂.H₂O 0.091M en MeOH (equivalente a 0.023 mmol de Zn(AcO)₂.H₂O). La reacción fue calentada a reflujo por 1h (El avance de reacción fue monitoreado por espectroscopía UV-Vis). Posteriormente, la mezcla fue enfriada y lavada con tres porciones de agua destilada (30 mL). La fase orgánica fue secada con MgSO₄, filtrada y el

disolvente rotoevaporado. El producto fue purificado por cromatografía en columna de SiO₂ usando hexano:cloroformo como eluyente. El producto (**12**) fue obtenido como un sólido púrpura (19.8 mg, 8.6 μmol). Rendimiento: 84 %. P.f.= >350 °C. NMR ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.87 (H_{α1}, d, J= 4.6 Hz, 2H), 8.75 (H_{α2}, d, J= 4.6 Hz, 2H), 8.72 (H_{α3}, s, 4H), 8.23-7.78 (A_{rpy} y H_{o''}, m, 38H), 7.27 (H_{m'''}, s, 6H), 7.17 (H_{m''}, d, J= 8.6 Hz, 2H), 6.64 (H_o, d, J= 1.9 Hz, 2H), 6.58 (H_p, t, J= 2.1 Hz, 1H), 6.49 (H_{o'}, d, J= 2.0 Hz, 4H), 6.31 (H_{p'}, t, J= 1.8 Hz, 2H), 5.12 (H_{α'}, s, 2H), 4.91 (H_{β'}, s, 4H), 4.19 (H_{γ''}, t, J= 5.9 Hz, 2H), 3.89 (H_α, t, J= 5.7 Hz, 8H), 3.33 (H_δ, t, J= 7.5 Hz, 8H), 2.71-2.62 (H_{α''}, B' and B, m, 11H), 2.24 (H_{β''}, m, 2H), 2.03-1.85 (H_β, H_γ, A y A', m, 34H) ppm. EM: Calculado para C₁₅₈H₁₃₄N₄O₉Zn [M]⁺ m/z = 2295.95 . Experimental MALDI-TOF MS : [M]⁺ m/z = 2296.37.

Zn-A₄G1Py₈ (15)

A una solución de A₄G1Py₈ (127.6 mg, 0.045678 mmol) en 10 mL de CHCl₃, se agregaron 1.2 mL de una solución de Zn(AcO)₂.H₂O 0.0911 M en MeOH (equivalente a 0.1093 mmol de Zn(AcO)₂.H₂O). La reacción fue calentada a reflujo por 1h (El avance de reacción fue monitoreado por espectroscopía UV-Vis). Posteriormente, la mezcla fue enfriada y lavada con tres porciones de agua destilada (30 mL). La fase orgánica fue secada con MgSO₄, filtrada y el disolvente evaporado. El producto fue purificado por cromatografía en columna de SiO₂ usando hexano:cloroformo como eluyente. El producto (**15**) fue obtenido como un sólido púrpura (115 mg, 0.04116 mol). Rendimiento: 90 %. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9.02 (H_{α1}, s, 8H), 8.10-7.67 (H_Ar-pyrene, m, 72H), 7.32 (H_o, d, J = 2.03 Hz, 8H), 6.76 (H_p, m, 4H), 3.96 (H_α, m, 16H), 3.21 (H_δ,

m, 16H), 1.86 (H β and H γ , m, 32H). EM: Calculado para C₂₀₄H₁₅₆N₄O₈Zn [M]⁺ m/z = 2856.83. Experimental MALDI-TOF MS : [M]⁺ m/z = 2855.3.

Zn-A₂B₂G1Py₄ (20)

A una solución de ZnA₂B₂Py₄G1 (63.6 mg, 0.03556 mmol) en 10 mL de CHCl₃, se agregaron 0.8 mL de una solución de Zn(AcO)₂·H₂O 0.091M en MeOH (equivalente a 0.0728 mmol de Zn(AcO)₂·H₂O). La reacción fue calentada a reflujo por 1h (El avance de reacción fue monitoreado por espectroscopía UV-Vis). Posteriormente, la mezcla fue enfriada y lavada con tres porciones de agua destilada (30 mL). La fase orgánica fue secada con MgSO₄, filtrada y el disolvente evaporado. El producto fue purificado por cromatografía en columna de SiO₂ usando hexano:cloroformo como eluyente. El producto **(20)** fue obtenido como un sólido púrpura (57.7 mg, 0.0311 mmol). Rendimiento: 88 %.¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9.02 (H α 1, d, J = 4.6 Hz, 4H), 8.78 (H α 2, d, J = 4.6 Hz, 4H), 8.27-7.81 (HArPy, m, 36H), 7.42 (Ho', d, J = 2.0 Hz, 4H), 7.28 (Hm, s, 4H), 6.83 (Hp', m, 2H), 4.13 (H α , m, 8H), 6.86 (H δ , t, J = 6.8 Hz, 8H), 2.64 (HA, s, 6H), 2.01 (H β y H γ , m, 16H), 1.83 (HB, s, 12H). EM: Calculado para C₁₃₀H₁₀₄N₄O₄Zn [M]⁺ m/z = 1851.63. Experimental MALDI-TOF MS: [M]⁺ m/z = 1850.29.

7.0 Referencias

1. Anderson, H.L. Building molecular wires from the colors of life: conjugated porphyrin oligomers. *Chem. Commun.* **1999**, 2323-2330.
2. Stewart, G.M.; Fox, M.A. Chromophore-labeled dendrons as light harvesting antennae. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4354-4360.
3. Cicchi, S.; Fabbrizzi, P.; Ghini, G.; Brandi, A.; Foggi, P.; Marcelli, A.; Righini, R.; Botta, C. Pyrene-Excimers-Based Antenna Systems. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 754-764.
4. Vanjinathan, M.; Lin, H.-C.; Nasar, A.S.; Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of DCM-Based Light-Harvesting Dendrimers. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 849-859.
5. Duhamel, J. New Insights in the Study of Pyrene Excimer Fluorescence to Characterize Macromolecules and their Supramolecular Assemblies in Solution. *Langmuir* **2012**, ASAP. DOI: 10.1021/la2047646.
6. Kim, J.B.; Leonard, J.J.; Longo, F.R. Mechanistic study of the synthesis and spectral of meso-tetraarylporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3986-3992.
7. Quimby, D.J.; Longo, F.R. Luminiscence studies on several tetraarylporphyrins and their zinc derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5111-5117.
8. Braslavsky, S.E.; Fron, E.; Rodríguez, H.B.; Román, E.S.; Scholes, G.D.; Schweitzer, G.; Valeur, B.; Wirz, J. Pitfalls and limitations in the practical use of Förster's theory of resonance energy transfer. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 1444-1448.

9. Ceroni, P.; Bergamini, G.; Marchioni, F.; Balzani, V. Luminiscence as a tool to investigate dendrimer properties. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 453-473.
10. Ceroni, P.; Venturi, M. Photo- and electro-active dendrimers: future trends and applications. *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 131-146.
11. Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy 3rd Ed.*; Springer: New York, 2006.
12. Newkome, G.R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F. in *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, New York, **1996**
13. Tomalia, D.A.; Baker, H.; Dewald, J.R.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. A new class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules. *Polym. J.* **1985**, *17*, 117-132;
14. Newkome, G. R.; Yao, Z.-Q.; Baker, G.R.; Gupta, V.K. Cascade molecules: a new approach to micelles. A [27]-arborol. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003-2017.
15. Hawker, C.; Fréchet, J. M. A new convergent approach to monodisperse dendritic macromolecules. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010-1013
16. Hawker, C.; Fréchet, J.M. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647.
17. Winnik, F.M. Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and in other organized media. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587-614.
18. Duhamel, J. Polymer Chain Dynamics in Solution Probed with a Fluorescence Blob Model. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 953-960.

19. Ogawa, M.; Momotake, A.; Arai, T. Water-soluble Dendrimers as a Potential Fluorescence Detergent to Form Novel Micelles at very Low CMC. *Tetrahedron Letters*. **2004**, *45*, 8515-8518;
20. Keyes-Baig, C.; Duhamel, J.; Wettig, S. Characterization of the Behavior of a Pyrene Substituted Gemini Surfactant in Water by Fluorescence. *Langmuir* **2011**, *27*, 3361–3371.
21. Yip, J.; Duhamel, J.; Bahun, G. J.; Adronov, A. A study of the Dynamics of the Branch Ends of a Series of Pyrene-Labeled Dendrimers Based on Pyrene Excimer Formation. *J. Phys. Chem. B*. **2010**, *114*, 10254–10265.
22. Rivera, E.; Belletete, M.; Zhu, X.X.; Durocher, G.; Giasson, R. Novel polyacetylenes containing pendant 1-pyrenyl groups: synthesis, characterization, and thermal and optical properties. *Polymer* **2002**, *43*, 5059-5068;
23. Rivera, E.; Aguilar-Martínez, M.; Terán, G.; Flores, R.F.; Bautista-Martínez, J.A. Thermal, Optical and Electrochemical Properties of trans and the cis-Poly(1-ethynylpyrene). *Polymer* **2005**, *46*, 4789-4798;
24. Illescas, J.; Caicedo, C.; Zaragoza-Galán, G.; Ramírez-Fuentes, Y.S. Gelover-Santiago, A.; Rivera, E. Synthesis, Characterization, Optical and Photophysical Properties of Novel Well Defined Di(1-ethynylpyrenes)s. *Synthetic Metals* **2011**, *161*, 775-782.
25. Li, Y-Y.; Han, L.; Chen, L.; Zheng, S.; Zon, Y.; Li, Y.; Li, S.; Yang, G. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 9384-9390.
26. Lescanec, R.; Muthukumar, M. *Macromolecules*, **1990**, *23*, 2280.

27. Cicchi, S.; Fabbrizzi, P.; Ghini, G.; Brandi, A.; Foggi, P.; Marcelli, A.; Righini, R.; Botta, C. Pyrene-Excimers-Based Antenna Systems. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 754-764.
28. Vanjinathan, M.; Lin, H.-C.; Nasar, A.S.; Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of DCM-Based Light-Harvesting Dendrimers. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 849-859.
29. Lindsey, J.S.; Schreiman, I.C.; Hsu, H.C.; Kewrney, P.C.; Margueretazz, A.M. *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 827-836.
30. Yamazaki, N.; Washio, I.; Shibasaki, Y.; Ueda, M. *Organic Letters*, **2007**, *8*, 2321-2324.
31. Senge, M.O.; Fazekas, M.; Notaras, E.G.; Blau, W.J.; Zawadzka, M.; Locos, O.B.; Mhuirheartaigh, E. N. Nonlinear Optical Properties of Porphyrins. *Adv. Mater*, **2007**, *19*, 2737-2774.
32. Solladié, N.; Hamel, A.; Gross, M. Synthesis of multiporphyrinic α -polypeptides: towards the study of the migration of an excited state for the mimicking of the natural light harvesting device. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6075-6078.
33. Sheikh, M.C.; Takagi, S.; Yoshimura, T.; Morita, H. Mechanistic studies of DCC/HOBt-mediated reaction of 3-phenylpropionic acid with alcohol and studies on the reactivities of "active ester" and the related derivatives with nucleophiles. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7272-7278.

8.0 ANEXOS

8.1 Selección de espectros de RMN ^1H de algunos intermediarios clave y compuestos finales

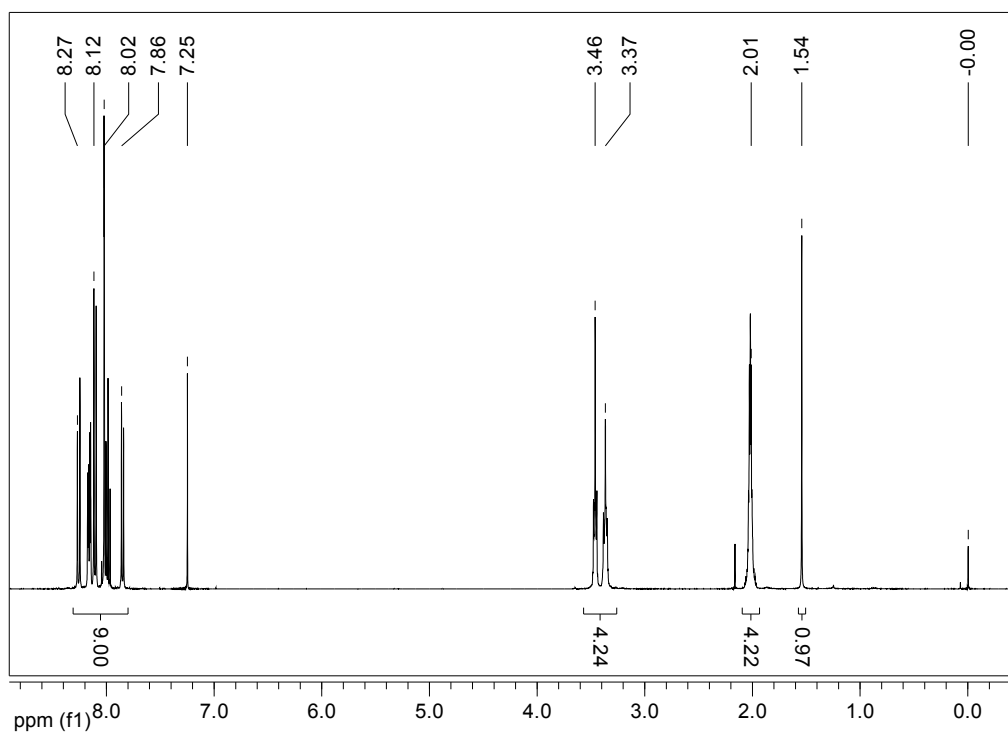


Figura A1. RMN ^1H de 400 MHz de $\text{Py}_1\text{-G0Br}$ (**2**) en CDCl_3

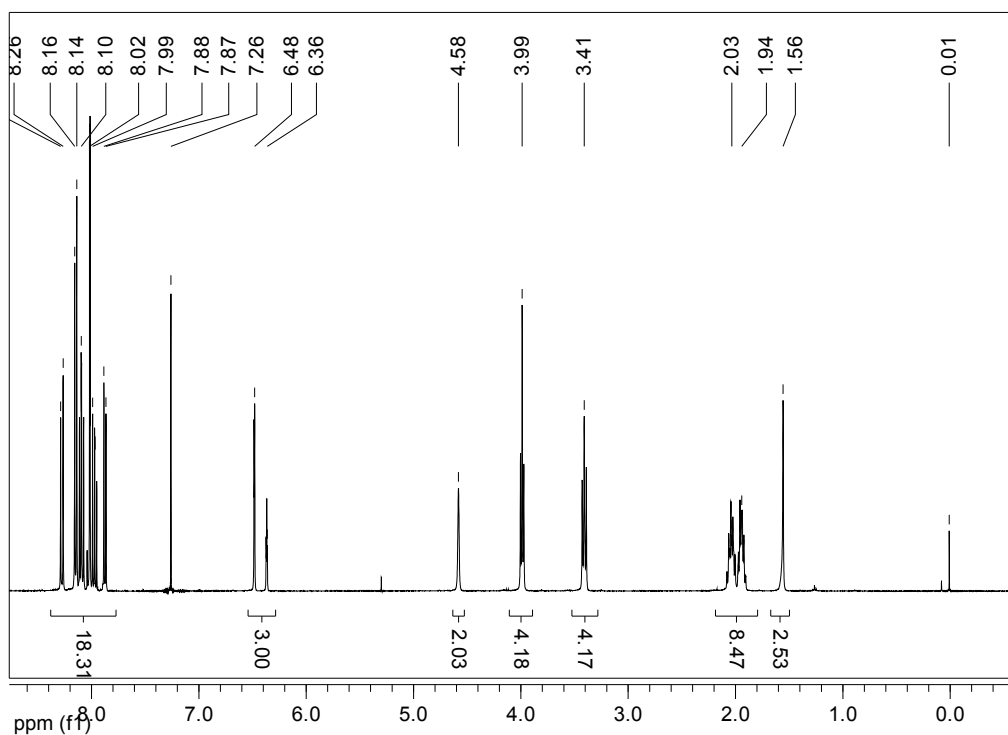


Figura A2. RMN ^1H de 400 MHz de $\text{Py}_2\text{-G2OH}$ (**3**) en CDCl_3

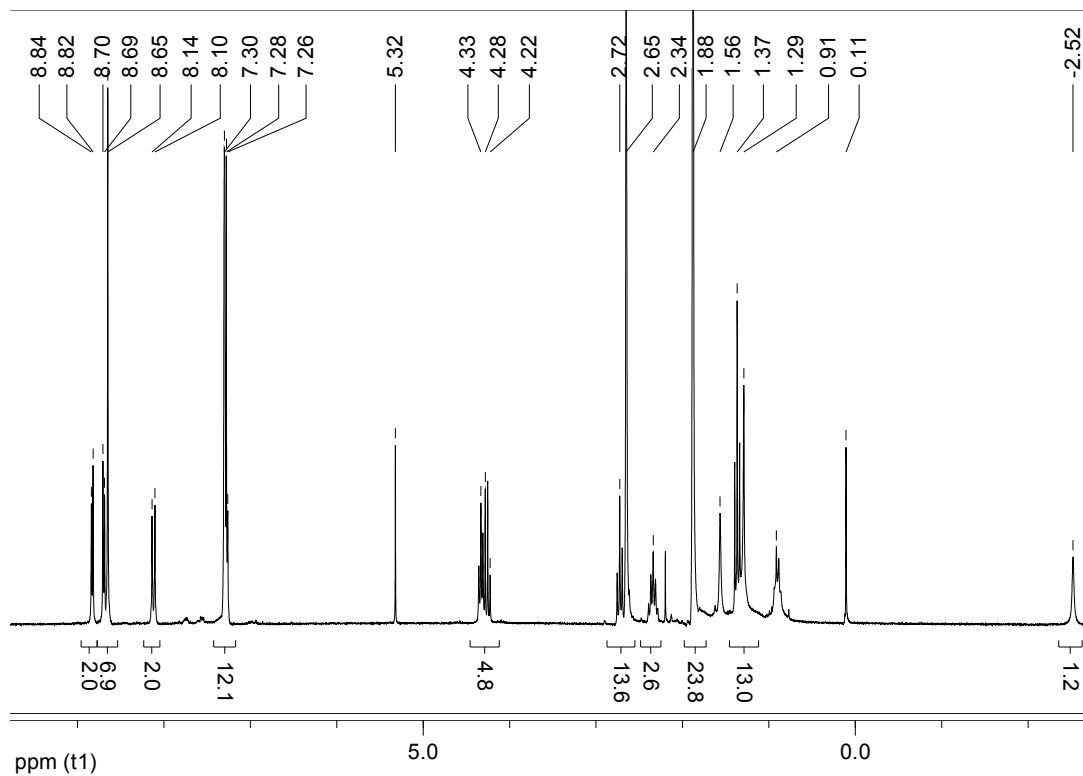


Figura A3. RMN ^1H de 400 MHz de TME (**7**) en CDCl_3

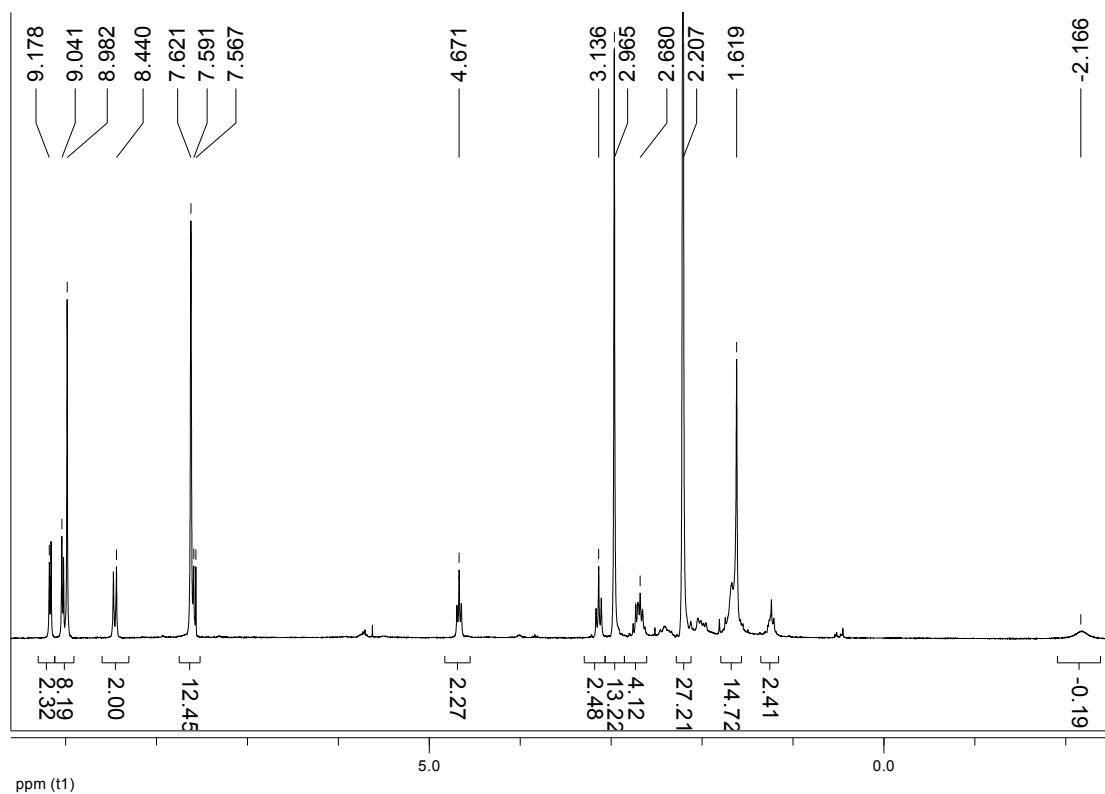


Figura A4. RMN ^1H de 400 MHz de TMA (**8**) en CDCl_3

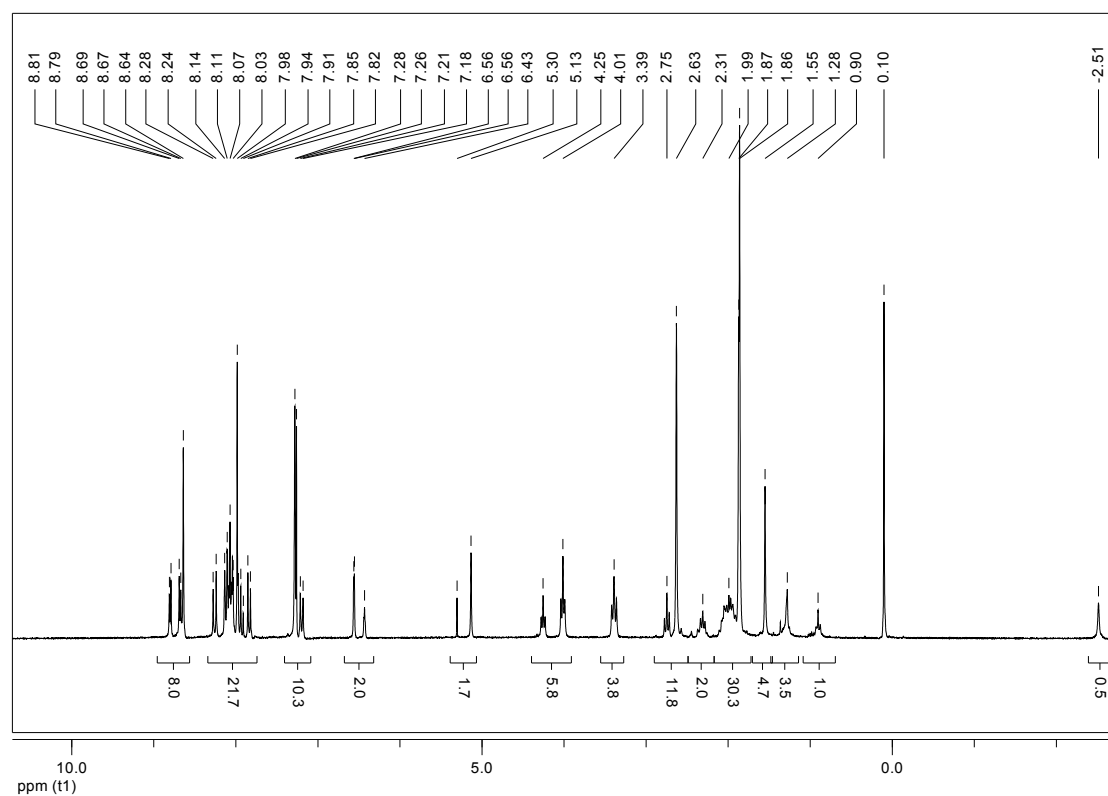


Figura A5. RMN ^1H de 400 MHz de TME-G1Py₂ (**9**) en CDCl₃

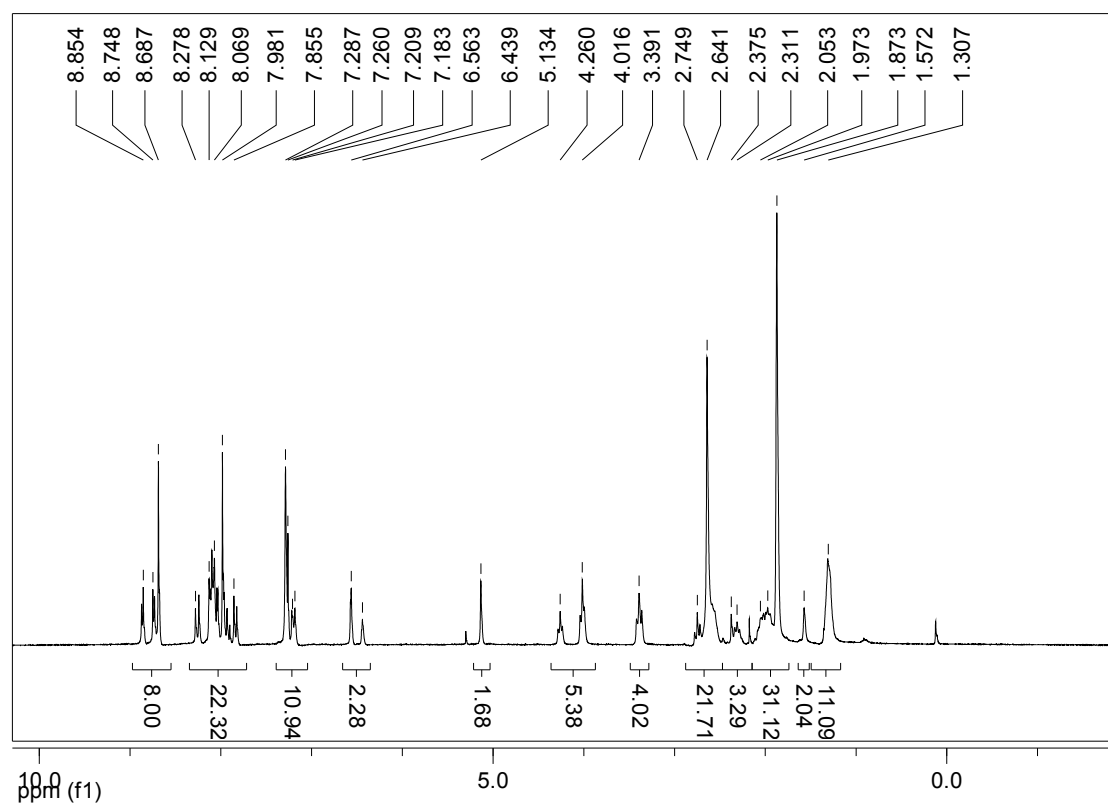


Figura A6. RMN ^1H de 400 MHz de ZnTME-G1Py₂ (**11**) en CDCl₃

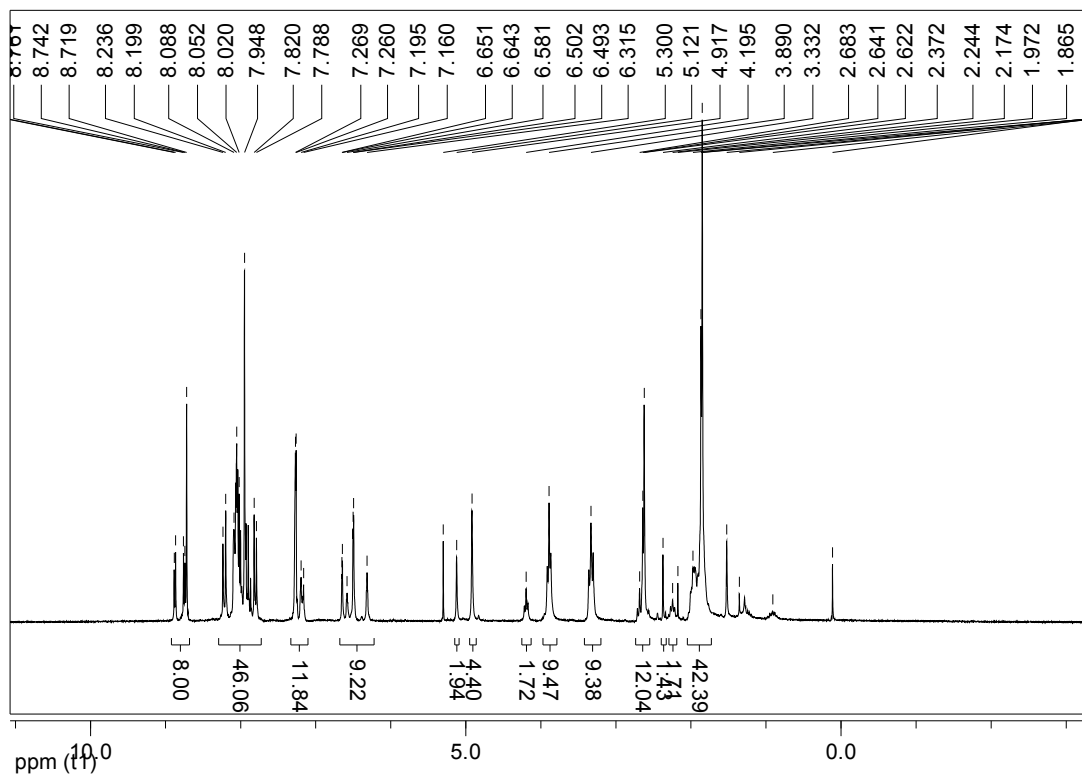


Figura A7. RMN ^1H de 400 MHz de ZnTME-G4Py₄ (**12**) en CDCl_3

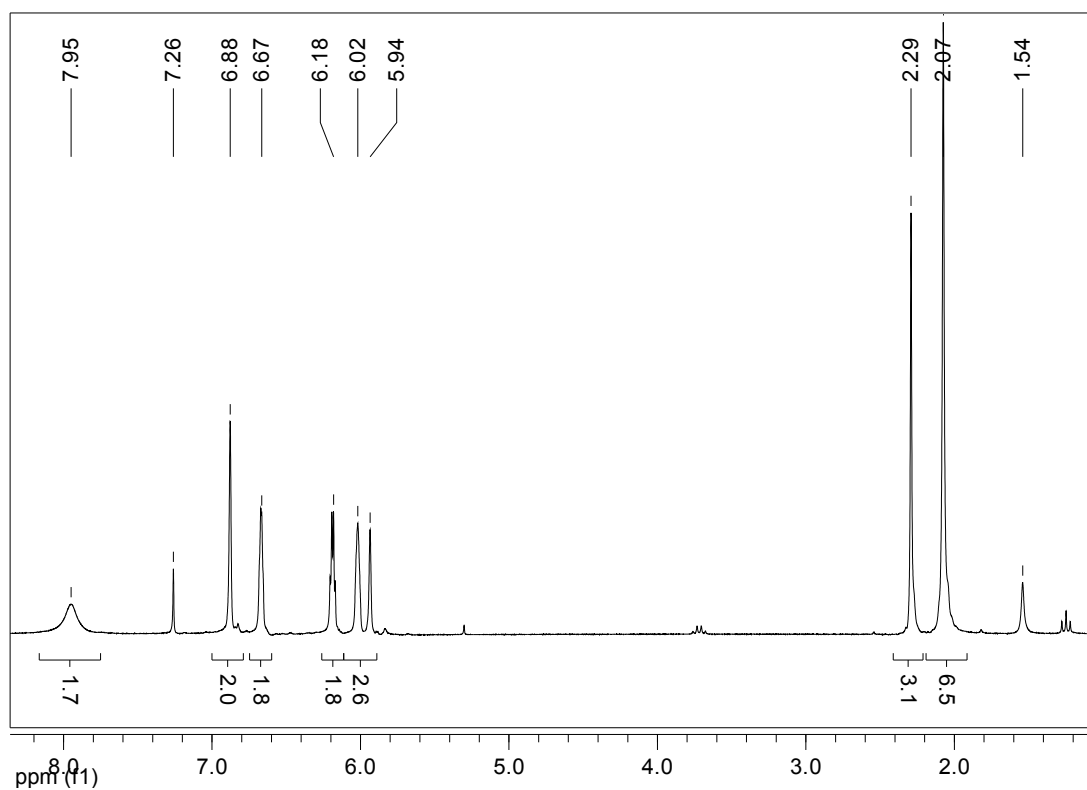


Figura A8. RMN ^1H de 400 MHz de DPM (**16**) en CDCl_3

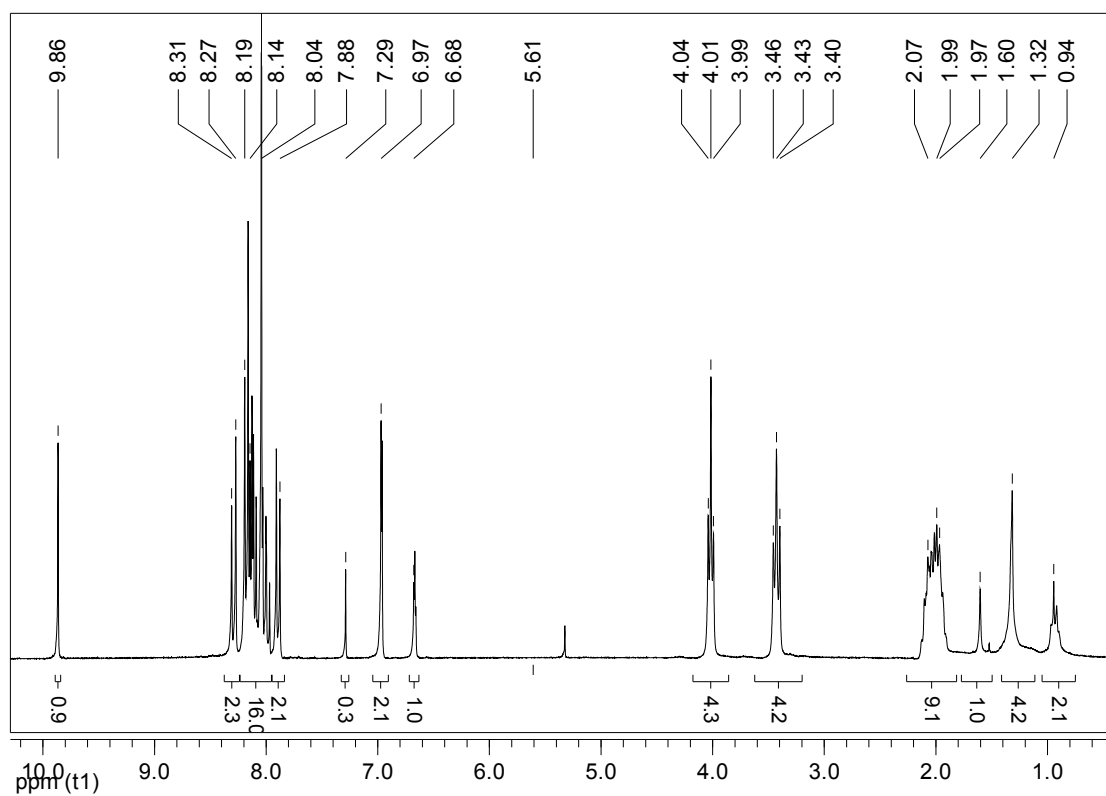


Figura A9. RMN ^1H de 400 MHz de $\text{Py}_2\text{-G1CHO}$ (**13**) en CDCl_3

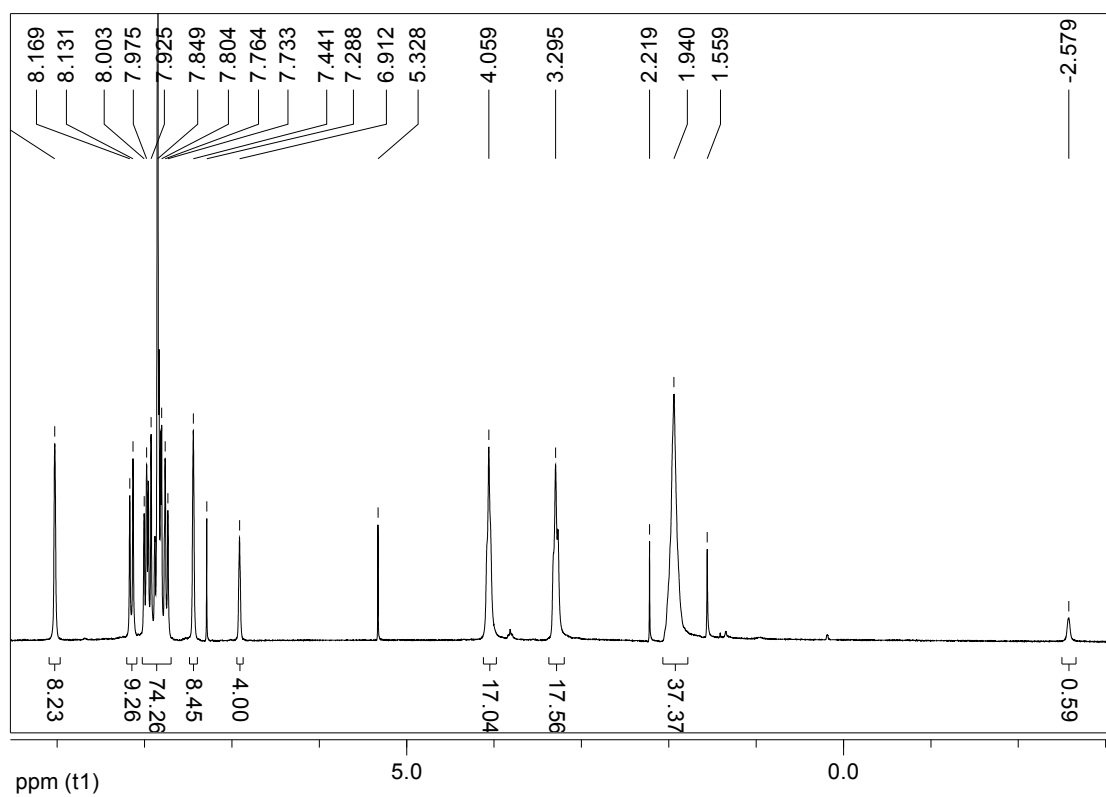


Figura A10. RMN ^1H de 400 MHz de A_4Py_8 (**14**) en CDCl_3

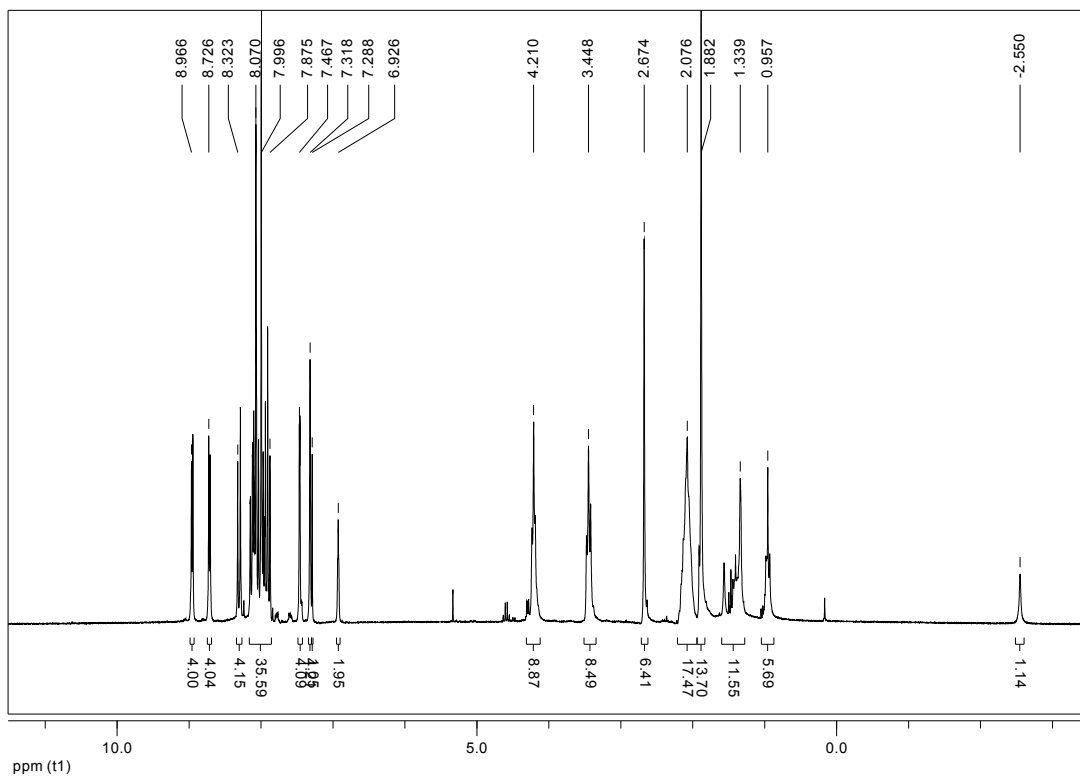


Figura A11. RMN ^1H de 400 MHz de $\text{A}_2\text{B}_2\text{Py}_4$ (**17**) en CDCl_3

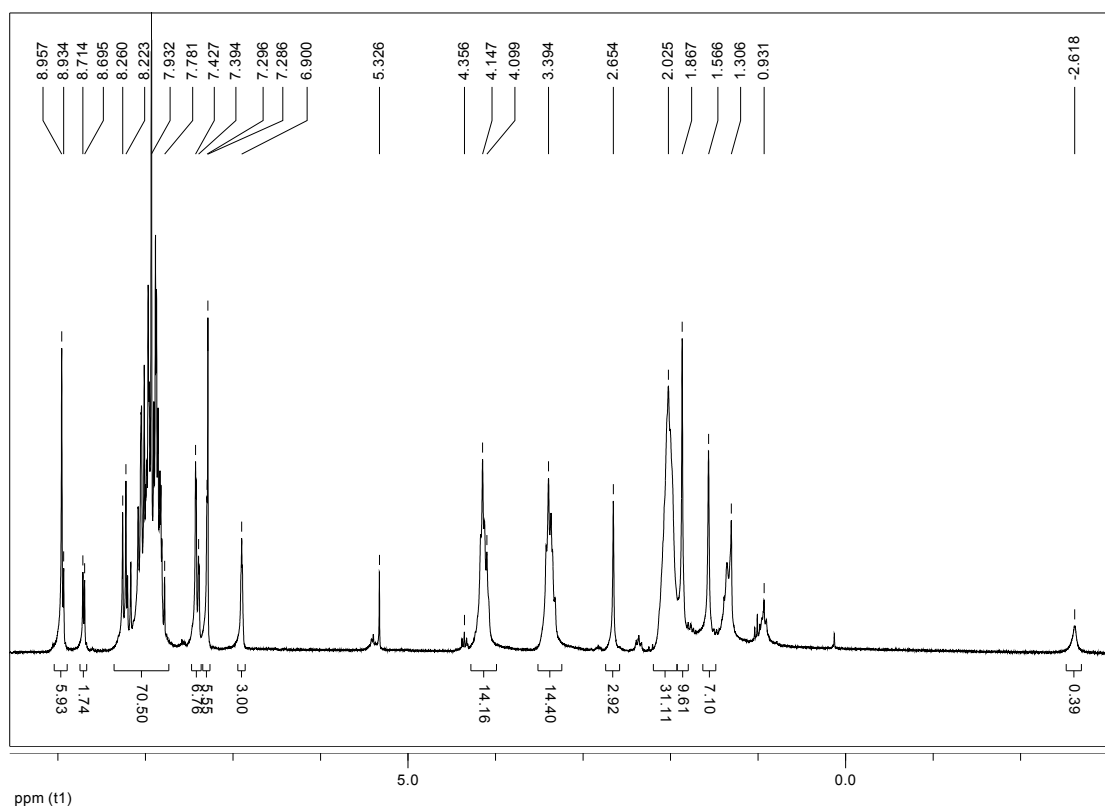


Figura A12. RMN ^1H de 400 MHz de AB_3Py_6 (**19**) en CDCl_3

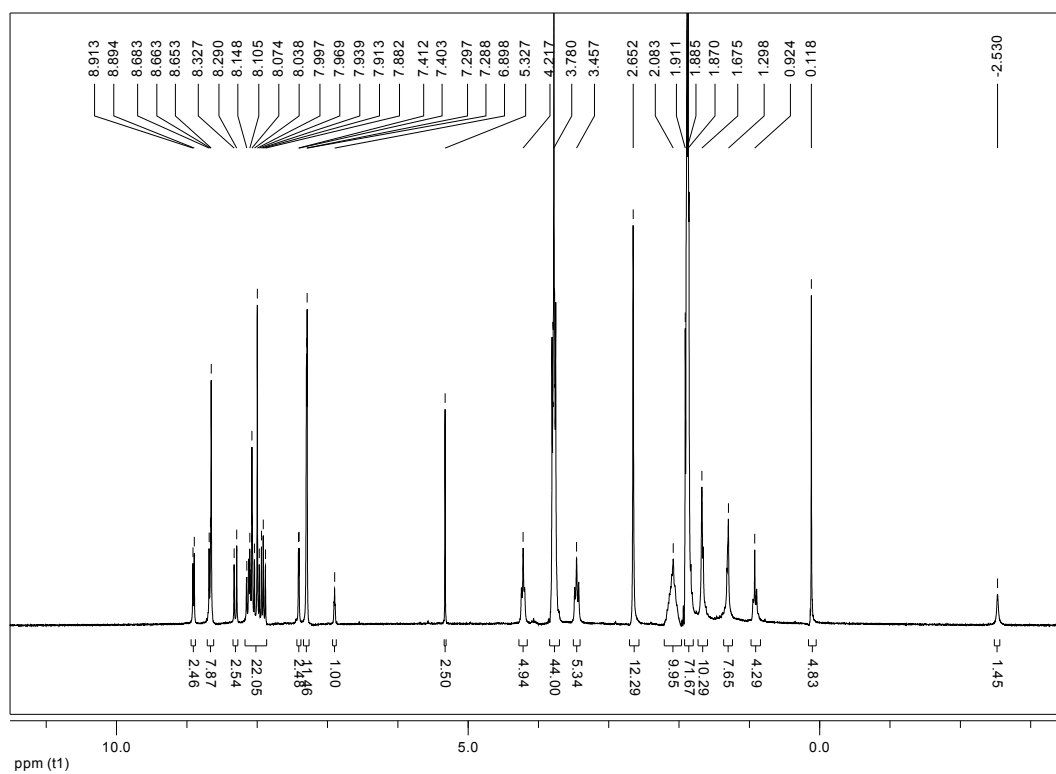


Figura A13. RMN ^1H de 400 MHz de A_3BPy_2 (**18**) en CDCl_3

8.2 Espectros de MALDITOF de compuestos finales

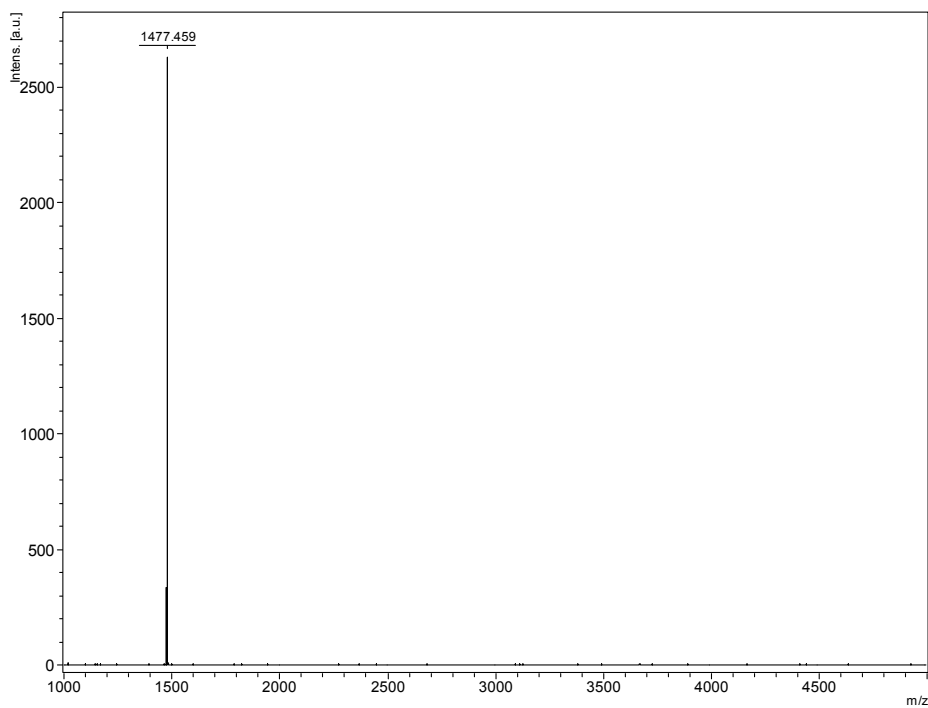


Figura A14. Espectro de MALDITOF de TME-G1Py₂ (**9**)

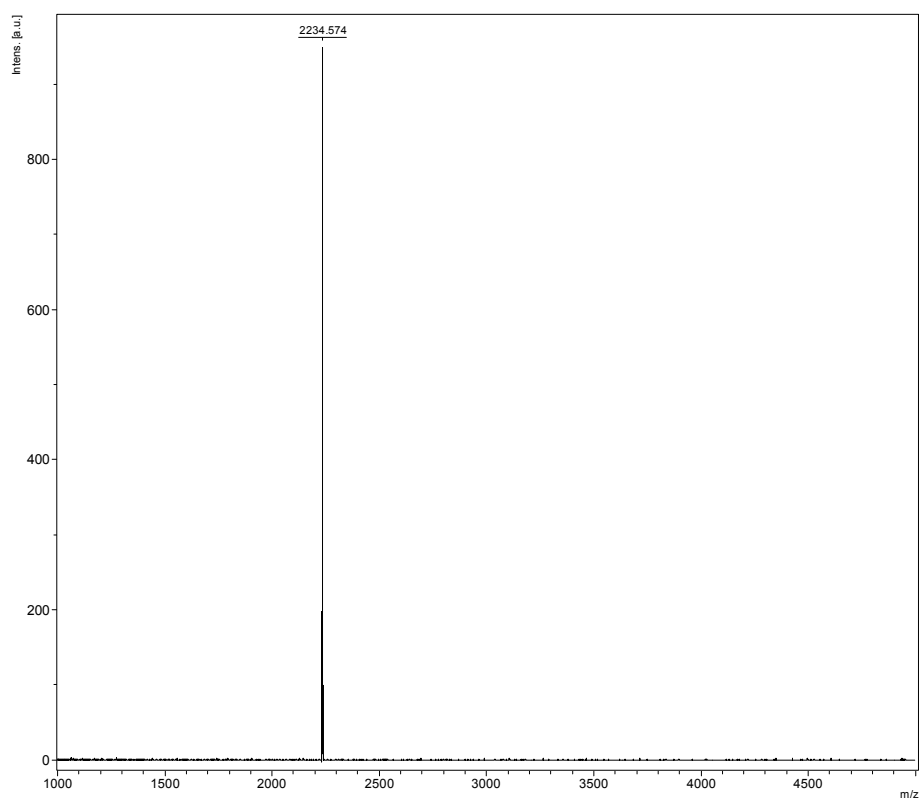


Figura A15. Espectro de MALDITOF de TME-G2Py₄ (**10**)

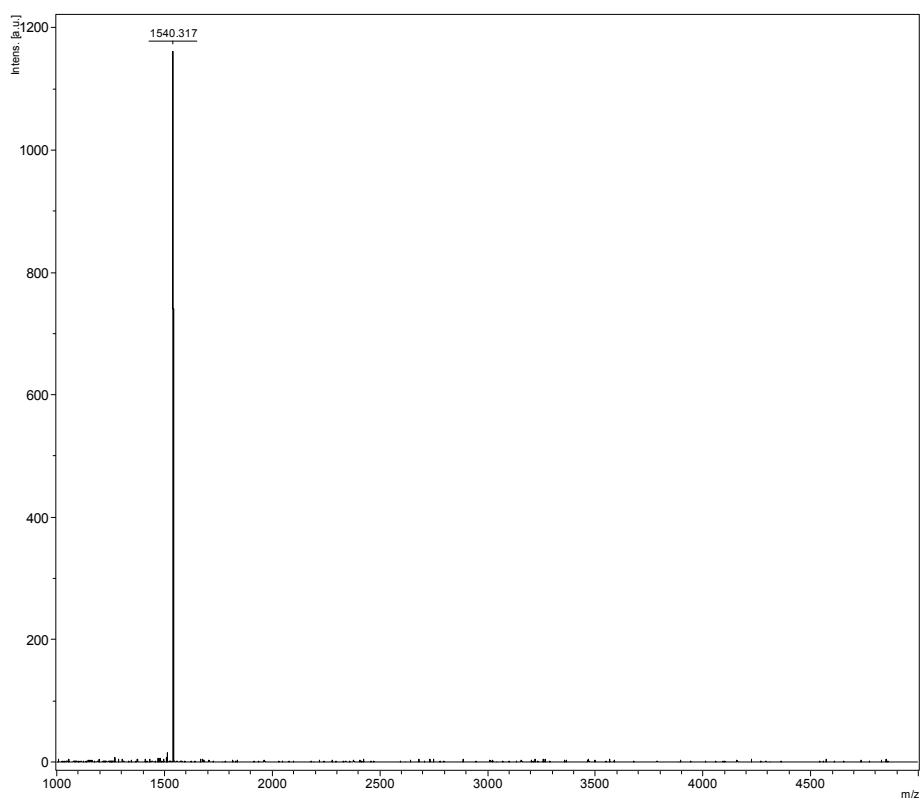


Figura A16. Espectro de MALDITOF de ZnTME-G1Py₂ (**11**)

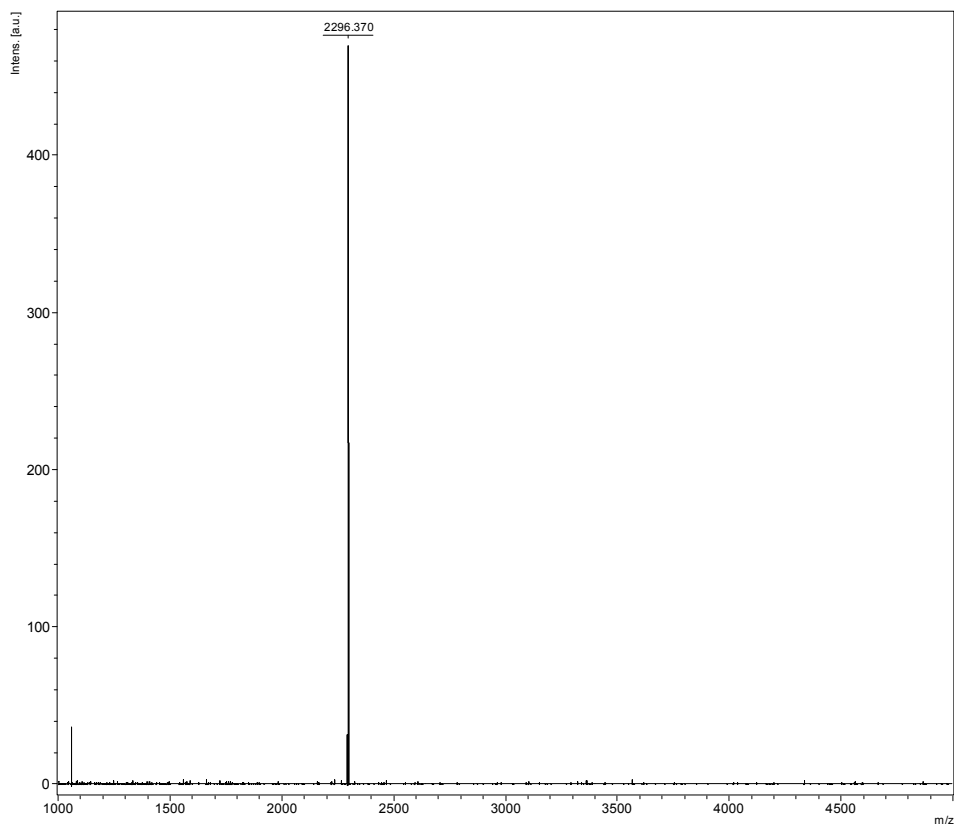


Figura A17. Espectro de MALDITOF de ZnTME-G2Py₄ (**12**)

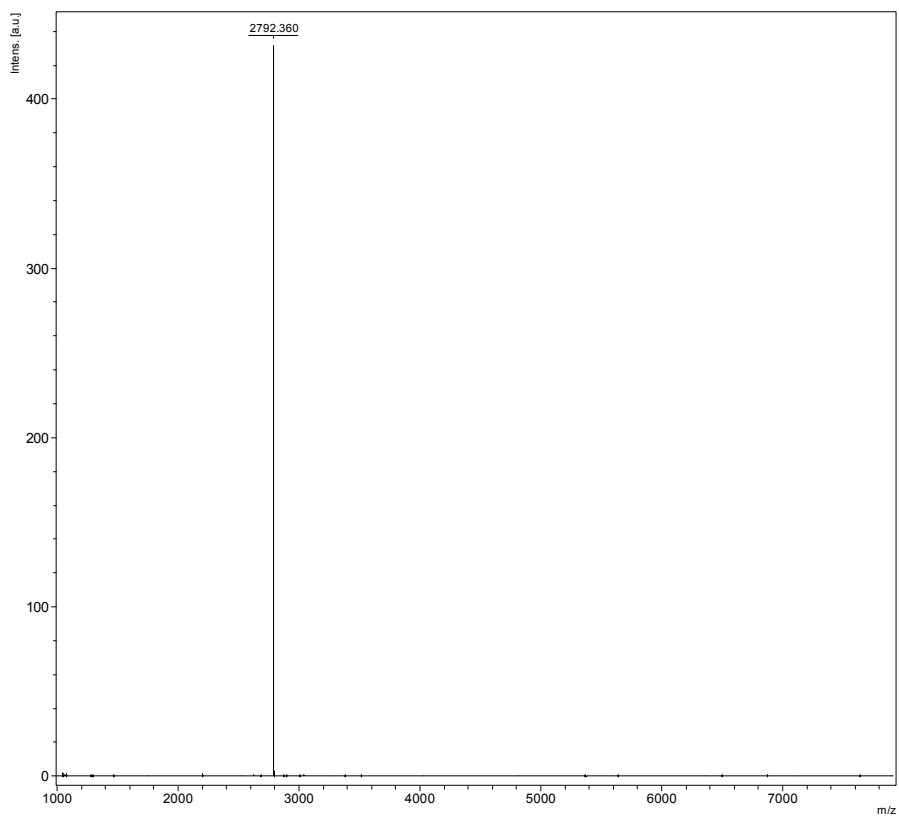


Figura A18. Espectro de MALDITOF de A₄Py₈ (**14**)

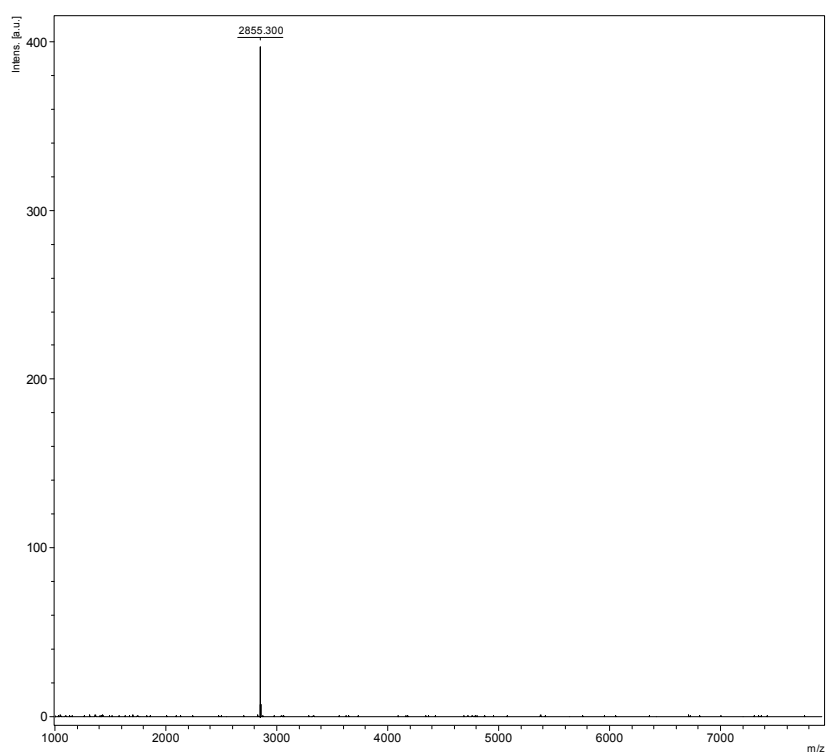


Figura A19. Espectro de MALDITOF de ZnA₄Py₈ (**15**)

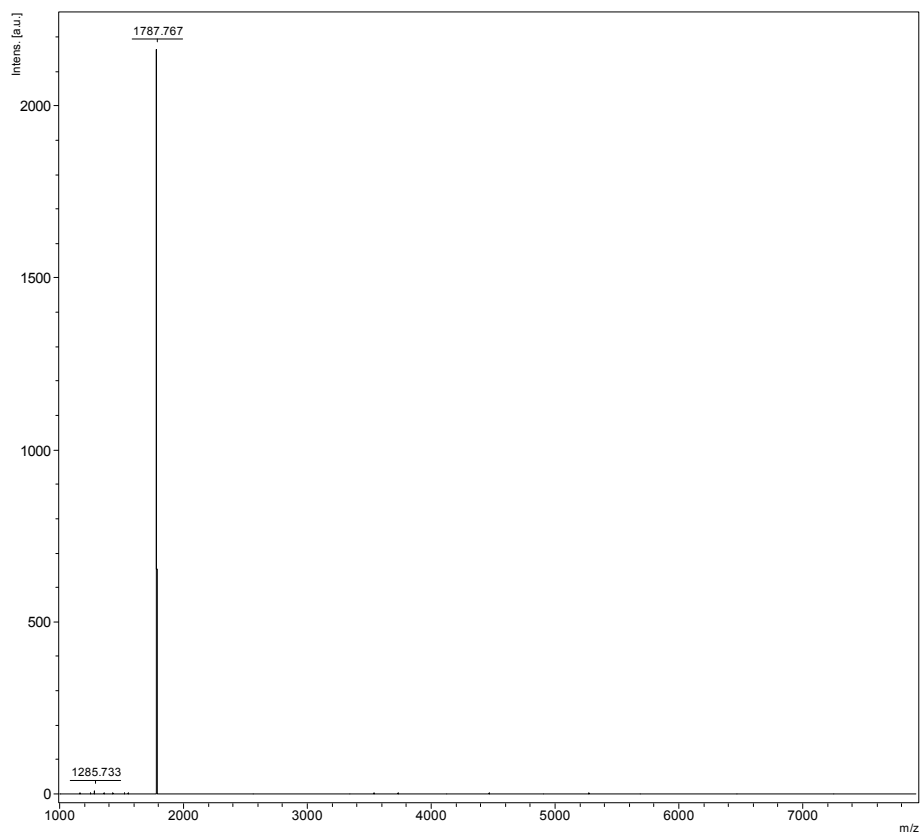


Figura A20. Espectro de MALDITOF de $A_2B_2Py_4$ (**17**)

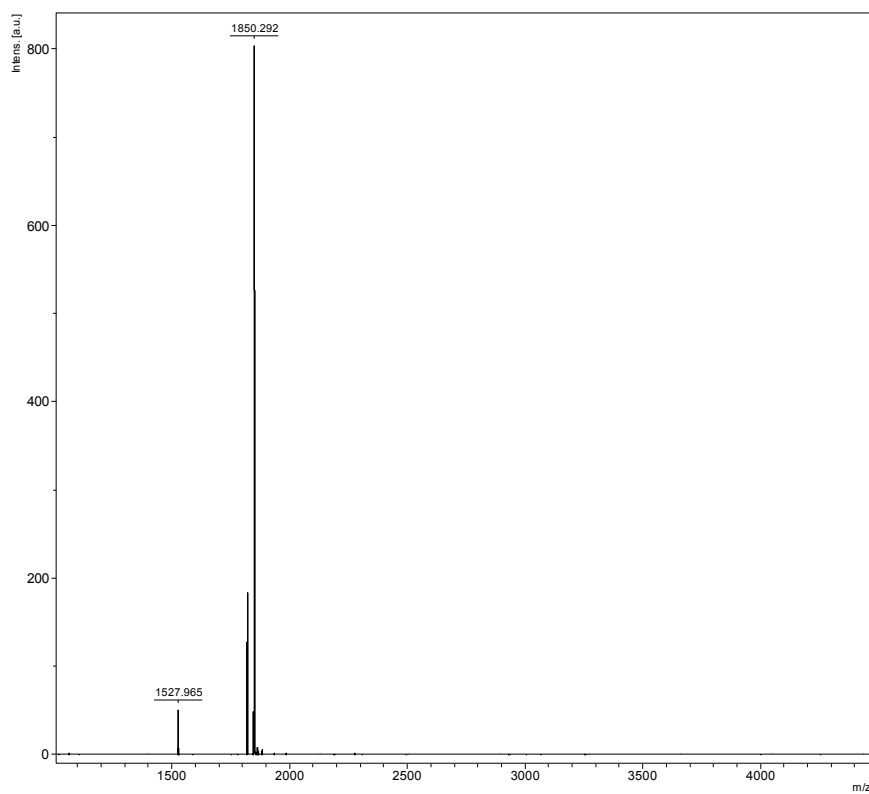


Figura A21. Espectro de MALDITOF de $ZnA_2B_2Py_4$ (**20**)

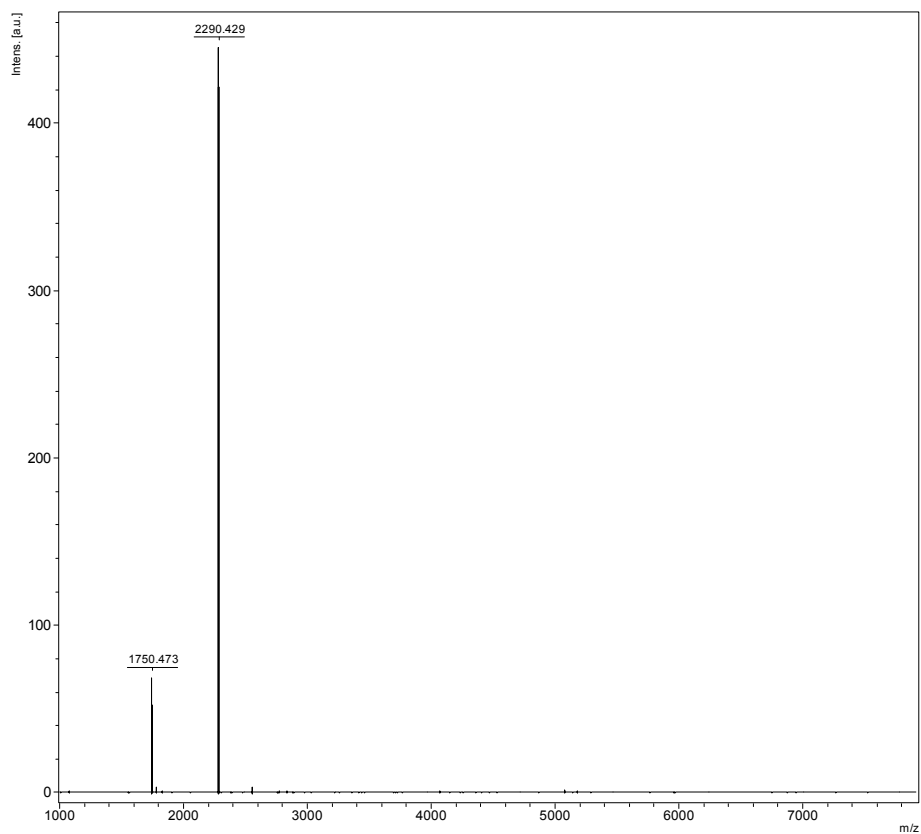


Figura A22. Espectro de MALDITOF de AB_3Py_6 (**19**)

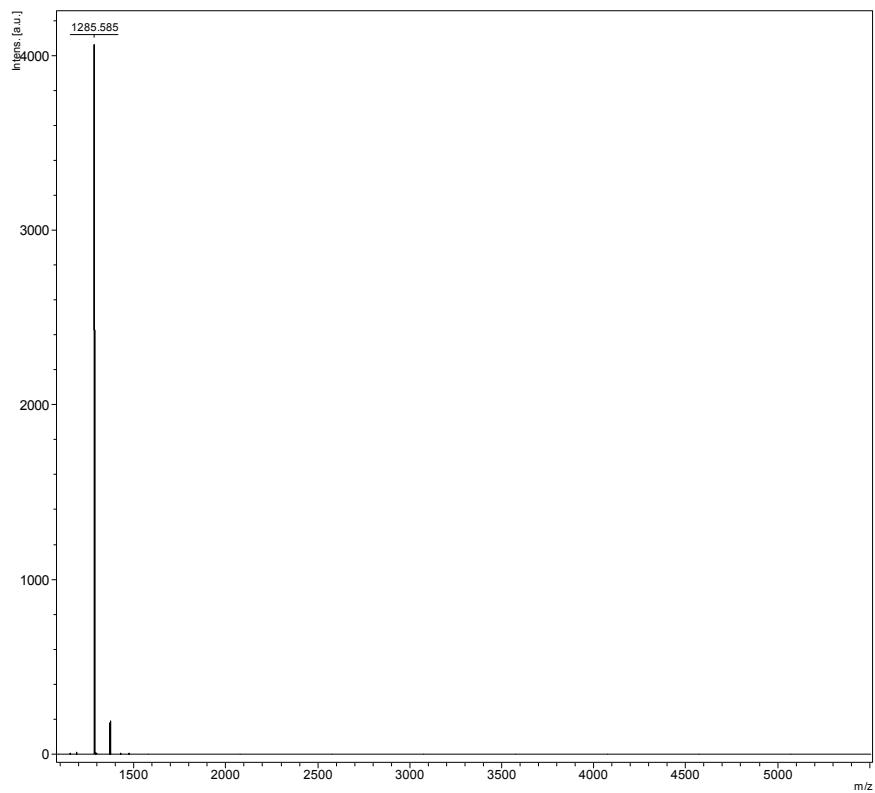


Figura A23. Espectro de MALDITOF de A_3BPy_2 (**18**)