



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS QUÍMICAS

**Síntesis de moléculas para el estudio de los fenómenos de solvatación, asociación y transferencia  
de carga y energía**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA

Q. Mariana Esquivelzeta Rabell



TUTOR: Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González-Bravo, Instituto  
de Química.

MÉXICO, D.F. AGOSTO 2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

<b>RESUMEN GENERAL</b>	<b>5</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b>	<b>10</b>
<b>INTRODUCCIÓN GENERAL</b>	<b>10</b>
<b>DIFUSIÓN ROTACIONAL DE DIHIDROXICUMARINAS: EFECTO DE LOS GRUPOS HIDROXILO Y SU POSICIÓN RELATIVA EN LAS INTERACCIONES SOLUTO-DISOLVENTE.</b>	<b>25</b>
<b>Resumen</b>	<b>26</b>
<b>Introducción</b>	<b>27</b>
Teoría Hidrodinámica	31
Anisotropía de Fluorescencia	33
<b>Objetivo</b>	<b>37</b>
<b>Resultados y análisis</b>	<b>38</b>
<b>Conclusiones</b>	<b>59</b>
<b>Métodos Experimentales</b>	<b>60</b>
Síntesis de 3 y 4	60
Espectroscopia de estado estacionario y de fluorescencia con resolución temporal	61
Métodos Computacionales	63
<b>DISEÑO DE ANTENAS MOLECULARES CON ARQUITECTURA DONADOR – PUENTE – ACCEPTOR: SÍNTESIS DE PORFIRINAS MESO TETRA - SUSTITUIDAS.</b>	<b>65</b>
<b>Resumen</b>	<b>66</b>
<b>Introducción</b>	<b>67</b>
Antenas	68
Consideraciones para el diseño de una molécula tipo antena	75
Aproximación sintética	80
<b>Objetivo</b>	<b>85</b>
<b>Resultados y su análisis</b>	<b>86</b>
<b>Conclusiones</b>	<b>102</b>
<b>Metodología</b>	<b>103</b>
Síntesis de 7-hidroxi-3(4-bromofenil)cumarina (1).	103
Síntesis de 4-(2-triisopropilsililetinil)benzaldehído (4).	104
Síntesis de 4-(2-(4-(7-hidroxycumarin-3-il)fenil)etinil)benzaldehído (5).	105
Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis (4-iodofenil)porfirina (3).	107
Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis (4-bromofenil)porfirina (6).	108
Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis(4-(2-isopropilsililetinil)fenil)porfirina (7).	109

Síntesis de 7-hidroxi-3-(4-(2-(triisopropilsilil)etil)fenil)cumarina (2).	110
Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis(p-iodofenil)porfirina (3).	111
Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis (7-hidroxi-3-(4-(2-feniletinil)fenil)cumarinil)porfirina (8).	113
Síntesis 4-(2-triisopropilsililetinil)bromobenceno (9).	114
Síntesis 4-(2-triisopropilsililetinil)bromobenceno (9b). <sup>1,2</sup>	114
Síntesis de (2-(4-(antracén-9-il)fenil)etil)triisopropilsilano (10).	115
Síntesis 5,10,15,20-Tetrakis (9-(4-(2-feniletinil)fenil)antril)porfirina (11).	117
Síntesis 5,10,15,20-Tetrakis (9-(4-(2-feniletinil)fenil)antril)porfirina (11a).	118
Síntesis 5,10,15,20-Tetrakis (9-(4-(2-feniletinil)fenil)antril)porfirina (11b).	119
Síntesis de 7-hidroxi-3-(tiofen-2-il)cumarina (12).	120
Síntesis de 5,10,15,20-(tiofen-2-il)porfirina (13).	121
Síntesis 5,10,15,20-Tetrakis(5-bromo-tiofen-2-il)porfirina (14).	122
Síntesis 5,10,15,20-Tetrakis(5-iodo-tiofen-2-il)porfirina (15) <sup>3</sup>	123
Síntesis de 9-(5-iodo-tiofen-2-il)antraceno (10b). <sup>4</sup>	124
Síntesis 5,10,15,20-Tetrakis(2,2'-bitiofen-5'-il)porfirina (16).	125
Síntesis 2,2':5',2''-tertiofen-5-carboxaldehído (17).	126
Síntesis 5,10,15,20-tetrakis-(2,2':5',2''-tertiofen-5-il)porfirina (18).	126

## **LA INTERACCIÓN PORFIRINA – FULLERENO Y EL PAPEL DE LA INTERACCIÓN $\pi/\pi$ EN SU ESTABILIZACIÓN: ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN SUPRAMOLECULAR ENTRE 5,10,15,20-TETRAKIS(4-(2-ISOPROPILSILILETINIL)FENIL)PORFIRINA Y FULLERENOS $C_{60}$ Y $C_{70}$ .**

<b>Resumen</b>	<b>129</b>
<b>Introducción</b>	<b>130</b>
Interacciones supramoleculares	131
Arreglos supramoleculares porfirina fullereno	132
Fuerzas de dispersión	133
Cocristales	135
Interacción porfirina–fullereno	137
<b>Objetivo</b>	<b>139</b>
<b>Resultados y análisis de resultados</b>	<b>139</b>
Obtención de cocristales y difracción de rayos X	139
Interacción en disolución Porphirina/Fullereno.	151
<b>Conclusiones</b>	<b>154</b>
<b>Metodología</b>	<b>154</b>
Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis(4-(2-isopropilsililetinil)fenil)porfirina (1).	155
Difracción de rayos X	156
Complejo 1:2 2 $C_{88}H_{110}N_4Si_4$ 2 $C_{70}$ 3 $CHCl_3$ 3 $C_6H_6$ ,	156
Complejo 1:2 2 $C_{88}H_{110}N_4Si_4$ 2 $C_{60}$ 3 $C_6H_6$ ,	157
Complejo 1:1 4 $C_{88}H_{110}N_4Si_4$ 4 $C_{70}$ 16 $C_6H_6$ ,	157
Cocristalización porfirina/fullereno	157
<b>PUBLICACIÓN</b>	<b>159</b>
Congresos	167
<b>REFERENCIAS</b>	<b>167</b>

## **Agradecimientos**

El presente trabajo fue realizado en el laboratorio 1-1 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González-Bravo.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, proyectos 49921-Q y 42663-Q), número de registro 202538 y DGAPAIN209600 por el apoyo financiero, así como a DGTIC por el tiempo de CPU.

Agradezco a mis tutores a lo largo del doctorado: Dr. Jorge Peón Peralta, Dr. Ernesto Rivera Gracia y al propio Dr Gabriel Eduardo Cuevas González-Bravo, por su invaluable contribución en mi formación académica.

Dr. Vojtech Jancik por la oportunidad de trabajar con él y por su aportación a este trabajo de tesis.

A todo el personal del Posgrado en Ciencias Químicas por su invaluable trabajo.

A mis sinodales, por la revisión de esta tesis y por sus comentarios.

A los técnicos académicos del Instituto de Química y a su personal administrativo, Dra. Beatriz Quiroz García, Q. María de los Ángeles Peña González, Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya, M. en C. Lucía del Carmen Márquez Alonso, M. en C. Simón Hernández Ortega, Dr. Rubén Alfredo Toscano.

## Resumen General

Durante este trabajo de investigación se desarrollaron metodologías de síntesis de moléculas para el estudio de los fenómenos de solvatación, asociación y transferencia de carga y energía. El trabajo consta de tres secciones generales, 1) La Difusión Rotacional de Dihidroxicumarinas: Efecto de los Grupos Hidroxilo y su Posición Relativa en las Interacciones Soluta-Disolvente, 2) El diseño de antenas moleculares con arquitectura donador – puente – aceptor: síntesis de porfirinas meso tetra-sustituidas y por último 3) El estudio de la interacción Porphirina–Fulereo y el papel de la interacción  $\pi/\pi$  en su estabilización: Estudio de la interacción supramolecular entre 5,10,15,20-Tetrakis(4-(2-isopropilsililetinil)fenil)porfirina y fulerenos  $C_{60}$  y  $C_{70}$ .

Como conclusión de el trabajo de la Difusión Rotacional de Dihidroxicumarinas: Efecto de los Grupos Hidroxilo y su Posición Relativa en las Interacciones Soluta-Disolvente se ha determinado que la 6,7-dihidroxi-4-metilcumarina y la 5,7-dihidroxi-4-metilcumarina mantienen casi la misma contribución hidrodinámica a la fricción por medio de estimaciones de los coeficientes de difusión rotacional en distintos alcoholes lineales. Esta representa alrededor del 35% del tiempo de reorientación observado solamente. Los resultados indican que las diferencias estructurales entre las moléculas estudiadas repercuten en la difusión rotacional más lenta para la 5,7-dihidroxi-4-metilcumarina debido a su capacidad de generar redes de puentes de hidrógeno específicas. Esto se corroboró empleando cálculos teóricos a nivel B3LYP/6-311G (d,p).

En el diseño de antenas moleculares con arquitectura donador – puente – aceptor: síntesis

de porfirinas meso tetra-sustituidas se han sintetizado y caracterizado moléculas  $\pi$  conjugadas con arquitectura **Donador – Puente – Aceptor**. Se evaluaron las estructuras que presentan como núcleo una porfirina meso tetra-sustituida por fragmentos puente (P) unidos a donadores (D) antraceno o cumarina; fragmentos de oligofenilacetileno u oligotiofeno que funcionan como puentes. La aproximación aquí desarrollada es una síntesis divergente en el contexto de la síntesis de dendrímeros, a partir del núcleo porfirínico, acoplando los fragmentos donadores por medio de reacciones catalizadas por paladio, como lo son la reacción de Sonogashira y la reacción de Suzuki–Miyaura. Se estudiaron los estados excitados de las moléculas disponibles en disolución por espectroscopia de absorción y fluorescencia. Debido a la posición espectral relativa de las bandas de absorción de los donadores con respecto a las de la porfirina es posible obtener una excitación selectiva de los cromóforos lo cual se demuestra por medio de los espectros de absorción UV-Visible. En el caso de la excitación del antraceno esto conlleva a la transferencia de energía y a la consecuente emisión de la fluorescencia del núcleo porfirínico.

Por último en el estudio de la interacción Porfirina – Fullereno y el papel de la interacción  $\pi/\pi$  en su estabilización: Estudio de la interacción supramolecular entre 5,10,15,20-Tetrakis(4-(2-isopropilsililetinil)fenil)porfirina y fullerenos  $C_{60}$  y  $C_{70}$ , se estudian los contactos entre porfirinas y fullerenos en el estado sólido. Las supramoléculas se forman gracias a interacciones tipo van der Waals de la superficie  $\pi$  curva del fullereno y la superficie  $\pi$  de la porfirina y cuya formación se establece en este trabajo empleando la difracción de rayos X de los cristales de los agregados con distintas estequiometrías. El fenómeno parece ser general para los sistemas formados por porfirinas y fullerenos y puede

observarse en el estado sólido y en disolución. Las pruebas de esta interacción en disolución se obtuvieron a partir del estudio del desplazamiento de las señales de resonancia nuclear magnética de protón. La inspección de las estructuras revela una solvatación favorable de los fulerenos por medio de los grupos alifáticos del triisopropilsilano que pertenece a la porfirina, así como una molécula de cloroformo en el caso de fulereno, que presenta desorden, lo que es consistente con su solubilidad relativa en este tipo de disolventes.

### **Abstract**

During this research, synthesis methodologies were developed for the study of molecules, the solvation phenomena, association and charge and energy transfer. The work consists of three general sections: 1) Rotational diffusion of dihidroxicumarins: effect of hydroxyl groups and their relative position on solute-solvent interactions, 2) molecular antenna donor - bridge - acceptor, architecture design: synthesis of porphyrins meso-tetra-substituted, and finally 3) the study of the interaction Porphyrin-Fullerene and the role of the interaction  $\pi / \pi$  in the stabilization: Study supramolecular interaction between 5,10,15,20-Tetrakis (4 - (2-isopropilsilylethynyl) phenyl) porphyrin and fullerene C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>.

As a conclusion of the work of the rotational diffusion dihidroxicumarinas: effect of hydroxyl groups and their relative position in the solute-solvent interaction, it has been determined that the 6,7-dihydroxy-4-methylcoumarin and 5,7-dihydroxy-4-methylcoumarin remain almost with the same contribution to the hydrodynamic friction estimate by rotational diffusion coefficients at various linear alcohols. This represents only about 35% of the observed reorientation time. The results indicate that the structural differences between the molecules studied affect the slower rotational diffusion to 5,7-dihydroxy-4-



methylcoumarin due to its ability to generate hydrogen bonding specific networks. This was corroborated using theoretical calculations at the B3LYP/6-311G (d, p).

In design of molecular antenna with donor - bridge - acceptor architecture: synthesis of meso-tetra-substituted porphyrins have been synthesized and characterized  $\pi$ -conjugated molecules with Donor - Bridge - Acceptor architecture were evaluated as core structures having a porphyrin meso-tetra replaced by fragments bridge (P) attached to donor (D) anthracene or coumarin or oligothiophene oligofenilacetileno fragments that function as bridges. The approach developed here is a divergent synthesis in the context of the synthesis of dendrimers from porphyrin core, coupling donor fragments via palladium catalyzed reactions, such as Sonogashira reaction and the Suzuki-Miyaura reaction. Studied the excited states of molecules in solution by absorption and fluorescence spectroscopy. Due to the position relative spectral absorption bands of donors with respect to the porphyrin is possible to obtain selective excitation of chromophores which is demonstrated by the spectra of UV-Visible absorption. In the case of excitation of anthracene this leads to energy transfer and the resulting fluorescence emission of the porphyrin nucleus.

Finally, in studying the interaction Porphyrin - Fullerene and the role of the  $\pi / \pi$  interaction in the stabilization: Study supramolecular interaction between 5,10,15,20-Tetrakis (4 - (2-isopropylsilyl)phenyl) porphyrin and  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerenes, the contacts between porphyrins and fullerenes in the solid state are studied. The supramolecules formed by van der Waals-type interactions on the curve  $\pi$  surface of fullerene and of the porphyrin  $\pi$  surface and whose formation is established in this study using X-ray crystal diffraction of aggregates with different stoichiometries. The phenomenon appears to be general for systems composed of porphyrins and fullerenes and can be seen in the solid state and in

solution. Evidence of this interaction in solution was obtained from the study of the displacement signals of proton nuclear magnetic resonance. Inspection of the structures reveals a favorable solvation of fullerenes through triisopropylsilane aliphatic groups belonging to the porphyrin, as well as a molecule of chloroform in the case of fullerene.

## Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de tesis es presentar la síntesis de moléculas orgánicas para el estudio de los fenómenos de asociación, solvatación y transferencia tanto de carga como de energía.

## Introducción general

El reconocimiento molecular y el diseño de plantillas sintéticas son componentes clave en la química supramolecular. En palabras de Jean-Marie Lehn,<sup>1</sup> la química supramolecular es la química más allá de la molécula, y el objetivo de ésta es controlar la dinámica de las interacciones no covalentes entre moléculas. Su objeto de estudio son los agregados moleculares que se mantienen unidos e interactuantes por medio de enlaces débiles formando complejos huésped-hospedero, que se auto-ensamblan y mantienen estructuras con arreglo espacial específico, de las cuales se estudia tanto su organización como sus propiedades. Todas estas estructuras pueden generarse a partir de pequeños bloques de construcción por medio del control cuidadoso de interacciones tipo enlace de hidrógeno, enlaces metal-ligante, interacciones  $\pi$ - $\pi$  y efectos hidrófobos. Los sistemas ensamblados resultantes pueden tener aplicaciones como catalizadores, sensores, o materiales nuevos. Los principios básicos que explican su formación y las interacciones involucradas son conocidos, pero el arreglo final, generado a partir de fragmentos tan disímiles, es objeto de estudio de una disciplina que es relativamente nueva y rompe con convenciones anteriores. Con el arribo de los sistemas conjugados en los dispositivos electrónicos y la posibilidad de obtener dispositivos moleculares basados en estos componentes, el estudio y entendimiento

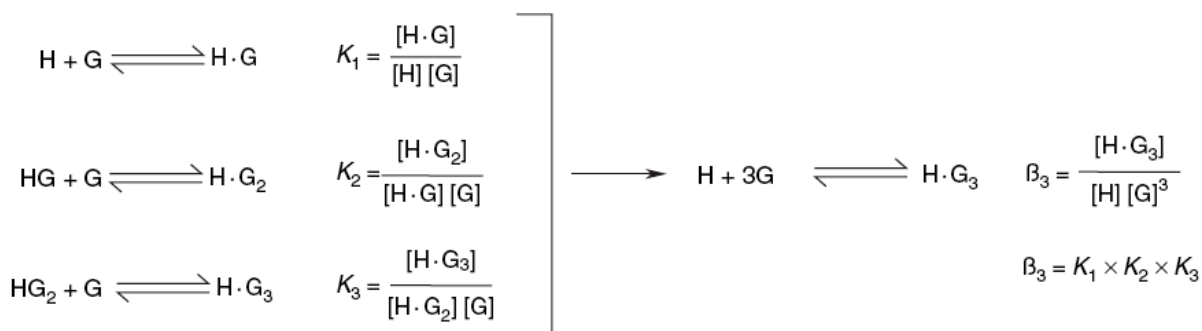
detallado de las interacciones supramoleculares entre las moléculas individuales se ha convertido en un área de investigación indispensable. Aunque la organización desde las moléculas hasta los dispositivos se han estudiado muy poco, se acepta que es uno de los problemas más importantes y es por tanto un tema de discusión recurrente. Para el caso de los dispositivos electrónicos contruidos con base en sistemas  $\pi$ -conjugados, el acoplamiento electrónico entre cadenas determina su funcionamiento. No sólo se necesita un acoplamiento adecuado entre los sistemas conjugados, sino que también la anisotropía del acoplamiento electrónico es indispensable en el funcionamiento macroscópico de éstos semiconductores. El objetivo es obtener un monodominio en la escala de micrómetros. Sólo de ese modo es posible obtener el control sobre toda la longitud de los dispositivos electrónicos de naturaleza orgánica. En dominios semicristalinos el tamaño promedio de los dispositivos electrónicos que se han logrado obtener es de algunas centenas de nanómetros. El estudio de la organización de los sistemas supramoleculares en diferentes escalas, ha llevado al desarrollo de la electrónica molecular y al diseño de dispositivos basados en objetos supramoleculares individuales, con escalas cuya magnitud se encuentra en el orden de 5-100 nm.

Se puede decir que la química supramolecular es una química en bloques, cada uno constituido por una molécula independiente que se agregan por medio de interacciones intermoleculares reversibles, formando así un agregado supramolecular. Estos enlaces intermoleculares incluyen puentes de hidrógeno y efectos hidrófobos o solvofóbicos, controlados por las fuerzas de dispersión. Es posible separar a la química supramolecular en dos categorías: la química de sistemas huésped-hospedario y la química de sistemas autoensamblados. La diferencia se basa en la forma y tamaño de los componentes. Si hay una molécula que es más grande que la otra y puede envolverla, entonces se le llama

hospedero, y la pequeña es el huésped. Para que una interacción huésped-hospedero suceda, es necesario que la molécula posea sitios de enlace a los cuales el huésped pueda unirse. Cuando un hospedero presenta cierto grado de preferencia por un tipo de huéspedes, se dice que posee selectividad para esa especie. La selectividad puede surgir de la complementariedad de los sitios de enlace del huésped-hospedero; de la preorganización que puede depender de la conformación del hospedero, o de la cooperatividad de los grupos de enlace. La cooperatividad se entiende como la presencia de dos o más sitios de interacción que actúan de manera concertada para producir una interacción combinada que es más fuerte que cuando los sitios de interacción actúan independientemente. La aditividad se produce cuando un complejo de interacción muestra mayor estabilidad cuando cuenta con más sitios de interacción respecto al caso en donde éstos son menores. La energía de interacción es pues la suma de las contribuciones individuales.

En 1894 Emil Fisher desarrolló el concepto llave-cerradura<sup>2</sup> donde el sustrato, considerado como la llave, debe encajar en la cerradura, el hospedero. En general, para obtener una interacción fuerte y selectiva, el sitio de enlace del hospedero no sólo debe de ser complementario hacia el huésped en términos de tamaño y geometría, además ambos sitios de unión deben de presentar complementariedad química. También es preferible que se presente un efecto de cooperatividad, que ocurre cuando el hospedero se puede unir a dos especies. Ésta puede ser positiva o negativa, donde en la cooperatividad positiva la unión del primer huésped aumenta la selectividad del sistema por el segundo, este proceso suele involucrar cambios conformacionales. La presencia de cooperatividad, negativa o positiva, se indica por un comportamiento sigmoideal de las llamadas gráficas de unión, que no es sino la representación de la variación en alguna propiedad observable como la absorbancia en función de la cantidad de soluto agregada.

La unión de un huésped con un hospedero, o la interacción de dos especies por medio de enlaces no covalentes es un equilibrio. La constante de equilibrio para un sistema 1:1 se calcula utilizando la concentración de las especies no asociadas en equilibrio (H) (G) y el complejo (H·G). El valor de K, tiene unidades de mol dm<sup>-3</sup> ó M, normalmente se toman las actividades pero es posible utilizar la concentración de las especies para el equilibrio en una solución si el medio presenta fuerzas iónicas altas. Bajo esas circunstancias, el cociente de los coeficientes de actividad es constante y la constante de equilibrio es tomada como un cociente de concentraciones. Las constantes se calculan a partir de valores experimentales a partir de procesos de titulación evaluados por técnicas como la espectroscopia de UV-vis ó de fluorescencia, RMN, etc. En general las interacciones se producen en complejos con relaciones estequiométricas distintas de 1:1, de modo que puede existir más de una constante de equilibrio conforme se unen subsecuentemente los huéspedes, y una constante global para el complejo final, β, como se describe en el esquema 1.



**Esquema 1** Constantes de equilibrio conforme se forman subsecuentemente los agregados.

Un sistema puede exhibir cooperatividad positiva si la razón entre las constantes de equilibrio es mayor a la calculada por la ecuación 1. Un sistema no cooperativo tiene un valor igual al calculado, y un valor menor indica una cooperatividad negativa.

Así:

$$\frac{K_{m-1}}{K_m} = \frac{m(t-m)}{(m+1)(t-m+1)} \quad (1)$$

donde m es el número de sitios de unión ocupados en las especies H<sub>t</sub> G<sub>m</sub> y t es el número total de sitios, (G, huésped; H, hospedero). K<sub>m</sub> y K<sub>m-1</sub> son las constantes de equilibrio de las especies relevantes.

Uno de los factores más importantes en el diseño de estos sistemas es que exista una preferencia del hospedero por la molécula objetivo sobre todas las demás opciones, de modo que sea capaz de discriminar entre especies y muestre, de preferencia una alta selectividad. Pueden existir dos tipos de selectividad: la termodinámica y la cinética. La selectividad termodinámica es la razón entre las constantes de equilibrio de un hospedero con dos sitios de unión. Esta relación es proporcional al cambio en la energía libre durante el proceso de asociación, (ecuación 2) donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y ln k es el logaritmo natural de la constante de asociación entre el huésped y el hospedero. La selectividad termodinámica puede incrementarse por medio de cambios racionales en la estructura de los componentes.

$$selectividad = \frac{K_{H1}}{K_{H2}}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

**Ecuación 2**

La selectividad cinética está basada en la rapidez de reacción de dos o más huéspedes, para recibir a un sustrato. Los sitios activos no son rígidos ya que tienen que cambiar para ser complementarios con el sustrato a lo largo de la reacción. Una unión fuerte disminuiría la rapidez de intercambio de la reacción.

En los sistemas reales, las moléculas se ven afectadas por otros factores como lo son la competencia con otros sustratos o moléculas de disolvente. El disolvente juega un papel muy importante ya que sobrepasa en número a las especies interactuantes, y puede tener un papel muy importante en la dinámica y la energía de asociación. Cuando se encuentran en disolución, las moléculas que interactuarán están rodeadas de moléculas de disolvente interactuando con ellas. Para que se formen los complejos de interacción, es necesario liberar el disolvente, acción que tiene consecuencias tanto entrópicas como entálpicas. Desde el punto de vista entálpico, es necesario consumir energía para romper los enlaces existentes que mantienen solvatados al huésped y del hospedero. Esto ocasiona que las moléculas de disolvente, recientemente liberadas, tengan mayor grado de libertad en la disolución, e incrementa la entropía. De modo que la elección del disolvente tiene consecuencias en la formación del complejo de interacción. El efecto del disolvente se puede analizar por la manera en que interacciona con las moléculas individuales y el complejo. Los disolventes polares pueden interaccionar con las moléculas huésped por medio de interacciones electrostáticas, y son especialmente eficaces para inhibir la formación del complejo de interacción de especies cargadas ya que las uniones con el disolvente son más fuertes y por tanto más difíciles de romper. Existe también la posibilidad de impedir la formación del complejo por medio de la interacción por pares de electrones o la formación de puentes de hidrógeno. La gran mayoría de las interacciones intermoleculares, de naturaleza electrostática, se derivan de la interacción Coulombica, por lo que los disolventes polares suelen disminuir la formación del complejo. Es por esto que el estudio de la dinámica de formación de supramoléculas debe llevarse a cabo en disolventes poco interactuante para así así disminuir la competencia.



Las interacciones no covalentes son considerablemente más débiles que las covalentes, para enlaces covalentes sencillos pueden variar de 36 kcal/mol a 107 kcal/mol, mientras que los enlaces no covalentes muestran valores que van desde 0.5 kcal/mol, llamadas interacciones de dispersión hasta 72 kcal/mol, interacciones ion-ion. Cuando las interacciones se presentan de manera cooperativa se forman complejos supramoleculares estables, como se ilustra en la Tabla 1.

Interacción	Energía de interacción kcal/mol
Ion-ion	48-72
Ion-dipolo	12-48
Dipolo-dipolo	1.2-12
Enlace de Hidrógeno	1-29
Catión- $\pi$	1.2-19
$\pi$ - $\pi$	0-12
van der Waals	<1.2
Hidrofóbica	Relativa a la interacción disolvente-disolvente

**Tabla 1** Valores de energía de las interacciones débiles.<sup>3</sup>

El puente de hidrógeno o enlace de hidrógeno es sin duda alguna la interacción supramolecular más importante. Debido a su fuerza y a su direccionalidad, es una herramienta muy útil en la arquitectura supramolecular. Es una interacción que se produce entre un donador y un aceptor de hidrógeno. Los donadores son grupos que presentan un átomo unido a un hidrógeno. Los aceptores son grupos que pueden interaccionar con el hidrógeno.

La fuerza de un enlace de hidrógeno depende tanto del átomo al que se encuentra unido el hidrógeno, como de la geometría de la interacción. Normalmente tienen valores entre 1 a 29 kcal/mol, la mayoría son de menos de 14 kcal/mol. Las geometrías producto de un enlace

de hidrógeno pueden ser variadas, las de los enlaces primarios pueden ser lineales, angulares, generar donadores bifurcados, aceptores bifurcados, trifurcados, y de tres centros bifurcados. También existen interacciones secundarias entre átomos adyacentes. Las cargas parciales pueden promover la interacción por medio de la atracción entre átomos cercanos, dependiendo del arreglo, La distribución no homogénea de la carga también puede propiciar interacciones repulsivas.

La geometría de un enlace de hidrógeno y el tipo de donadores y aceptores es lo que define la fuerza de la interacción. Es posible distinguir tres tipos, una interacción fuerte es similar a un enlace covalente, donde se encuentra una geometría lineal entre el donador y el aceptor. Los enlaces de hidrógeno de fuerza moderada están formados por grupos donadores y aceptores neutros con pares de electrones no enlazados, no presentan una geometría lineal, más bien son angulares. Los enlaces de hidrógeno normalmente se desvían de la linealidad, y su distribución angular se describe por medio de factores estadísticos. Un puente de hidrógeno lineal, con una dirección de interacción es limitado respecto a uno que presenta una disposición angular, ya que en el segundo caso las probabilidades de interacción se producen a lo largo de un cono de interacción. Para ángulos de interacción grandes, el cono de distribución es mayor, y por lo tanto hay más posiciones posibles de interacción. Los puentes de hidrógeno débiles son aún menos lineales, y en algunos casos pueden tener interacciones con un arreglo entre el enlace de hidrógeno y el plano molecular perpendicular, como se aprecia en las interacciones C-H /  $\pi$ . La naturaleza direccional y la alineación específica entre donadores y aceptores, hace del enlace de hidrógeno un bloque de construcción muy útil en la química supramolecular, y un objeto de estudio muy interesante. Por esto es importante obtener mediciones de un conjunto de sistemas modelo que provean información acerca de la manera en que se

desarrolla la esfera de solvatación alrededor del soluto como función del número de sitios de interacción presentes y su posición relativa en la molécula soluto.

Con la finalidad de contribuir al estudio de las interacciones débiles, el presente estudio se muestra de la siguiente manera: en el capítulo 1, se comparan los valores de la difusión rotacional de dos moléculas isoméricas rígidas, con dos diferentes arreglos en la posición de los sustituyentes hidroxilo. Las moléculas analizadas mantienen una diferencia estructural pequeña, y en particular guardan prácticamente la misma contribución hidrodinámica a la fricción.

Cuando dos enlaces  $\pi$  se aproximan las fuerzas de dispersión pueden generar en el largo alcance fuerzas atractivas. Esto produce el llamado enlace  $\pi - \pi$ . En este caso existen dos arreglos posibles: cara a cara. En uno de ellos, donde los planos se encuentran paralelos y la interacción atractiva es máxima una distancia de cerca de 3.5 Å por ejemplo un dímero de benceno apilado cara a cara o en el caso del modelo de planos apilados en los agregados moleculares observados para una porfirina de Zn metalada sustituida con cuatro bisimidias de perileno.<sup>4</sup> Existe un segundo arreglo que se produce cuando los grupos planos interactuantes se encuentran ligeramente desplazados de modo que la interacción se produce entre el centro de un anillo y el borde de otro, al que se llama paralelo desplazado; dejando paso a un tercer tipo de interacción, denominada borde-cara, donde la interacción se produce entre los átomos de hidrógeno de un anillo que se dispone de manera perpendicular sobre el centro de una segunda molécula.

En los sistemas donde funciona el reconocimiento molecular, la eficiencia y selectividad de éste depende de una combinación apropiada de las interacciones débiles presentes en el sistema. Cuando varias interacciones débiles actúan de manera adecuada, el resultado es un aumento cooperativo de la fuerza de la interacción y por lo tanto una asociación más fuerte.

El buscar y encontrar racionalmente este tipo de cooperatividad es el objeto de la ingeniería de cristales y es la base de la construcción de sistemas funcionales.

Las porfirinas son macrociclos orgánicos que absorben luz visible y pueden emitir luz, por lo que son buenos candidatos como componentes de materiales fotosensibles. Las porfirinas, los porfirinoides y sus derivados metalados pueden ser utilizados debido a su aromaticidad y propiedades fotofísicas y fotoquímicas.<sup>5</sup>

Las propiedades fotónicas dependen de la estructura del cromóforo y de su ambiente. Las porfirinas son tetrapirroles cíclicos presentes en la naturaleza, en general tienen bandas de absorción intensas alrededor de 400-430 nm (Banda de Soret) con absorptividades,  $\epsilon$ , del orden de  $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y varias bandas Q entre 500 y 650 nm con  $\epsilon$  con magnitudes 10 a 20 veces menores. La geometría rígida y plana de estos macrociclos puede utilizarse para funcionalizarla con distintas moléculas que presenten propiedades específicas de absorción o la capacidad de formar puentes de hidrógeno. Estos elementos se pueden emplear para construir sistemas funcionales. La base estructural de las porfirina es estable bajo condiciones variadas de temperatura, pH y distintos ambientes químicos. Los potenciales de óxido reducción pueden modularse, por medio de la funcionalización o la metalación del macrociclo. La posibilidad de coordinación axial aumenta las posibilidades de interacción u organización.

El espectro electrónico de las porfirinas depende de la sustitución exocíclica y del estado de metalación del núcleo porfirínico y se racionaliza por medio del modelo de cuatro orbitales de Gouterman.<sup>6</sup> El rendimiento cuántico de las porfirinas y de algunos derivados metalados se encuentran en el intervalo de 1% al 15% con tiempos de vida media correspondientes de 1 a 15 ns. En estos sistemas la alta concentración de moléculas en el estado excitado

produce el entrecruzamiento de sistemas hacia el estado triplete, de modo que el rendimiento cuántico de la fosforescencia puede ser de hasta el 90%,

Para algunas aplicaciones tales como la captación de la energía solar,<sup>7</sup> son necesarios varios cromóforos para cubrir el espectro entero de la radiación solar, y maximizar la densidad óptica.<sup>8</sup> Por lo tanto, como en la naturaleza, es necesaria la construcción de sistemas multicromofóricos para aprovechar la energía solar al máximo. Este tipo de arreglos se puede construir de varias formas, siempre que se asegure la direccionalidad de transferencia de energía o de carga, la arquitectura debe de ser tal que el cromoforo donador con la mayor diferencia HOMO-LUMO sea capaz de transferir la energía o la carga hacia el cromóforo aceptor, con la menor brecha HOMO-LUMO.

La obtención de sistemas cromofóricos aptos para llevar a cabo estos procesos es uno de los objetivos principales de este trabajo. En el capítulo 3 se presentan rutas de síntesis y técnicas para la obtención de este tipo de sistemas conjugados con arquitectura Donador-Puente-Aceptor (D-P-A).

Dadas las diferentes aplicaciones y la necesidad de obtener mejores esquemas de trabajo para el diseño y la construcción de sistemas eficientes, un problema interesante en el campo de investigación de materiales ópticamente activos es el obtener este tipo de sistemas por medio del reconocimiento molecular y propiciar la llamada auto organización. Los sistemas basados en porfirinas y su auto ensamblaje en sistemas cristalinos utilizando interacciones no específicas ha tenido un desarrollo importante.<sup>9-13</sup> Investigaciones recientes incorporan funciones exocíclicas para generar interacciones intermoleculares y con esto generar una organización específica en sistemas ordenados y complejos en el estado cristalino.<sup>14,15</sup> Al modular las interacciones intermoleculares es posible modificar la topología del sistema y

obtener arreglos a través de monocapas ensambladas. En el estado cristalino también las fuerzas de empaquetamiento pueden manipularse para generar nuevos diseños.

Las estrategias sintéticas supramoleculares se desarrollan rápidamente y las porfirinas son moléculas muy útiles en el diseño de arquitecturas complejas debido a su estructura rígida, en general son de fundamental importancia tanto como modelos de antenas y sistemas fotosintéticos, como bloques de construcción para dispositivos fotónicos.<sup>8</sup>

Una consideración importante en el diseño de sistemas supramoleculares es la termodinámica del sistema,<sup>16-18</sup> que rige la energía relativa necesaria para formar un complejo supramolecular. En el laboratorio se emplea la energía térmica a temperatura ambiente o a reflujo en un disolvente para mejorar los rendimientos del producto, o el tiempo necesario para obtener el equilibrio, o ambos. En sistemas biológicos la energía que se utiliza se obtiene del ambiente y de reacciones químicas, esta energía es importante al determinar la espontaneidad del auto reconocimiento. Otro punto que controla la termodinámica es el equilibrio del sistema, no todos los sistemas de auto reconocimiento se encuentran en total equilibrio, esta condición es relativa a la energía y la escala temporal en la que se trabaja, de modo que estos arreglos supramoleculares eventualmente se descomponen en productos termodinámicamente estables.

Los cambios conformacionales fotoinducidos pueden ser utilizados como una fuerza motriz, y la conversión interna de los estados excitados en energía térmica es una manera de controlar el grado de agregación.<sup>19-21</sup> En el empleo de las porfirinas para producir materiales fotónicos se debe considerar el equilibrio conformacional de los constituyentes y del complejo supramolecular ya que esto puede afectar su funcionamiento. La dinámica es más compleja en estructuras jerárquicamente organizadas. Para las porfirinas meso-sustituidas, la rotación alrededor del enlace porfirina-fenilos es de alrededor de 20 a 30

kcal/mol. La barrera de rotación de un ligante piridinio coordinado axialmente es de alrededor de 18 kcal/mol.<sup>22</sup> La dinámica de rotación es proporcional a la fuerza de la interacción y al medio. Para materiales fotónicos, el calentamiento local del material tras la absorción de la radiación, puede disminuir las interacciones intermoleculares, reduciendo el acoplamiento electrónico y con esto el rendimiento de la transferencia de energía o de electrones. Por lo tanto, la utilidad de un material supramolecular puede disminuir al aumentar el flujo de la radiación.

En otro capítulo de esta tesis se presenta la síntesis y caracterización de los complejos que se forman entre porfirinas y fulerenos que está impulsado por su interés como materiales útiles en el uso de la energía solar, ya que presentan una buena separación de carga.<sup>23</sup> La naturaleza de la interacción entre el fullereno y la porfirina es un director de las propiedades fotónicas del sistema, de modo que los complejos se agrupan en función al tipo de enlace. Existe una gran cantidad de estudios sobre las arquitecturas que presenta un enlace covalente para acoplar las dos funciones, que puede o no presentar un grupo espaciador. También se han estudiado sistemas con interacciones no direccionales como las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y las fuerzas de van der Waals; así como sistemas que presentan interacciones específicas mediadas por la química de coordinación, como la coordinación axial de un fullereno sustituido, al centro metálico de una metaloporfirina. Los Fulerenos y las Porfirinas se atraen espontáneamente por medio de interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares entre la superficie convexa del Fullereno y el plano del sistema porfirínico. También puede haber interacciones electrostáticas entre el centro positivo de una metaloporfirina y la superficie del Fullereno como  $C_{60}$ .<sup>24,25</sup> La combinación de las fuerzas atractivas acorta la distancia entre el  $C_{60}$  y el centro de la Porfirina con respecto a la distancia entre un

complejo que presente solamente interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Esta combinación supramolecular se utiliza en una gran variedad de diseños nanométricos.<sup>24-26</sup>

Los Fullerenos como el C<sub>60</sub> son aceptores eficientes de electrones y difieren de otros aceptores debido a su forma esférica, su gran tamaño, polarizabilidad, y ausencia de dipolo.<sup>23,27</sup> Estas propiedades resultan en energías de reorganización pequeñas al aceptar un electrón de donadores porfirina base libre o metaloporfirinas. Aun cuando la mayoría de los sistemas estudiados involucran parejas unidas covalentemente, algunos sistemas supramoleculares han probado tener una buena eficiencia en la formación de complejos de separación de carga con tiempos de vida media largos que presentan propiedades electrónicas y fotofísicas interesantes. Por consecuencia, los sistemas porfirina-fulereno, son utilizados para fotosensibilizar el transporte de carga en materiales como el TiO<sub>2</sub> y el ITO (óxido de indio y óxido de estaño) utilizando energía solar.<sup>28,29</sup>

En la segunda parte de este trabajo de tesis se exponen los resultados del estudio del enlace de hidrógeno, con respecto a la obtención de las mediciones de un conjunto de sistemas modelo simples que proveen información acerca del modo en que se desarrolla la esfera de solvatación alrededor del soluto como función del número de sitios de interacción presentes y su posición relativa en la molécula soluto.

En el tercer capítulo se presentan los resultados correspondientes a la obtención de sistemas modelo tipo antena, estos sistemas son clave para algunas aplicaciones tales como la captación de la energía solar, donde se necesitan varios cromóforos para captar el espectro entero de la radiación solar, y maximizar la densidad óptica. Por lo tanto, como en la naturaleza, la construcción de estos sistemas multicromofóricos debe aprovechar la energía solar al máximo. Este tipo de arreglos se pueden construir cuidando la direccionalidad de



transferencia de energía. La arquitectura es tal que la molécula donadora es capaz de transferir la energía hacia el aceptor.

La obtención de sistemas cromofóricos aptos para llevar a cabo estos procesos es uno de los objetivos principales de este trabajo. En el capítulo 3 se presentan algunas rutas sintéticas y técnicas para la obtención de este tipo de sistemas, sistemas conjugados con arquitectura Donador-Puente Aceptor (D-P-A).

Y por último se reporta la interacción entre fulerenos  $C_{60}$  y  $C_{70}$  con la porfirina base libre mesotetrakis(4-(1-triisopropilsililetilen)fenil)porfirina (capítulo 4), formando cocristales que presentan distancias de interacción sorprendentemente cortas a pesar de la disparidad geométrica de los componentes. Los sistemas no exhiben ningún enlace covalente entre los cromóforos lo que permite estudiar un sistema con interacciones supramoleculares con un reconocimiento atípico.

**Difusión Rotacional de Dihidroxicumarinas: Efecto de los Grupos Hidroxilo y su Posición Relativa en las Interacciones Soluta-Disolvente.**

## **Resumen**

Como conclusión de este trabajo ha determinado que la 6,7-dihidroxi-4-metilcumarina y la 5,7-dihidroxi-4-metilcumarina mantienen casi la misma contribución hidrodinámica a la fricción por medio de estimaciones de los coeficientes de difusión rotacional en distintos alcoholes lineales. Esta representa alrededor del 35% del tiempo de reorientación observado solamente. En el caso de la 6,7-dihidroxi-4-metilcumarina los grupos hidroxilo se encuentran en posiciones adyacentes en el anillo aromático, mientras que en la 5,7-dihidroxi-4-metilcumarina, éstos se encuentran separados por un grupo metino por lo que es una disposición que produce una geometría más abierta que permite el desarrollo de interacciones más estables generando redes de puentes de hidrógeno con un mayor número de moléculas del disolvente. Los resultados indican que las diferencias estructurales entre las moléculas estudiadas repercuten en la difusión rotacional más lenta para la 5,7-dihidroxi-4-metilcumarina debido a su capacidad de generar redes de puentes de hidrógeno específicas. Esto se corroboró empleando cálculos teóricos a nivel B3LYP/6-311G (d,p).

## ***Introducción***

Las interacciones soluto-disolvente tienen un papel muy importante en Química. Aun cuando estas interacciones individualmente son débiles pues implican energías de aproximadamente un orden de magnitud menor que la de los enlaces covalentes, frecuentemente son cruciales en la determinación de la rapidez con que suceden y la energía total de los procesos moleculares.<sup>30-33</sup> Las interacciones específicas soluto-disolvente son el origen del proceso de reconocimiento molecular, los sistemas más simples que lo experimentan, por lo tanto son de mucha importancia en sistemas biológicos y por tanto esenciales para la vida. Es por esto que es importante estudiar los fenómenos asociados a la solvatación de un soluto<sup>34</sup> y su dinámica.

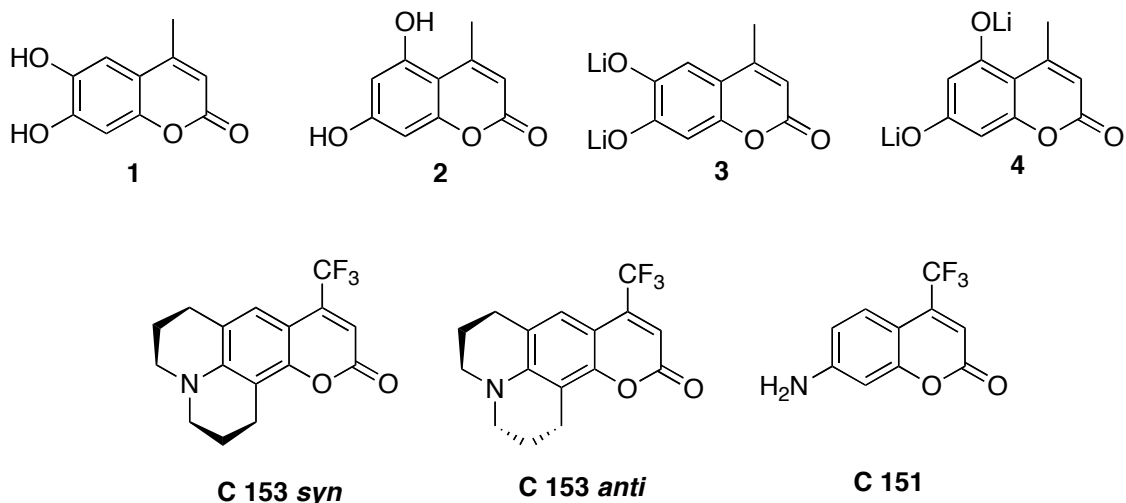
El tiempo de difusión rotacional es uno de los parámetros físicoquímicos más relevantes que brinda información sobre la dinámica de solvatación, pues es su medida directa. La determinación del tiempo de difusión rotacional de una molécula en solución puede ser útil en la comprensión de la estructura de la química supramolecular, en el sentido de que esta química consiste en el estudio de la formación y rompimiento de enlaces supramoleculares, es la reactividad supramolecular, la química asociada a las supramoléculas.<sup>35-39</sup> En este caso, cuando las dinámicas de difusión de dos moléculas similares se comparan, la diferencia puede ser atribuida a interacciones específicas soluto-disolvente,<sup>40-46</sup> y estas pueden tener su origen en diferencias estructurales de los solutos.

Los factores que influyen la difusión rotacional son importantes para muchas áreas de la investigación científica, por ejemplo en campos como la investigación en materiales, en la investigación de cristales líquidos y en el estudio de macromoléculas, donde el uso de

fluoróforos es importante para determinar el grado de movilidad de solutos en diferentes medios.<sup>47-51</sup> Recientemente ha sido de gran interés el estudiar la dinámica de solvatación de sistemas donde existen varios sitios de interacción soluto-disolvente, lo que permite abordar redes de puentes de hidrógeno, las cuales tienen un papel importante en los procesos de reconocimiento molecular.<sup>52-55</sup>

Por esto es importante obtener mediciones de un conjunto de sistemas modelo simples, que provean información acerca del modo en que se desarrolla la esfera de solvatación alrededor del soluto como función del número de sitios de interacción presentes y la posición relativa de los grupos en la molécula soluto.

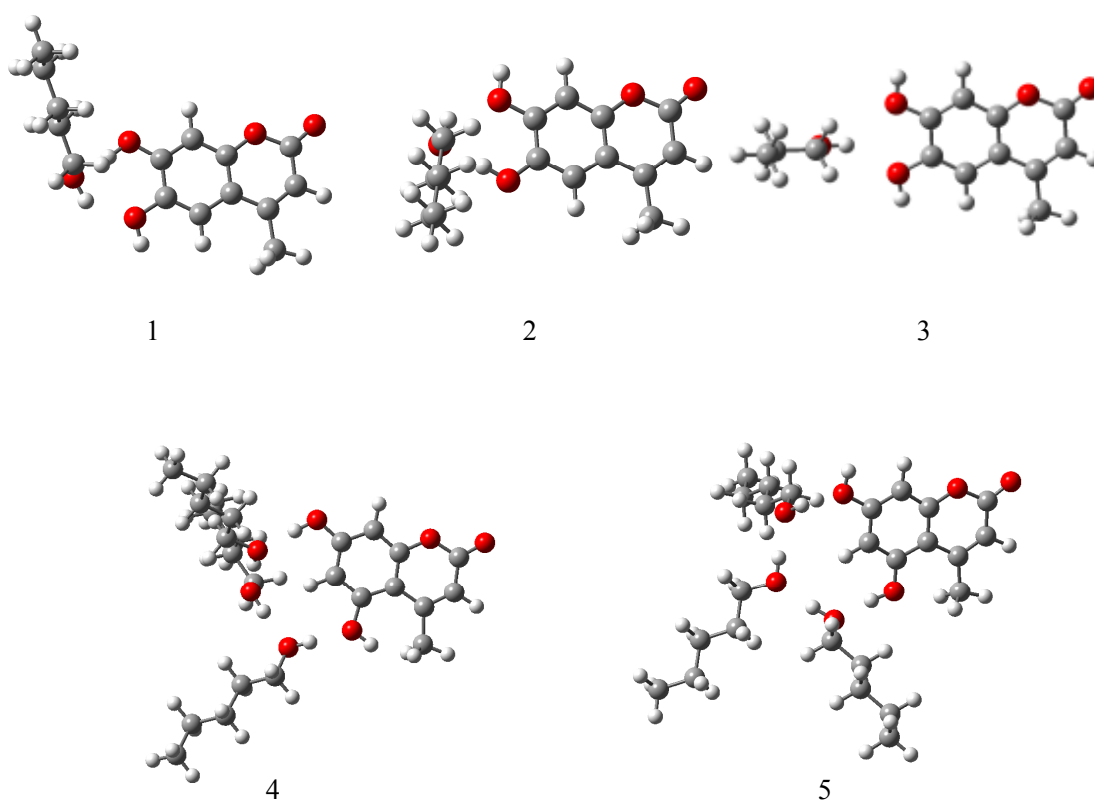
En este estudio, se comparan los valores de la difusión rotacional de dos moléculas isoméricas rígidas, con dos diferentes arreglos de los sustituyentes hidroxilo. La diferencia entre las moléculas analizadas es una diferencia estructural discreta, difieren solamente en la posición de sustitución de uno de los grupos hidroxilo en el núcleo de cumarina. Esto permite comparar la contribución de grupos hidroxilo que se mantienen relativamente aislados. Por esto se estudiaron los compuestos 6,7-dihidroxi-4-metilcumarina (**1** Figura 1) y 5,7-dihidroxi-4-metilcumarina (**2**) y sus sales de litio que (**3**, **4**) que fueron preparados para este estudio. Los disolventes en los que se realizaron los experimentos constituyen una serie de alcoholes lineales que permite evaluar la importancia de la formación de puentes de hidrógeno entre soluto y disolvente en su movimiento difusivo.



**Figura 1.** Estructuras moleculares de los fluoróforos utilizados en este estudio.

Las dos cumarinas isoméricas objeto de estudio difieren solamente en la posición de sustitución de los grupos hidroxilo: En **1** se encuentran enlazados a carbonos adyacentes, y por lo tanto se espera que interactuonen con el disolvente a través de una esfera de solvatación común; mientras que en **2**, la solvatación de los grupos hidroxilo se puede desarrollar en forma independiente. Por medio del cálculo de sus coeficientes de difusión con condiciones denominadas de “slip boundary”, donde la frontera entre el disolvente y el soluto presenta una diferencia de velocidades distinta a cero, se predice una contribución de la misma magnitud a la difusión rotacional. Por lo tanto, es posible interpretar los resultados en función de las interacciones específicas de los dos grupos hidroxilo con el disolvente. Además, con fines comparativos se analizaron las propiedades disponibles para la cumarina 153 (C153 Figura 1), una molécula usada frecuentemente en los estudios de interacciones soluto-disolvente. La cumarina **C153** es una molécula polar que presenta una amina terciaria en su estructura. Esta comparación ha servido para evaluar la contribución de interacciones no específicas vs interacciones específicas soluto-disolvente en la movilidad molecular en disolventes asociantes<sup>46</sup>. Por último, se llevaron a cabo cálculos

computacionales de las interacciones de los grupos hidroxilo del soluto con el disolvente para las cumarinas incluidas en este estudio en el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad. Los cálculos de las interacciones de las moléculas de prueba con un pequeño número de moléculas de alcohol son consistentes con los resultados experimentales, revelando cómo la distancia entre los dos grupos hidroxilo muestran interacciones significativamente distintas con el disolvente (Figura 2).



**Figura 2.** Estructuras de algunos de los complejos supramoleculares formados por la interacción entre las cumarinas **1** y **2** y n-pentanol. 1. Puente de hidrógeno con O7 de la cumarina **1** como donador. 2. Puente de hidrógeno con O6 como donador. 3. Puente de hidrógeno bifurcado con O6 y O7 de **1** 4. Puente de hidrógeno cooperativo con O7 como donador en la cumarina **2**. 5. Puente de hidrógeno cooperativo con O6 como donador en la cumarina **2**.

## Teoría Hidrodinámica

La fricción total que experimenta una molécula al rotar en una disolución que incluye un disolvente polar ha sido descrita en términos de la llamada contribución de la fricción hidrodinámica,  $\zeta_{hd}$ , la fricción dieléctrica  $\zeta_{DF}$ , y finalmente, es función de un conjunto de interacciones específicas con el disolvente que se incluyen en el término  $\zeta_{solvatacion}$ .<sup>38,56</sup> Tanto la forma como el tamaño molecular determinan la contribución hidrodinámica al movimiento rotacional en un medio viscoso y es caracterizada por el tiempo de reorientación, el cual es un concepto que deriva de la teoría hidrodinámica de Stokes–Einstein–Debye.<sup>57</sup>

$$\tau_{hd} = \frac{\eta V f C}{k T} \quad (1)$$

donde  $V$  es el volumen molecular,  $\eta$  es la viscosidad macroscópica del disolvente,  $k$  es la constante de Boltzmann, y  $T$  la temperatura absoluta. El factor  $f$  incluye la asimetría de la molécula,<sup>58</sup> y  $C$  caracteriza la condición hidrodinámica:  $0 \leq C \leq 1$  para la condición “slip”, y  $C=1$  para la condición de frontera “stick”.<sup>59</sup> Como las moléculas en estudio son asimétricas, se consideró importante modelar la contribución hidrodinámica tomando en cuenta el caso más general de elipsoides asimétricos con diferentes coeficientes de difusión a lo largo de los tres ejes. Cuando no existen diferencias considerables entre los diferentes tiempos de correlación, se observa experimentalmente un sólo tiempo de reorientación, y la contribución hidrodinámica puede ser calculada a partir de los coeficientes de difusión, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:<sup>40,41</sup>



$$\tau_{hd} = 3 \left[ \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \theta}{3(D + D_z)} + \frac{F + G}{4(6D - 2\Delta)} + \frac{F - G}{4(6D + 2\Delta)} \right] \quad (2)$$

$$D = (D_x + D_y + D_z)/3 \quad (3)$$

$$\Delta = (D_x^2 + D_y^2 + D_z^2 - D_x D_y - D_y D_z - D_z D_x)^{1/2} \quad (4)$$

$$F = \alpha_x^4 + \alpha_y^4 + \alpha_z^4 - \frac{1}{3} \quad (5)$$

$$G\Delta = D_x(\alpha_x^4 + 2\alpha_y^2\alpha_z^2) + D_y(\alpha_y^4 + 2\alpha_z^2\alpha_x^2) + D_z(\alpha_z^4 + 2\alpha_x^2\alpha_y^2) - D \quad (6)$$

dónde  $\theta$  es el ángulo entre el momento dipolar de transición óptica (en el plano de la molécula) y el eje molecular principal, donde el momento dipolar de transición en una molécula está definido como la alteración que se puede lograr sobre el momento eléctrico o magnético de la entidad al inducir una oscilación. Esta tiene su origen en la interacción que tiene la molécula al sufrir el efecto de un campo eléctrico o magnético resonante, siempre y cuando la frecuencia en la que se produce corresponda a la diferencia en energía entre los estados inicial y final de la transición. Esta se puede calcular por la integración de las funciones de onda de los estados inicial y final por el operador del momento dipolar apropiado para la radiación,<sup>60</sup> y que en el caso de las cumarinas estudiadas, las atraviesa a lo largo. Los valores  $\alpha_{x,y,z}$  son cosenos direccionales entre el momento dipolar y los ejes principales de rotación del elipsoide. Los coeficientes de fricción  $\zeta_{x,y,z}$  en la expresión para los coeficientes de difusión:  $D_{x,y,z} = kT/\zeta_{x,y,z}$  pueden obtenerse por interpolación de los coeficientes adimensionales disponibles en la literatura, los cuales sólo dependen de los tamaños relativos de los ejes de los elipsoides.<sup>31</sup> El objetivo de estos cálculos es comparar la contribución hidrodinámica a la fricción de ambas cumarinas, sólo se considera la condición de frontera “slip”, la cual ha probado ser útil en la descripción de este tipo de

procesos de difusión en líquidos de baja viscosidad no asociativos.<sup>43</sup> El proceso de difusión se observa a través del decaimiento de la anisotropía de fluorescencia. En un experimento típico, una muestra en disolución es excitada con un haz de luz polarizada generando la excitación selectiva de aquellas moléculas con la orientación adecuada, una vez que inicia la emisión de fluorescencia se irá perdiendo su anisotropía conforme las moléculas que la emiten rotan y se difunden dentro de la disolución, de modo que el tiempo de decaimiento de la difusión rotacional es directamente proporcional al decaimiento de la anisotropía de fluorescencia.

## **Anisotropía de Fluorescencia**

Los fluoróforos son moléculas capaces de absorber la luz para emitirla posteriormente en forma de fluorescencia. Son sustancias que absorben la luz a lo largo de una dirección en particular con respecto a los ejes moleculares. Durante el tiempo de vida media del estado excitado, la rotación del fluoróforo define la polarización o anisotropía de la emisión de fluorescencia de la molécula. Para determinar el volumen molecular aparente de una macromolécula, por ejemplo, se puede emplear la anisotropía de la fluorescencia.

Si un fluoróforo es excitado verticalmente con un pulso de luz polarizada, el decaimiento de la anisotropía de fluorescencia dependerá de la medida del decaimiento de la intensidad de fluorescencia de los componentes paralelo y perpendicular de ésta. El decaimiento de la diferencia entre el componente paralelo de la intensidad de fluorescencia y el perpendicular, debidamente normalizados con respecto a la emisión total, se define como el decaimiento de la anisotropía:

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (7)$$

La intensidad de radiación del fluoróforo es proporcional al cuadrado de la proyección del vector del momento dipolar sobre el eje de medición. Experimentalmente esta propiedad se determina estimando la distribución de las diferentes orientaciones de las moléculas en el medio; por ejemplo en una excitación polarizada a lo largo del eje z, todas las moléculas con ángulos  $\phi$  con respecto al eje y deberán ser excitadas con una probabilidad igual, generando un valor promedio de  $\frac{1}{2}$  a la proyección correspondiente en función de  $\phi$  de modo que se pueden expresar los componentes paralelo y perpendicular como:

$$I_{\parallel}(\theta) = \cos^2 \theta$$

$$I_{\perp}(\theta) = \frac{1}{2} \text{sen}^2 \theta$$

donde  $\theta$  es la orientación relativa respecto al eje z. Si se toman en cuenta un conjunto de fluoróforos con distintas orientaciones donde cada uno tiene una probabilidad  $f(\theta)$  de encontrarse orientado entre  $\theta$  y  $\theta+d\theta$ , y si  $k$  es una constante dependiente del instrumento se concluye que:

$$I_{\parallel} = \int_0^{\pi/2} f(\theta) \cos^2 \theta d\theta = k \langle \cos^2 \theta \rangle$$

$$I_{\perp} = \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} f(\theta) \text{sen}^2 \theta d\theta = \frac{k}{2} \langle \text{sen}^2 \theta \rangle$$

Utilizando la identidad  $\text{sen}^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta$ , es posible encontrar que la anisotropía depende del valor promedio del  $\cos^2 \theta$  de la forma siguiente:

$$r = \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2}$$

Para la distribución inicial en la disolución, los cromóforos excitados con el haz polarizado tienen una distribución dada por  $f(\theta)d\theta = \cos^2\theta \sin\theta d\theta$ , que define la selección máxima por excitación. Para la situación donde los momentos dipolares de absorción y emisión son colineales, el valor de  $\langle \cos^2\theta \rangle$  está dado por:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta f(\theta) d\theta}{\int_0^{\pi/2} f(\theta) d\theta}$$

De modo que al sustituir la igualdad para la probabilidad se obtiene un valor máximo de 3/5, lo que lleva a un valor inicial de la anisotropía de 0.4.

Generalmente  $r(t)$  puede ser descrita por una función de decaimiento multiexponencial que se define como:

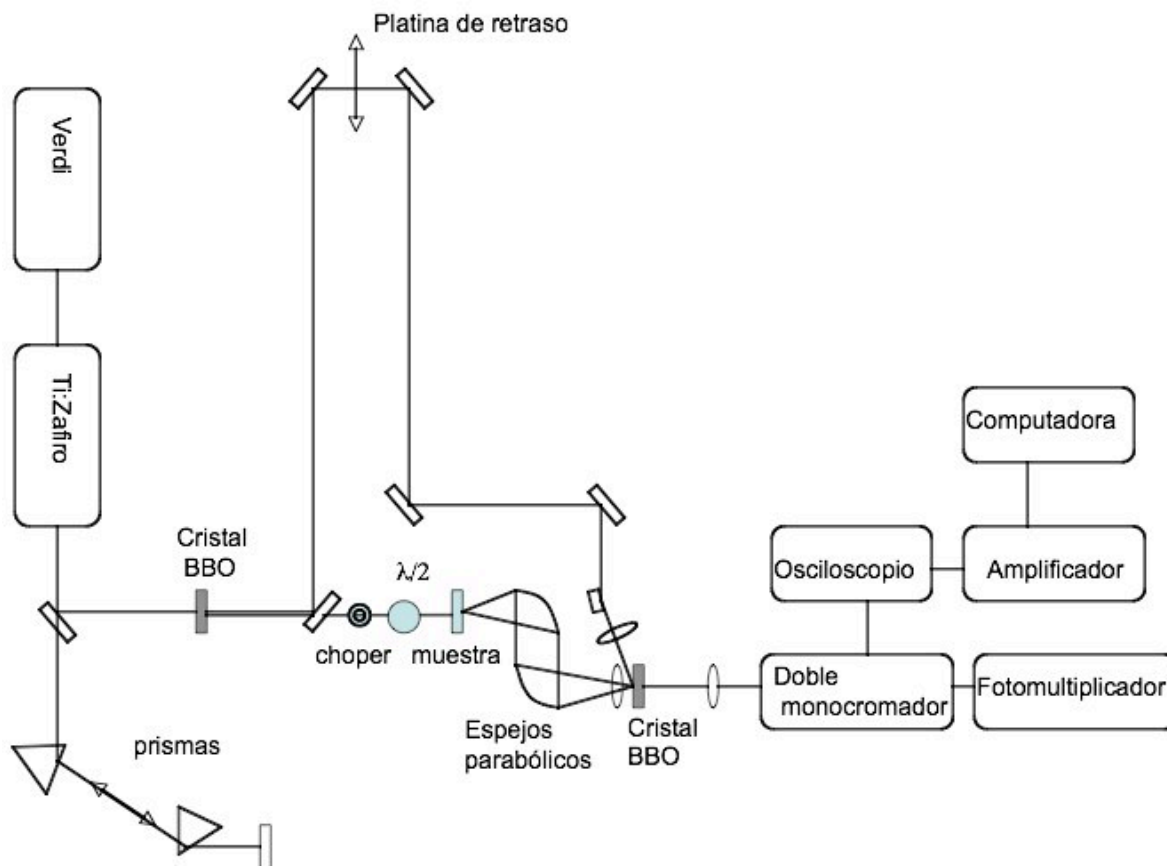
$$r(t) = r_o \sum_j g_j e^{(-t/\tau_j)} \quad (8)$$

Los valores medidos se obtienen a partir de datos experimentales convolucionados con la función de respuesta del equipo. Los valores medidos se comparan con valores calculados y la diferencia se minimiza por medio de la optimización de  $\chi^2$  empleando procedimientos estadísticos. El tiempo de decaimiento de la anisotropía corresponde con el tiempo de correlación de difusión rotacional de la molécula, por lo que al determinarlo es posible obtener conclusiones sobre la forma, tamaño y tipo de interacciones que presenta la molécula en disolución.

En este trabajo, para obtener las mediciones necesarias, se utilizó la técnica de fluorescencia por suma de frecuencias con resolución temporal. El arreglo experimental es un diseño original del Dr. Jorge Peón<sup>61</sup> que permite obtener resultados que cuentan con una mejor sensibilidad, en el orden de una magnitud, en comparación con otros diseños

comerciales. En el experimento, la fluorescencia generada se detecta de manera paralela al haz de excitación y posteriormente de manera perpendicular, permitiendo determinar el valor de la anisotropía con resolución temporal.

La técnica se basa en un láser pulsado, como se observa en el Esquema 1. El procedimiento inicia con la generación de un haz pulsado, utilizando un oscilador de Titanio-Zafiro (Clark-MXR, NJA-5) bombeado con un láser continuo Verdi V5 (Coherent Inc., 5 W, 532 nm). Una vez generado el haz es posible sintonizar el haz en cualquier longitud de onda entre 760 nm y 900 nm. Posteriormente el haz atraviesa un juego de prismas de sílice para compensar el retraso del grupo de ondas que lo conforman, una vez completada esa trayectoria, se dobla la frecuencia por medio del cristal de  $\beta$ -borato de bario (BBO). En este paso la conversión no es completa y el remanente del haz fundamental se separa del segundo armónico por medio de un espejo dicróico que separa las trayectorias. El haz fundamental se lleva a una etapa de retraso generada por una platina móvil que al desplazarse modifica la distancia recorrida del haz y por lo tanto su tiempo de arribo con respecto al tiempo que emplea el segundo armónico, que sale del cristal de BBO y se hace pasar por un plato de ondas para controlar su polarización, posteriormente se enfoca en la muestra, la cual se encuentra en una celda de flujo de cuarzo. En este punto se obtiene la fluorescencia de la muestra, la cual se colecta por medio de un arreglo de espejos parabólicos y se enfoca en un segundo cristal de BBO, donde se cruza con el resto del haz fundamental; la suma de frecuencias generada pasa por un monocromador y después llega al detector, un fotomultiplicador.



**Esquema 1** Técnica de Fluorescencia por suma de frecuencias.

En resumen, la aplicación de esta técnica, con el diseño experimental aquí implementado, permite medir la fracción de la emisión con orientación paralela y perpendicularmente con respecto a la orientación de la polarización del haz de excitación y con esto llevar a cabo los estudios de anisotropía con resolución temporal.

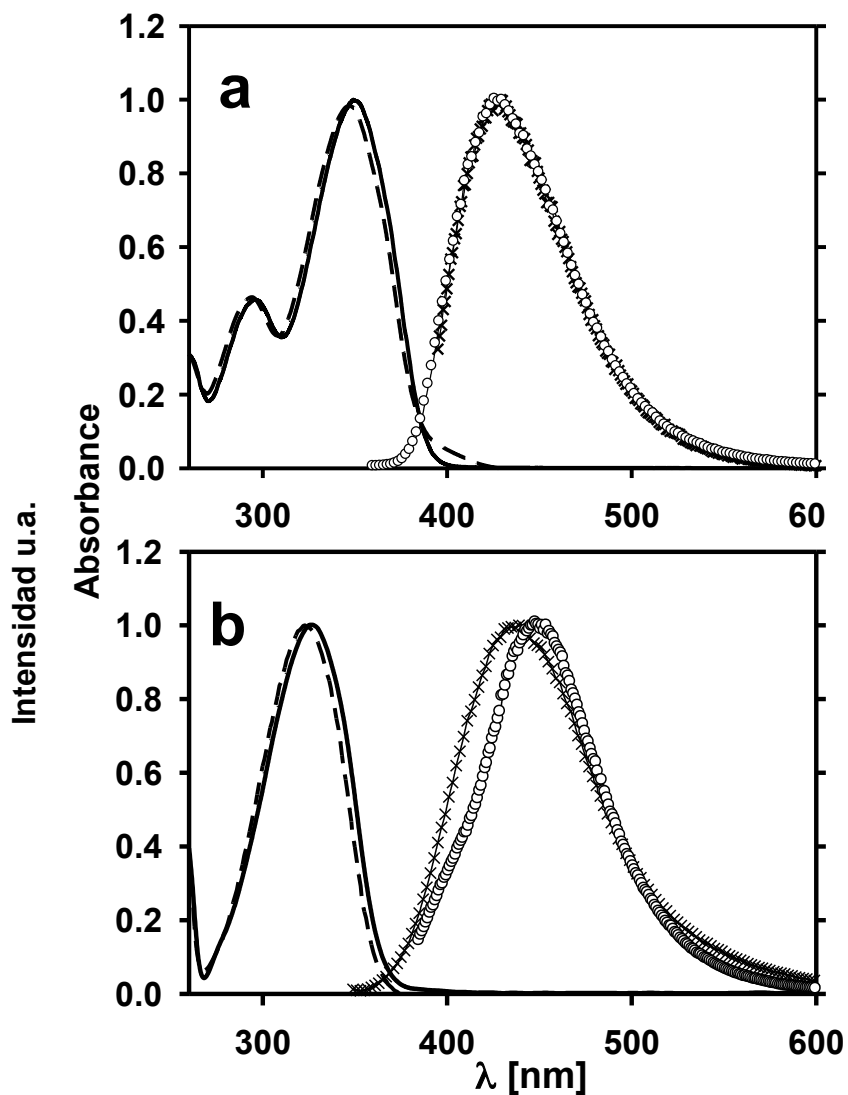
### **Objetivo**

Describir la esfera de solvatación de compuestos isoméricos al determinar y comparar los valores de difusión rotacional de dos moléculas isoméricas rígidas que generan dos diferentes esferas de solvatación, debido a los diferentes arreglos que producen los sustituyentes hidroxilo. Los compuestos a usar son la 6,7-dihidroxi-4-metilcumarina (**1**), la 5,7-dihidroxi-4-metilcumarina (**2**) y sus sales de litio (**3**, **4**). Esto se logrará estudiando la

solvatación en una serie de alcoholes lineales lo que permitirá evaluar la importancia de la formación de puentes de hidrógeno entre soluto y disolvente en su movimiento difusivo.

### ***Resultados y análisis***

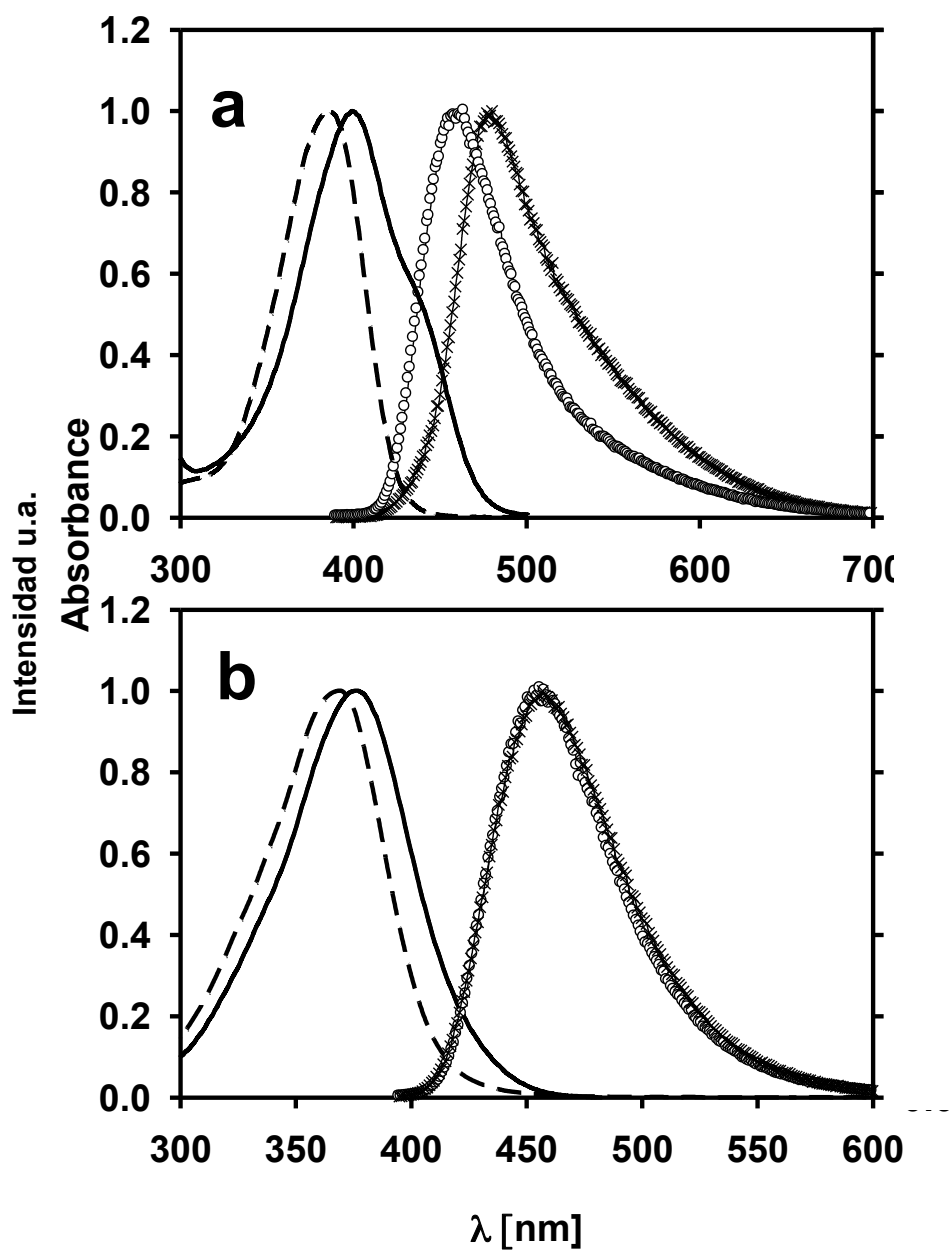
Para el estudio de las distintas muestras de interés en este trabajo, fue necesario sintonizar la longitud de onda del oscilador fundamental ya que la primera banda de absorción de estas moléculas varía significativamente. Para las disoluciones de la cumarina **2**, se utilizó una longitud de onda de excitación de 370 nm, y para la **1**, de 390 nm. Para estudiar ambas formas salinas obtenidas por desprotonación de las cumarinas, compuestos **3**, **4** y para el compuesto **C153**, se utilizó una longitud de onda de excitación de 405 nm. Los espectros de absorción y fluorescencia estacionarios para las moléculas **1** y **4** se muestran en las figuras 3 y 4.



**Figura 3a:** Espectro de absorción de **1** en metanol (- - -), en butanol (línea ancha), espectro de fluorescencia de **1** en metanol (x) y en butanol (cuadros y círculos).

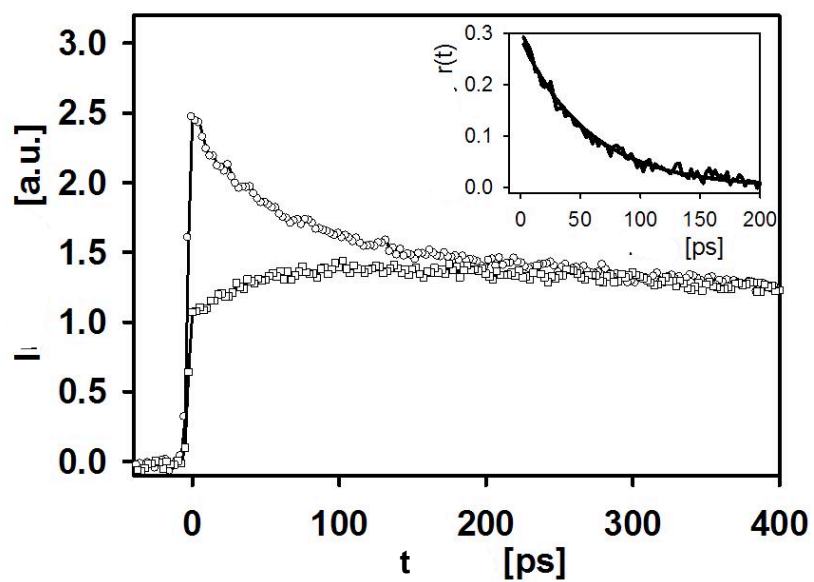
**b:** Espectro de absorción de **2** en metanol (- - -) y en butanol (línea ancha), y espectro de fluorescencia de **2** en metanol (x) y en butanol (cuadros y círculos).



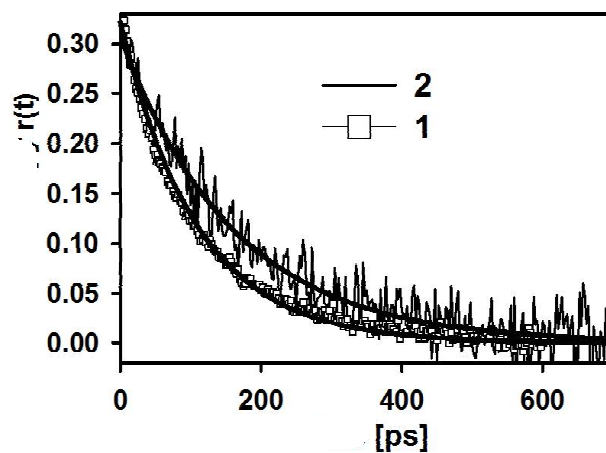


**Figura 4a.** Espectro de absorción de **3** en metanol (- - -) y en butanol (línea sólida), y espectro de fluorescencia de **3** en metanol (x) y en butanol (círculos). **4b:** Espectro de absorción de **4** en metanol (- - -) y en butanol (línea sólida), y espectro de fluorescencia de **4** en metanol (x) y en butanol (círculos).

Los decaimientos de la anisotropía de la fluorescencia de cada compuesto se calcularon directamente de las trazas de los experimentos de fluorescencia con resolución temporal por suma de frecuencias, (un ejemplo para el compuesto **1** en metanol se muestra en la Figura 5), y se ajustaron considerando decaimientos exponenciales. En la figura 6 se muestra un ejemplo para los compuestos **1** y **2** en etanol. El error en la constante de tiempo exponencial para las mediciones del compuesto **2** es aproximadamente del 10% y del 3% para las cumarinas **1**, **3** y **4**. Estos errores fueron evaluados a partir de las constantes de tiempo obtenidas de diferentes mediciones del mismo sistema experimental. Los espectros de emisión con resolución temporal fueron determinados en disoluciones con una absorción de  $1 \pm 0.1$  u.a. a la longitud de onda de la excitación respectiva para cada molécula en una celda con un paso óptico de 1 mm. En cada caso, la fluorescencia fue resuelta temporalmente a la longitud de onda de intensidad de emisión máxima en el espectro estacionario.

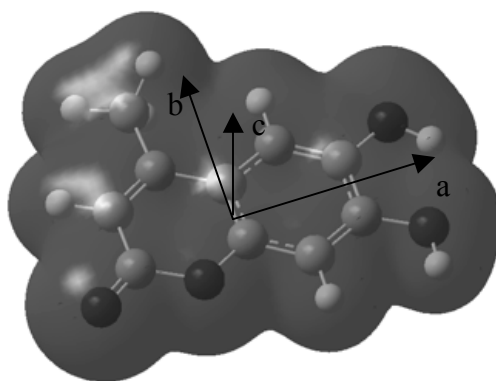


**Figura 5.** Fluorescencia con resolución temporal por medio de suma de frecuencias para **1** en metanol con polarización paralela (círculos) y perpendicular (cuadrados) al pulso de excitación. Inserción: Anisotropía de fluorescencia para **1** en metanol.



**Figura 6.** Curvas de decaimiento de anisotropía para **1** (cuadrados) y **2** (línea sólida) disoluciones en etanol. Las líneas sólidas gruesas corresponden al ajuste exponencial de los datos.

Los fluoróforos de este estudio fueron escogidos para evaluar y estudiar el efecto del patrón de sustitución de los grupos hidroxilo en los tiempos de relajación de difusión rotacional en disolventes capaces de formar puentes de hidrógeno.



**Figura 7.** Representación gráfica de la isosuperficie de densidad electrónica de la cumarina **1**  $0.0035 \text{ e/bohr}^3$ .

Para poder hacer comparaciones válidas, es importante evaluar en qué medida las variaciones observadas se deben a diferencias en el tamaño y la forma de la molécula. Los parámetros geométricos de los elipsoides asimétricos de las cumarinas **1** y **2** fueron estimados a partir de las medidas de las dimensiones moleculares en isosuperficies de densidad electrónica de los cálculos CIS de los estados excitados que se muestran en la Figura 7, donde se muestran esquemáticamente los ejes a, b y c, del elipsoide y se incluyen en la Tabla 1.




Tabla 1. Parámetros geométricos para los cálculos de difusión rotacional hidrodinámica

Compuesto	Radio axial/Å	Volumen /Å <sup>3</sup>	Método Incremento Volumen /Å <sup>3</sup> [a]	$\theta$ (°)[b]
<b>1</b>	4.94x3.99x1.90	156.87	155.8	2.1
<b>2</b>	4.96x3.90x1.90	153.95	155.8	11.8
<b>C153</b>	5.75x5.19x1.95	243.75	245.5	16.1

[a]Calculado de acuerdo a la referencia 57. [b]Calculado con método CIS con la geometría del estado basal.

De acuerdo con lo descrito por Kubinyi *et al.*<sup>37</sup> se tomó el valor de 0.0035 e/Bohr<sup>3</sup> para construir las isosuperficies. A partir de estas dimensiones, los volúmenes resultantes de los elipsoides,  $V=4\pi abc/3$ , son casi idénticos a los volúmenes de van der Waals calculados por el método incremental de Edwards, que es el más utilizado para estos propósitos.<sup>62</sup> Por ejemplo, el cálculo se hace seccionando la molécula en grupos atómicos, cada uno de los cuales contribuye en distinta forma al volumen molecular. El cálculo para las cumarinas **1** y **2** se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2: cálculo para las cumarinas **1** y **2** por el método incremental de Edwards

Número	Tipo de enlace	Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]	Número	Tipo de enlace	Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]
<b>1</b>		5.6	<b>9</b>		72.9
<b>3</b>	H— Alcano	17.1	<b>3</b>	H— Aromatico	15.9
<b>1</b>	O=	11.3	<b>3</b>		18.6
<b>2</b>	H— O	14.4	$V_{\text{Total}} = 155.8 \text{\AA}^3$		

La dirección del momento dipolar de transición se obtuvo de los cálculos CIS. Aunque se sabe que los cálculos de las energías de excitación presentan errores sistemáticos en su determinación, se ha observado que para las cumarinas, describen adecuadamente la naturaleza del estado excitado, debido al carácter de la transición electrónica. Por lo tanto, se confía en que es buena aproximación para la determinación de la dirección de cada una de las contribuciones a los momentos dipolares de transición. También se han determinado los valores del ángulo  $\theta$  en el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) utilizando el mismo conjunto base y se encontró que difieren del valor del cálculo CIS por menos de 10 grados. Al utilizar los valores de  $\theta$  del cálculo TD-DFT, el tiempo de reorientación calculado para la condición SBC (slip boundary condition), cambia por menos de 5 picosegundos, lo cual no es representativo en la dinámica de estas moléculas, por lo que, es posible concluir que las determinaciones no dependen del método utilizado para los cálculos de los estados excitados.

En las figuras 8 y 9, así como en la tabla 3, se muestran los valores hidrodinámicos estimados para las cumarinas **1**, **2** y **C153** como función de la viscosidad del disolvente. Aún cuando las cumarinas **1** y **2** difieren en su forma y tamaño molecular, presentan tiempos calculados de reorientación hidrodinámicos muy parecidos ( $\tau_{hd}$ , slip boundary condition: SBC). Las diferencias observadas en los tiempos de reorientación determinados experimentalmente pueden ser interpretadas como la diferente forma en que las moléculas interactúan específicamente con la esfera de disolvente. A continuación se discutirán los resultados obtenidos en este contexto.

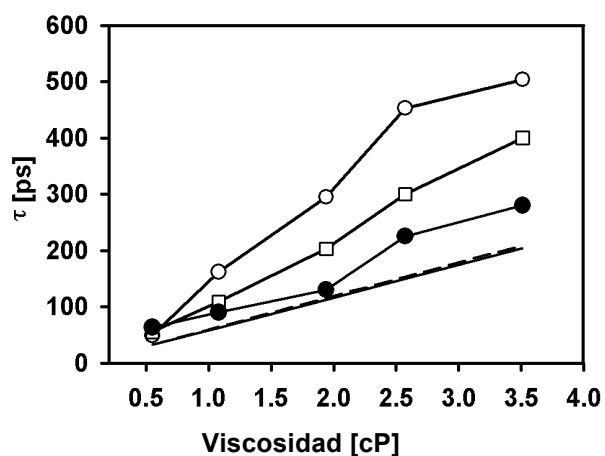
Tabla 3. Tiempos experimentales de reorientación rotacional (ps).

Compuesto	metanol	etanol	n-propanol	n-butanol	n-pentanol
<b>1</b>	55	109	203	300	400
<b>2</b>	49	162	295	453	504
<b>3</b>	48	103	178	251	349(0.85) 23(0.15) <300> <sup>[a]</sup>
<b>4</b>	73	143	333	88(0.25) 523(0.75) <414> <sup>[a]</sup>	550
<b>C153</b> <sup>[b]</sup>	49	72	110	225	280

<sup>[a]</sup>Los coeficientes de cada exponencial se incluyen entre paréntesis y el promedio ponderado en llaves.<sup>[b]</sup> Decaimiento de anisotropía promedio tomado de la referencia 42

Las señales de fluorescencia que se obtienen por el procedimiento de la suma de frecuencias fueron generadas con un haz de bombeo con polarización paralela y perpendicular respecto al eje de aceptación del cristal de suma de frecuencias y la polarización del pulso de compuerta (vertical). La anisotropía de fluorescencia fue calculada directamente como una función del tiempo de retraso con la ecuación 8.

Los tiempos de reorientación rotacional de las dos moléculas y de sus sales de litio se listan en la tabla 3 y se muestran en las figuras 8 y 9 en función de la viscosidad del disolvente. En general, la mayoría de las curvas del decaimiento de la anisotropía de fluorescencia  $r(t)$  pueden ser ajustadas a decaimientos monoexponenciales, como son los casos de los compuestos **1** y **2** en todos los disolventes, pero en los casos del compuesto **3** disuelto en n-pentanol y del **4** en n-butanol los ajustes requirieron del empleo de dos exponenciales. En estos dos casos, se consideró el tiempo de decaimiento promedio. Al comparar los resultados entre las moléculas **1** y **2**, es claro que la difusión rotacional de la cumarina 5,7 dihidroxilada es más lenta que para la cumarina 6,7 dihidroxilada por hasta un 35%. Esta tendencia se mantiene en la serie homóloga de va del etanol al pentanol y el comportamiento es ilustrado en la grafica de la Figura 6 para el caso de las disoluciones en etanol. Como se puede observar, el estimado hidrodinámico SBC sólo es una fracción del tiempo de relajación rotacional observado. Aun más importante es el hecho que la teoría hidrodinámica no predice ninguna diferencia entre las dos moléculas.



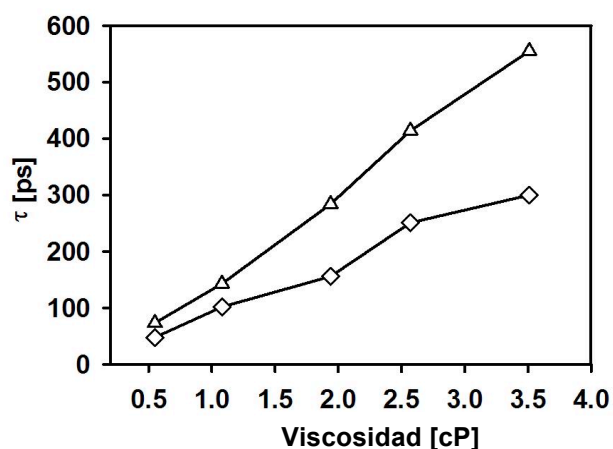
**Figura 8.** Tiempo de decaimiento de anisotropía  $\tau$  como función de la viscosidad del disolvente para **1** (cuadrados), **2** (círculos vacíos) y para **C153** (círculos), y el tiempo calculado con condición SBC para **1** (línea sólida) y **2** (línea discontinua). Los datos para



**C153** corresponden al promedio ponderado del tiempo de relajación de la anisotropía descrito en la referencia 44.

Con el objetivo de evaluar la influencia del momento dipolar en el estado excitado, se emplearon los resultados de los estudios de las propiedades reorientacionales de la cumarina **C153** ya descritos. La relajación rotacional de esta molécula en alcoholes lineales ha sido estudiada previamente y en este trabajo se utilizan esos datos para dar contexto y sentidos a los resultados obtenidos de las cumarinas **1** y **2**. Se repitieron algunas de las determinaciones para el sistema de **C153** y se encontró excelente concordancia con los resultados publicados los cuales se incluyen en la Figura 8 y donde se observa que la cumarina **2** presenta tiempos de decaimiento mayores que la cumarina **1**.<sup>46</sup> En la Figura 9 se muestran, tanto los datos calculados obtenidos en este trabajo a partir de las determinaciones del tiempo reorientacional con la condición SBC para **C153** como los ya reportados.<sup>46</sup> Como se puede apreciar, a pesar de que las dimensiones moleculares de **C153** son mayores (Tabla 1), la relajación rotacional de los compuestos **1** y **2** es significativamente más lenta. También debe recalcar que el estado excitado de **C153** tiene un momento dipolar apreciable de  $\mu_{SI} = 12.8$  D (*syn*) o 13.1 (*anti*) de acuerdo con lo calculado por el método TD-DFT empleando el funcional PBE0 y el conjunto base 6-311G(d,p) en la geometría B3LYP/6-311G(d,p).<sup>63</sup> La existencia de interacciones dipolares no específicas con los alcoholes lineales, no resulta en la elongación de los tiempos de decaimiento de anisotropía para las cumarinas **1** y **2**. Una relajación reorientacional más lenta (en comparación con los cálculos SBC y con los tiempos de **C153**) está relacionada directamente con interacciones específicas tipo puente de hidrógeno. La pequeña diferencia entre los momentos dipolares de los estados excitados calculados (método CIS), para **1** ( $\mu_{SI} = 5.6$  D) y **2** ( $\mu_{SI} = 6.7$  D) hace

poco probable la posibilidad de que este sea el origen de las diferencias observadas, y permite pensar que su origen se encuentra en la manera en que las esferas de disolvente se desarrollan alrededor de las moléculas de prueba.



**Figura 9.** Tiempo de decaimiento anisotrópico como función de la viscosidad del disolvente para **3** (diamantes) y **4** (triángulos).

Al comparar los tiempos de reorientación de otras cumarinas con un grupo hidroxilo presente se puede tener un mejor entendimiento de las diferencias observadas entre la cumarina **1** y **2**. El tiempo de reorientación de la cumarina **151** (la cual es similar a la cumarina **153** sólo que presenta un grupo amino primario capaz de formar puentes de hidrógeno), se encuentra dentro del 10% del correspondiente a **1**, pero es significativamente más lento que el tiempo para **2** (ver datos para metanol etanol y *n*-propanol de **C151** en la referencia 42). La similitud de la difusión rotacional de **1** y de **C151** puede analizarse si se considera que la proximidad de los sustituyentes hidroxilo en la cumarina los lleva a desarrollar una esfera de solvatación parcialmente compartida, en vez de actuar como dos sitios de interacción independientes como en el caso de **2**. También es posible que la

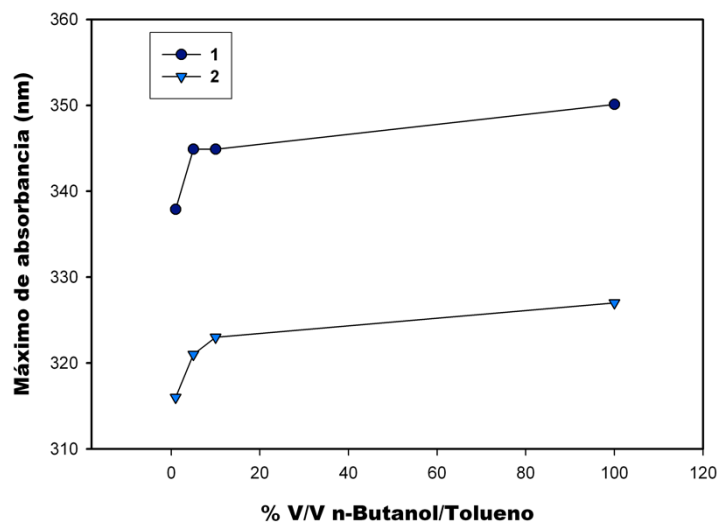
formación de un puente de hidrógeno intramolecular entre los dos grupos hidroxilo impida el desarrollo de interacciones tipo puente de hidrógeno con el disolvente, lo que lo hace actuar como un solo sitio de interacción.

También se estudiaron los decaimientos de la anisotropía de la fluorescencia de las sales de litio de la cumarinas **1** y **2**; y los resultados se incluyen en la Figura 9. Para el caso de las sales de litio, se observa que las tendencias se mantienen como en **1** y **2** (**3 versus 4**). Esto es, el decaimiento de la anisotropía para las sales de litio de las cumarinas dihidroxiladas con sustitución 5,7 es más lenta que para la sustituida en posiciones 6,7. Además, los tiempos reorientacionales de la sal de litio de **1**, son más cortos respecto a la cumarina hidroxilada correspondiente. Para el caso de **2** no parece presentar una tendencia con respecto a las diferencias en comparación con el compuesto protonado, ya que los tiempos de reorientación son similares si se considera el error experimental. Varios estudios electroquímicos y de conductancia muestran que la agregación de iones en las sales orgánicas de litio es dominante, aun en disolventes polares, y en particular en sistemas con varios sitios de interacción en el anión.<sup>64-67</sup> Así, se espera que en las interacciones soluto-disolvente de los compuestos **3** y **4**, el catión de litio medie o participe en la red de interacciones dipolares. Aunque es difícil establecer con precisión el papel de los cationes en la dinámica de difusión rotacional, se considera que la observación de que, aun en las sales, la cumarina con sustitución en las posiciones 5 y 7 presenta una dinámica rotacional más lenta que la sal con sustitución en las posiciones 6 y 7, corrobora la idea de que una distancia mayor entre los sitios de interacción (como en el compuesto **4**) permite el desarrollo de una esfera de disolvente con una configuración más estable. Los estudios sobre la estabilidad de los compuestos neutros proveen más herramientas para el entendimiento de estos sistemas.

Para disolventes puros, la difusión rotacional está limitada por la viscosidad del disolvente, y la frontera entre la entidad que se encuentra rotando y el bulto del disolvente no está bien definida. Este fenómeno complica los intentos de modelar este fenómeno a escala molecular.<sup>39</sup> Por ésta razón, se ha intentado aislar a la entidad que se encuentra rotando, del medio capaz de formar puentes de hidrógeno. Esto se puede conseguir utilizando puentes de hidrogeno selectivos para formar agregados específicos que se comporten como una unidad. En una mezcla binaria de disolventes como *n*-butanol y tolueno, la solvatación selectiva puede crear una situación donde los agregados de puentes de hidrógeno se encuentren difundiéndose por el medio que es incapaz de formar redes de puentes de hidrógeno convencionales. Los experimentos previos han mostrado una distribución de tiempos de difusión rotacional tal que dependen de la longitud de onda de excitación y de la composición del disolvente; estos tiempos representan los extremos conocidos de **C151** entre los disolventes polares y los no polares.<sup>68,69</sup> A concentraciones bajas de alcohol, la longitud de onda de fluorescencia máxima es más parecida al valor en el disolvente puro menos polar. La medición de las dinámicas de difusión rotacional de los cromóforos empleados en ese estudio permite establecer que, al aumentar la presencia de alcohol en el medio, existe una diferencia en éste desplazamiento de la longitud de onda del máximo de fluorescencia, que se puede atribuir a la presencia de distintas especies agregadas generadas por medio de la interacción con el alcohol. Este es un efecto que no se observa en los disolventes polares puros, donde el tiempo de relajación de la anisotropía y la escala temporal del desplazamiento de Stokes son muy similares.

La aproximación más simple implica el disolver el cromóforo en un disolvente no polar, aprótico, lo cual no es muy eficiente (debido a problemas de solubilidad). En vez de eso se utilizó *n*-butanol como soluto, el cual muestra tiempos de difusión rotacional largos

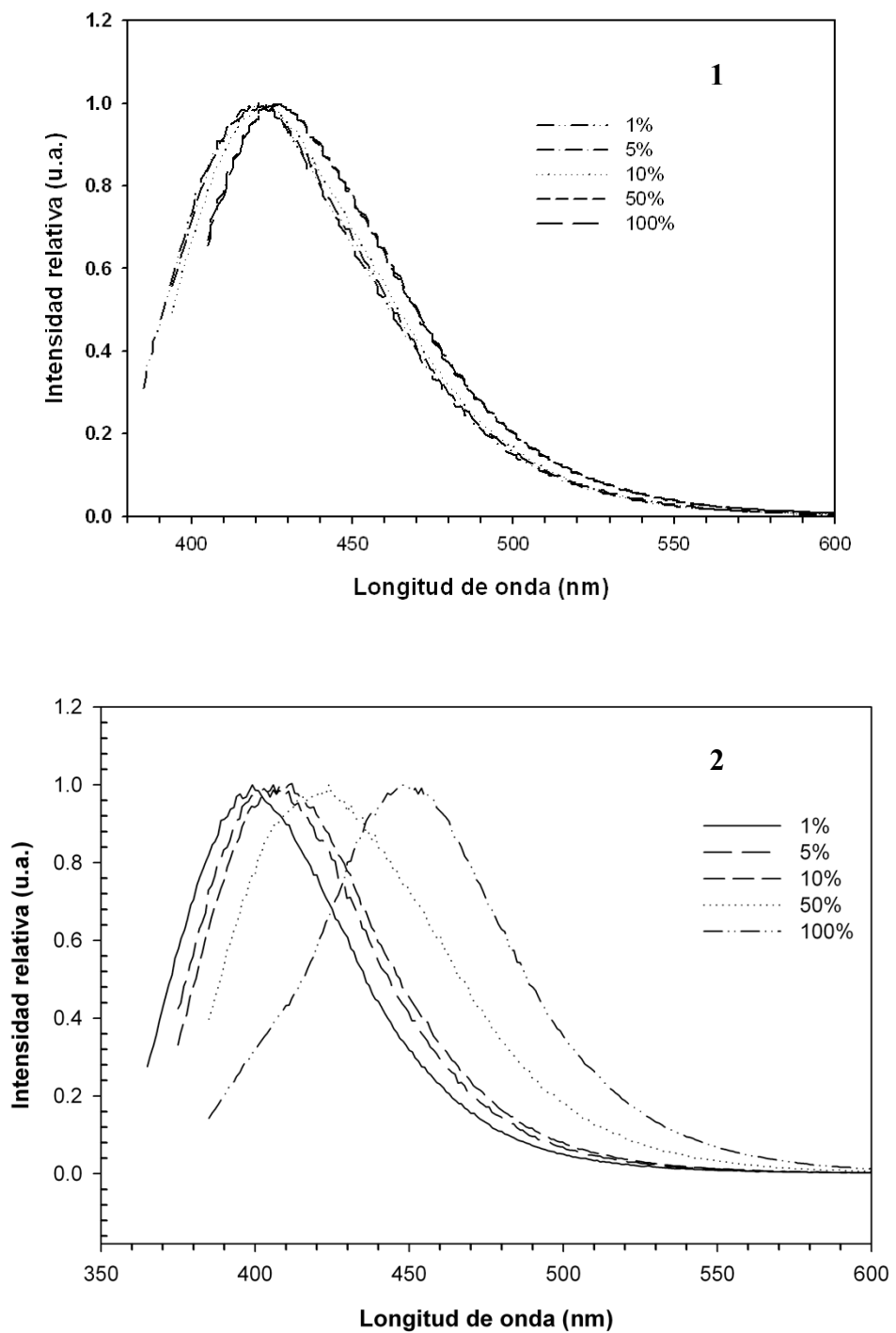
indicando un mayor efecto en la dinámica general de disolución. Esto se logró formando mezclas de disolvente incrementando gradualmente el contenido de butanol en disoluciones de tolueno. Se llevaron a cabo las mediciones de los espectros estacionarios de absorción y fluorescencia de las cumarinas **1** y **2** en disoluciones que van desde 1% a 100% (v/v) de n-butanol en tolueno. Las mediciones de la dinámica de difusión rotacional no se llevaron a cabo debido a la poca absorción de la muestra en el intervalo de longitudes de onda de trabajo disponibles del laser. Para ilustrar las diferencias en los espectros de absorción de las cumarinas en distintas mezclas de butanol en tolueno, se prepararon disoluciones de los cromóforos a concentraciones  $10^{-4}$ M en mezclas de butanol/tolueno al 1%, 5%, 10% y 100%. Los resultados se ilustran Figura 10.



**Figura 10** Desplazamiento de máximo de absorción de las moléculas **1** y **2** en función del porcentaje en volumen de n-butanol en tolueno

Los espectros de excitación de las diferentes disoluciones son muy parecidos, en cambio los espectros de emisión tienen diferencias más marcadas conforme cambia la proporción del

par de disolventes en la mezcla. Para una disolución en 1% butanol/tolueno, la cumarina **1** muestra un desplazamiento del máximo de intensidad de 337 nm, mientras que una disolución de 1% en butanol/hexano esta propiedad tiene un valor de 350 nm, lo que equivale a un desplazamiento al rojo de  $1023\text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, el desplazamiento de **2** es de  $1064\text{ cm}^{-1}$ . Esto podría ser una prueba de la diferencia entre las posibles interacciones de las cumarinas con el disolvente. Se ha encontrado que el desplazamiento del máximo de absorción en función de la cantidad de butanol agregado es mayor en el caso de la molécula **2**. A partir del 5% de butanol, se observa un cambio drástico en el máximo de absorción de ambos cromóforos. Alrededor de un 57% del desplazamiento total se logra con un 5% de butanol en la mezcla binaria para **1** y del 45% para **2**. En los espectros de emisión que se pueden apreciar en la Figura 11, se observa en todos los casos un cambio con el incremento de la concentración de butanol, el máximo de emisión de **1** se desplaza de 418 nm a 428 nm ( $559\text{ cm}^{-1}$ ) y para **2** de 399 nm a 448 nm ( $2741\text{ cm}^{-1}$ ). Este efecto responde al aumento de la polaridad del medio en la intermediación del soluto, siendo éste más marcado para la cumarina **2**, que para la **1**.



**Figura 11** Secuencia de espectros de emisión para los cromóforos **1** y **2** en mezclas binarias de 1-butanol en tolueno, % BuOH/Tolueno.

### Cálculos de Energías de complejos soluto-disolvente.

La descripción más simple de la esfera de solvatación de **1** y **2** se puede hacer al considerar como primera aproximación que un pequeño número de interacciones tipo puente de hidrógeno controla su dinámica de difusión rotacional en disoluciones alcohólicas.

Tabla 3. Volumen, Energía Total y energía de interacción de 6,7-dihidroxi-4-metilcumarina en función del disolvente

Donador	disolvente	Volumen <sup>[a]</sup> (0.0001 e/bohr <sup>3</sup> )	Volumen <sup>[a]</sup> (0.0035 e/bohr <sup>3</sup> )	Energía Total <sup>[b]</sup>	$\Sigma E$ <sup>[c]</sup>	E.I. <sup>[d]</sup>
O7	Metanol	274.703	193.603	-802.76721	-802.7566	-6.7
	Etanol	350.639	206.801	-842.0978	-842.08728	-6.6
	Propanol	346.687	232.444	-881.42251	-881.412	-6.6
	Butanol	375.166	230.780	-920.74726	-920.73677	-6.6
	Pentanol	349.560	249.572	-960.07223	-960.0617	-6.6
O6	Metanol	232.608	192.412	-802.76593	-802.75613	-6.1
	Etanol	354.475	218.383	-842.09785	-842.08681	-6.9
	Propanol	339.946	217.782	-881.42256	-881.41153	-6.9
	Butanol	339.580	237.936	-920.74734	-920.7363	-6.9
	Pentanol	350.390	244.873	-960.07233	-960.06123	-7.0
O6 O7	Metanol	277.018	188.874	-802.52326	-802.7566	146.4
	Etanol	267.690	181.924	-841.84539	-842.08728	151.8
	Propanol	346.936	230.488	-881.16188	-881.412	157
	Butanol	311.700	253.523	-920.47824	-920.73677	162.2
	Pentanol	350.091	249.238	-959.79481	-960.0617	146.4

<sup>[a]</sup>Volumen en Å<sup>3</sup>, <sup>[b]</sup> Energía total en Hartrees, <sup>[c]</sup>  $\Sigma E$  energía de las moléculas no interactuantes. <sup>[d]</sup>E.I. Energía de interacción en kcal/mol.



Tabla 4. Volumen, Energía Total y Energía de Interacción de 5,7-dihidroxi-4-metilcumarina en función del disolvente

donador	disolvente	Volumen <sup>[a]</sup> (0.0001 e/bohr <sup>3</sup> )	Volumen <sup>[a]</sup> (0.0035 e/bohr <sup>3</sup> )	Energía Total <sup>[b]</sup>	$\Sigma E$ <sup>[c]</sup>	E.I. <sup>[d]</sup>	E.I./ molécula disolvente <sup>[d]</sup>
O7	Metanol	461.215	274.466	-1034.33013	-1034.28214	-30.1	-10
	Etanol	364.887	314.665	-1152.32018	-1152.27418	-28.9	-9.6
	Propanol	535.922	379.017	-1270.29422	-1270.24834	-28.8	-9.6
	Butanol	576.340	414.518	-1388.26881	-1388.22265	-29	-9.7
	Pentanol	725.274	440.236	-1506.24365	-1506.19744	-29	-9.7
O5	Metanol	333.652	246.122	-1034.33483	-1034.28673	-30.2	-10.1
	Etanol	496.169	312.882	-1152.32432	-1152.27877	-28.6	-9.5
	Propanol	539.858	353.409	-1270.29845	-1270.25293	-28.7	-9.5
	Butanol	510.134	419.246	-1388.27277	-1388.22724	-28.6	-9.5
	Pentanol	723.547	444.046	-1506.24748	-1506.20203	-28.5	-9.5

<sup>[a]</sup>Volumen en Å<sup>3</sup>, <sup>[b]</sup> Energía total en Hartrees, <sup>[c]</sup>  $\Sigma E$  energía de las moléculas no interactuantes. <sup>[d]</sup>E.I. Energía de interacción en kcal/mol.

En el cálculo de las interacciones intermoleculares cumarina:alcohol se toma en cuenta que conforme la base es más completa, el error por superposición de bases disminuye.<sup>70,71</sup> En las tablas 3 y 4 se listan las energías de interacción para los sistemas en estudio y la figura 2 muestra la estructura de los complejos intermoleculares para el caso de pentanol. En el caso de la cumarina **1**, se observa que una sola molécula de alcohol puede formar una red de puentes de hidrógeno involucrando ambos grupos hidroxilo de la cumarina, y debido a los efectos cooperativos en la red más sencilla (que incluye sólo 5 moléculas de disolvente), la adición de una gran cantidad de moléculas de disolvente, no mejora en gran medida la estabilidad del sistema. La energía de interacción para **1** con la serie de alcoholes, varía entre 6.5 y 7.0 kcal/mol. Esto implica que el equilibrio es desplazado al sistema enlazado. Las estructuras son similares para la serie de alcoholes de metanol a pentanol, introduciendo el nuevo grupo en la serie homóloga, en arreglo todo *anti* con relación a la

cadena. Para el sistema de 6,7-dihidroxi-4-metilcumarina, **1**, se espera que la interacción fundamental sea a través de la formación de un anillo de cinco o seis miembros, ya que su formación tiene su origen en características cinéticas o termodinámicas del sistema.<sup>72</sup> En el caso de anillos de seis miembros, implica la existencia de dos puentes de hidrógeno cooperativos. Para el estudio que se presenta aquí, se considera el mínimo conformacional de la molécula de alcohol, la cual adopta la conformación *anti* en todos los segmentos de butano. No existe una diferencia energética importante entre los arreglos donde el oxígeno en posición 7 es el donador o el aceptor del puente de hidrógeno (Tabla 3). Cuando el puente de hidrógeno no es cooperativo, el sistema pierde una importante cantidad de energía de estabilización, y por lo tanto, su participación en el equilibrio puede ser despreciada (Tabla 3). Por consiguiente, la solvatación en la región hidroxílica de la molécula es medida por la energía de interacción de la molécula de alcohol cuando las dos configuraciones donador-aceptor están pobladas. El volumen molecular, considerando el error asociado al cálculo, presenta un comportamiento anómalo si se considera que éste no se incrementa uniformemente dentro de la serie homóloga. No obstante, esto puede explicarse si se considera que parte de los nuevos grupos metileno ocupan el espacio disponible de manera óptima. Debido a la conformación *anti* del residuo alquílico del alcohol, éste se encuentra fuera del plano de la cumarina, generando así un sistema angular que debe tener un impacto en la dinámica de solvatación global. Además se calcularon los volúmenes de los agregados supramoleculares de **1** y **2** con el disolvente considerando como valor de isosuperficie de densidad electrónica de  $0.0001 \text{ e/Bohr}^3$ , que es el valor de referencia del cálculo en el programa Gaussian<sup>73</sup> y a  $0.0035 \text{ e/Bohr}^3$  como el valor al cual fueron estimados los elipsoides para las determinaciones hidrodinámicas. Se ha observado que a éste valor de isosuperficie de densidad electrónica,  $0.0035 \text{ e/Bohr}^3$ , el volumen

hidrodinámico molecular de un soluto calculado de los parámetros geométricos de un elipsoide de rotación asimétrico que contiene a la molécula, se encuentra de acuerdo con el resultado obtenido del método por incremento de Edwards, que se sustenta en la suma de los radios de van der Waals. Para el sistema supramolecular la descripción mejora también cuando el volumen es comparado con el valor obtenido a  $0.0001 \text{ e/Bohr}^3$ , y por lo tanto es más apropiado para llevar a cabo comparaciones entre los sistemas supramoleculares. Para los sistemas donde se forma un anillo de seis miembros, los ángulos (H)O-H-O-alquilo varían dependiendo del sustituyente, entre  $133$  y  $137^\circ$  mientras que el ángulo del alquilo -OHO varia alrededor de  $168$ - $170^\circ$ .

Por otra parte, el sistema de interacción entre la 5,7-dihidroxi-4-metilcumarina (**2**) y el alcohol no se estabiliza por una o dos moléculas de disolvente, debido a que la cooperatividad que fortalece al sistema se pierde. Es necesario un mínimo de tres moléculas de disolvente para formar puentes de hidrógeno cooperativos que estabilicen el sistema. Esto tiene un impacto importante en la energía de interacción que alcanza valores entre  $28$  y  $30 \text{ kcal/mol}$ , dependiendo del tipo de alcohol usado, lo que implica valores de  $9.5$  a  $10 \text{ kcal/mol}$  para cada molécula de alcohol que participa (Tabla 4) y presupone que la energía es mayor a la producida por el mismo alcohol en el sistema con la cumarina **1** y tiene su origen en el hecho de que en los anillos de  $12$  miembros, los puentes de hidrógeno cooperativos alcanzan valores de ángulos de enlace O-H-O del orden de  $179^\circ$ . Esto fortalece la estabilización del sistema en su totalidad. La magnitud de la energía de estabilización por molécula de disolvente con valores de  $10$  *versus*  $7 \text{ kcal/mol}$  confirma lo discutido aquí.

Debido a la estabilidad de ambos agregados los sistemas se mantendrán enlazados, la mayoría del tiempo, aún cuando formen parte de un sistema dinámico. La disposición de los sustituyentes alquilo en el complejo es de gran interés. La molécula central de disolvente se encuentra en el plano de la cumarina mientras que las dos restantes, aquellas asociadas a los grupos hidroxilo de la cumarina, se encuentran una por encima y otra por debajo del mismo plano.

Estas observaciones se relacionan directamente con el comportamiento experimental, las configuraciones de interacción de cada cumarina con el disolvente corresponden a las diferencias observadas en las mediciones experimentales de cada una. De los resultados aquí presentados se puede esperar que la cumarina **2** tenga tiempos de difusión rotacional más lentos que la cumarina **1**, lo que corresponde con las interacciones encontradas en cada caso.

## ***Conclusiones***

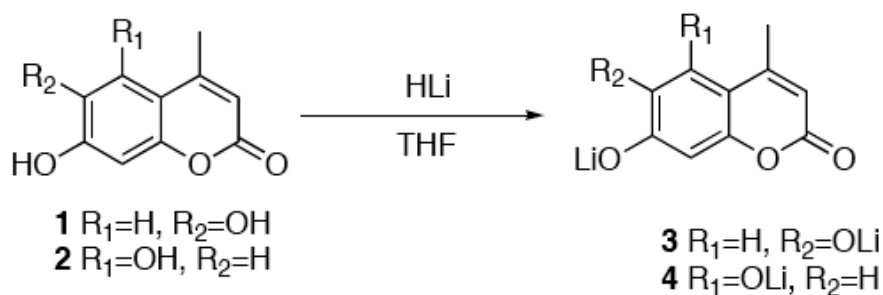
Estos resultados indican que en el caso de la cumarina **2** los grupo hidroxilo se encuentran separados por espacio suficiente para formar esferas de solvatación independientes. Las interacciones específicas tipo puente de hidrógeno generan tiempos de relajación rotacional más largos. Al comparar los resultados reportados previamente para **C153** se muestra que las interacciones dieléctricas no específicas con estos disolventes asociantes no es una fuente importante de fricción ya que ésta cumarina con un momento dipolar en el estado excitado mucho mayor al de las moléculas en estudio, presenta un comportamiento tipo “sub-slip”, mientras que las cumarinas **1** y **2** tienen tiempos reorientacionales que son mayores por más de un factor de dos respecto a los predichos por el modelo SBC.

Las diferencias entre los compuestos **1** y **2** y la comparación con **C153** indica que las interacciones específicas con los sustituyentes hidroxilo son dominantes al determinar la dinámica de difusión rotacional de solutos pequeños en disolventes alcohólicos, y simplemente considerar el número de sitios de interacción presentes no es suficiente para determinar cuantitativamente el comportamiento de las especies en disolución ya que su posición relativa también tiene un efecto importante en la difusión total debido a la participación de modos específicos de interacción entre el soluto y el disolvente.

## Métodos Experimentales

### Síntesis de 3 y 4

Los reactivos que se adquirieron de la compañía Aldrich y se utilizaron como se recibieron sin ninguna purificación ulterior. La 6,7-dihidroxi-4-metilcumarina y la 5,7-dihidroxi-4-metilcumarina se compraron con el 98% de pureza. Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN ( $\delta$  en ppm) empleados para caracterización estructural, se obtuvieron en un espectrómetro de 300 MHz o 200 MHz indistintamente.



**Esquema 1.** Síntesis de las sales de litio 3 y 4

La síntesis de las sales de litio de la 6,7-dihidroxi-4-metilcumarina y la 5,7-dihidroxi-4-metilcumarina se llevó a cabo como se describe a continuación:<sup>74</sup> en un sistema seco y purgado, bajo atmósfera de argón, se disolvieron 0.79 mmol de la cumarina adecuada en 20mL de THF seco, previamente destilado de Na/benzofenona. Esta disolución fue agitada a -78 °C por 15 minutos y entonces se agregaron 2.1 equivalentes de hidruro de litio. La reacción se agitó durante 8 horas y el material precipitado se filtró y se recristalizó de tetrahidrofurano seco. El rendimiento de 6,7-OLi-4-metilcumarina es del 97%, lo que significan 104 mg. <sup>1</sup>H RMN (200MHz, DMSO, 25 °C): δ 2.11 ppm (bs, 3H, -CH<sub>3</sub>), 5.28 ppm (bs, 1H, H3), 5.87 ppm (bs, 1H, H5), 6.08 ppm (bs, 1H, H8). UV, MeOH, λ<sub>max</sub>= 385nm (ε=11886 L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) IR: ν<sub>lactona</sub> 1662cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-O</sub> 3272 cm<sup>-1</sup>.

5,7-OLi-4-metilcumarina. Este compuesto se obtuvo con un rendimiento del 90%, que en este caso equivalen a 90%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz , DMSO, 20 °C): δ 1.36 ppm (bs, 3H, -CH<sub>3</sub>), 5.68 ppm (bs, 1H, H3), 5.99 ppm (d, J= 2.3 Hz, H6), 6.16 ppm (d, J =2.3 Hz, H8). UV, EtOH, λ<sub>max</sub>= 326 nm (ε =8140 L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) IR: ν<sub>lactona</sub> 1669cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C-O</sub> 3155 cm<sup>-1</sup>.

## **Espectroscopia de estado estacionario y de fluorescencia con resolución temporal**

Los espectros de absorción y de fluorescencia en el estado estacionario se determinaron respectivamente en una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm, empleando un espectrofotómetro Cary-50 y Cary Eclipse (Varian). Las determinaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20 ± 0.5 °C) en disolventes con pureza de grado HPLC (Aldrich).

Técnica: Fluorescencia con resolución temporal

A continuación se describe la técnica utilizada.<sup>61</sup> La técnica de fluorescencia con resolución temporal por suma de frecuencias está basada en un oscilador de Ti:Zafiro, el cual es bombeado por un laser Verdi V5 (Coherent Inc.) a 5 W, el oscilador es sintonizable de 750 nm a 890 nm y produce pulsos laser de 50 fs a una razón de repetición de 100 MHz. El tren de pulsos se hace pasar por un prisma compresor de sílice fundida antes de doblar su frecuencia en un cristal de 0.5 mm de beta-borato de bario (BBO) tipo I. El segundo armónico es separado del haz fundamental remanente por medio de un espejo dicroico (CVI). La polarización fue ajustada con un plato de  $\lambda/2$  antes de ser enfocada en una celda de flujo con un paso óptico de 1mm conteniendo la muestra. La potencia promedio en la muestra fue de 5 mW y el punto focal tuvo un diámetro de alrededor de 0.05 mm. La fluorescencia de la muestra fue colectada y reenfocada con un par de espejos parabólicos con un foco de 2.5 cm el primero y 5 cm el segundo, y en el punto focal, se cruzó en un segundo cristal de BBO de 0.5 mm con el haz compuerta, un haz enfocado, temporalmente retrasado, y polarizado verticalmente con respecto al haz fundamental remanente. La señal de suma de frecuencias resultante fue enfocada en la ranura de entrada de un monocromador doble (Oriel) con un foco de 10 cm de longitud, y fue detectada con un tubo fotomultiplicador y analizada con la ayuda de un amplificador lock-in referenciado a un bloqueador óptico en la trayectoria del haz de bombeo a una frecuencia 200 Hz. La resolución temporal del aparato fue medida a través de un esquema de correlación cruzada entre el pulso compuerta y la dispersión Raman del pulso de inicio en metanol, utilizando la misma celda. La función de respuesta del instrumento (IRF) tiene un ancho de señal de  $200 \pm 10$  fs (fwhm).

## Métodos Computacionales

Para la estimación de los coeficientes de difusión rotacional es necesaria la estimación de varias propiedades moleculares, esto se llevó a cabo por medio de un cálculo CIS para el primer estado singulete de las tres cumarinas **1**, **2** y **C153**. Para todas las determinaciones se utilizó el programa Gaussian03.<sup>73</sup> Primero se optimizaron las geometrías del estado basal de las cumarinas **1**, **2** y **C153** al nivel de teoría B3LYP/6-311G(d,p). A partir de estas geometrías y utilizando el método CIS/6-311G(d,p), se calcularon las dimensiones moleculares así como la dirección del momento dipolar de transición de emisión del  $S_1$  y la magnitud del momento dipolar molecular en el estado fluorescente de cada molécula. Como las cumarinas en estudio presentan estructuras rígidas no se esperan diferencias importantes entre las geometrías del estado excitado y del estado basal. Para las estructuras optimizadas se verificó que todas las frecuencias del sistema fueran reales. En cada caso, se emplearon los criterios de convergencia estándares establecidos en el programa para la optimización de la geometría molecular.<sup>73</sup>

Las geometrías de las supramoléculas fueron optimizadas sin restricciones geométricas, utilizando el método híbrido B3LYP en el marco de la Teoría de los Funcionales de la Densidad. Para la optimización de la geometría se utilizó el conjunto base de triple  $\zeta$  de valencia dividida incluyendo tanto funciones de polarización como difusas; 6-311++G(d,p). Todas las energías se reportaron incluyendo correcciones por energía de punto cero. Los volúmenes moleculares de las supramoléculas fueron calculados con dos valores de prueba, primero tal y como se define en el programa Gaussian, esto es, a un valor de contorno de isosuperficie igual a 0.0001 electrones/bohr<sup>3</sup> de densidad, y en segundo lugar



estableciendo un valor de contorno de  $0.0035 \text{ electrones/bohr}^3$ , ambos fueron calculados con una precisión del 10%.

**Diseño de antenas moleculares con arquitectura  
Donador – Puente – Aceptor: Síntesis de porfirinas  
meso tetra - sustituidas.**

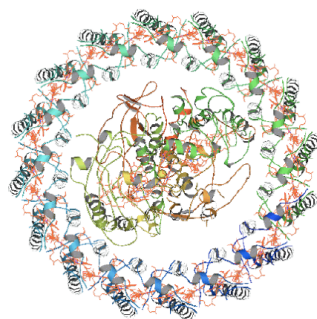
## **Resumen**

Se han sintetizado y caracterizado moléculas  $\pi$  conjugadas con arquitectura **Donador – Puente – Aceptor**. Se evaluaron las estructuras que presentan como núcleo una porfirina meso tetra-sustituida por fragmentos puente (P) unidos a donadores (D) antraceno o cumarina; fragmentos de oligofenilacetileno u oligotiofeno que funcionan como puentes. La aproximación aquí desarrollada es una síntesis divergente en el contexto de la síntesis de dendrímeros, a partir del núcleo porfirínico, acoplando los fragmentos donadores por medio de reacciones catalizadas por paladio, como lo son la reacción de Sonogashira y la reacción de Suzuki–Miyaura. Se estudiaron los estados excitados de las moléculas disponibles en disolución por espectroscopia de absorción y fluorescencia. Debido a la posición espectral relativa de las bandas de absorción de los donadores con respecto a las de la porfirina es posible obtener una excitación selectiva de los cromóforos lo cual se demuestra por medio de los espectros de absorción UV-Visible. En el caso de la excitación del antraceno esto conlleva a la transferencia de energía y a la consecuente emisión de la fluorescencia del núcleo porfirínico.

## **Introducción**

La fotosíntesis es el proceso responsable de una gran parte del abastecimiento energético necesario para el desarrollo de la vida. Los organismos fotosintéticos son los transformadores directos de la energía solar. A través de la fotosíntesis la energía del sol es convertida en energía química, se acumula en compuestos que al ser consumidos por los seres vivos liberan energía y sirven para mantener los procesos vitales en las células (calor, movimiento, etc).

De la fotosíntesis depende la alimentación de todos los seres vivos sobre la Tierra, incluido el hombre, en forma directa (herbívoros) o indirecta (carnívoros). Sin plantas verdes no sería posible la existencia de los seres vivos en la faz de la tierra. Además la fotosíntesis ayuda a mantener los niveles de oxígeno de la atmósfera. La fotosíntesis utiliza la luz visible para llevar a cabo reacciones químicas; para lo cual utiliza cromóforos llamados clorofilas que se encargan de captar la radiación solar en una de las fases de este importante proceso (Figura 1).



**Figura 1.** Proyección del complejo I de *Rhodospirillum rubrum*. Los anillos de clorofila y carotenoides (antenas) rodean el centro de reacción. La transferencia de energía es cuantitativa y activa una serie de pasos de transferencia de carga que resultan en la síntesis de ATP.<sup>75</sup>

La química de las porfirinas ha recibido atención debido principalmente al potencial que presentan sus derivados en una gran variedad de campos de aplicación, como lo son, los materiales biomiméticos,<sup>76</sup> materiales optoelectrónicos,<sup>77</sup> catálisis supramolecular,<sup>78</sup> imagenología por resonancia magnética<sup>79</sup> y terapia fotodinámica.<sup>80</sup> Los procesos involucrados en gran parte de estas aplicaciones están asociados con la transferencia fotoinducida de carga o de energía. Uno de los objetivos principales de este trabajo es la obtención de sistemas cromofóricos aptos para llevar a cabo estos procesos, con especial énfasis en sistemas moleculares conjugados con arquitectura Donador-Puente Aceptor (D-P-A) (Figura 2).

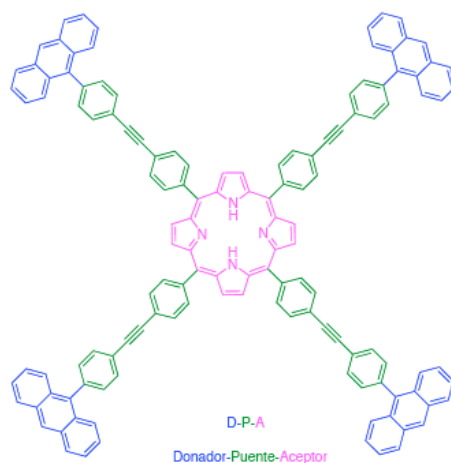


Figura 2. Molécula antena con arquitectura Donador-Puente-Aceptor (D-P-A)

## Antenas

El estudio de las reacciones de transferencia de carga o de energía es interesante para los químicos debido al papel que juegan en los procesos fotoquímicos como lo es la fotosíntesis. Es necesario entender este tipo de procesos para que en un futuro no muy lejano se puedan construir racionalmente sistemas fotosintéticos artificiales, o dispositivos

de generación y almacenaje de energía solar. Los criterios generales hoy conocidos y establecidos para construir sistemas eficientes son:

- Contar con moléculas antena que capturen eficientemente la radiación y generen especies en estados excitados.
- Las especies en estados excitados deben funcionar como donadores y transferir la energía o la carga a las especiesceptoras.
- La transferencia debe de ser direccional y en el sentido  $D \rightarrow A$
- La vida media de las especies excitadas debe de ser lo suficientemente larga para que suceda el proceso.
- El donador debe tener una suficiente eficiencia cuántica. El espectro de emisión del donador debe sobreponerse al espectro de absorción del aceptor, y la distancia entre donador y aceptor debe estar dentro del valor limitado por la superposición de los espectros y el tiempo de vida media.
- El puente que conecta a los cromóforos debe actuar como un espaciador inerte, minimizando cualquier acoplamiento entre los estados basales del D y A, permitiendo la interacción entre  $D^*$  y A.
- El puente debe de ser lo suficientemente rígido para controlar además los arreglos conformacionales existentes entre la especie donadora y la aceptoras.
- Los espectros de absorción y emisión deben revelar bandas que correspondan a los cromóforos A y D.

En esta perspectiva, una de las arquitecturas robustas e interesantes es aquella que mantienen los dendrímeros. Los dendrímeros son moléculas con estructuras ramificadas, bien definidas, con una gran variedad de aplicaciones como por ejemplo, en catálisis o en

sistemas para la administración de medicamentos. Una de las ventajas de las estructuras ramificadas es que es posible introducir una gran cantidad de cromóforos en un volumen relativamente pequeño. Cuando los cromóforos donadores se unen a los extremos de las ramificaciones dendríticas, es posible generar un elevado flujo de energía desde la periferia hasta el centro de la molécula, lo que hace eficiente la concentración de energía. Esto ha sido estudiado por medio de cromóforos donador-puente-aceptor dendriméricos, así como en dendrímeros en los cuales las mismas ramificaciones son cromóforos. En un futuro los sistemas fotosintéticos artificiales podrían estar basados en este tipo de estructuras.<sup>81,82</sup>

Se han realizado una serie de estudios de absorción y fluorescencia con y sin resolución temporal en sistemas dendríticos con transferencia de energía. Andronov *et. al.* midió la rapidez de transferencia de energía en dendrímeros que contenían en su periferia a la cumarina-103 y como aceptor la cumarina-343 o heptatieno.<sup>83-85</sup> En otra contribución por Hania *et. al.* se presenta un estudio sobre un dendrímero de primera generación que en la periferia contiene como donadores cuatro unidades de ácido 7-metoxicumarin-3-carboxílico a un núcleo porfirínico.<sup>86</sup> La transferencia de energía entre cromóforos idénticos fue investigada por De Schryver *et. al.* en dendrímeros de polifenileno con grupos perileno en la periferia.<sup>87-92</sup>

Al incrementar la intensidad de la radiación, es posible generar simultáneamente varias moléculas en estado excitado en un sistema multicromofórico. Los dendrímeros son, por lo tanto, sistemas ideales para estudiar las interacciones entre moléculas en estados excitados. A través del transporte de energía entre estados excitados, es posible encontrar un número finito de interacciones, lo que lleva a fenómenos como la saturación de la transferencia de energía; por lo que las interacciones entre los estados excitados deben modificar la dinámica de los procesos de transferencia de energía. La dinámica observada en los

espectros de emisión de fluorescencia, contiene información importante acerca de la estructura y de las interacciones presentes durante la existencia de los estados excitados.

La razón por la que los sistemas dendríticos con varios donadores y pocos aceptores son buenos candidatos para estos estudios es que cada cromóforo puede ser excitado en forma lineal. La concentración de energía que se genera al llevar a cabo el transporte al aceptor induce una interacción entre los estados excitados. En sistemas donde esta concentración no se presenta, la interacción se puede estudiar solamente utilizando dosis de radiación tan altas que los efectos no lineales, como por ejemplo la absorción de dos fotones, oscurecen la dinámica del proceso.

La interacción entre las moléculas en estado excitado y basal de dos cromóforos es un campo de estudio muy interesante. Los excímeros son ejemplo generados por una interacción simple de este tipo, que de manera general son dímeros de vida corta formados por dos especies, donde al menos una de ellas está en un estado electrónico excitado. Este tipo de fenómenos se manifiestan en reacciones químicas,<sup>93</sup> en la formación de complejos,<sup>94</sup> y en procesos fotofísicos como la transferencia de energía.<sup>95</sup> Estos procesos tienen un papel fundamental en química, física y biología. La transferencia de energía sucede a distancias que van desde 1 hasta más de 50 Å, y en una escala temporal que va desde femtosegundos hasta milisegundos. La transferencia de energía es un proceso que puede suceder en estado sólido, en disolución, en superficies, en fase gaseosa y en sistemas moleculares aislados.

La transferencia de energía puede suceder en forma intramolecular, en el caso en donde dos cromóforos se unen en una sola molécula, de modo que la distancia donador-aceptor se puede controlar al determinar la longitud de la cadena, y la rigidez conformacional del espaciador. Además, la transferencia se puede observar independientemente del medio que rodea a la molécula, ya que el disolvente puede impedir la aproximación de los cromóforos.



La transferencia de energía en una molécula antena sucede del cromóforo donador, inicialmente excitado, al aceptor. El donador emite a longitudes de onda más cortas que el aceptor, y su emisión se traslapa con la absorción del fragmento aceptor. La transferencia de energía sucede por tanto sin la aparición de un fotón y es el resultado de interacciones dipolo-dipolo de largo alcance entre el donador y el aceptor.<sup>96</sup> La rapidez de la transferencia depende de varios factores como los momentos dipolares de transición del aceptor y donador, de la distancia a la que se encuentran y su orientación relativa. La aplicación más común de este fenómeno permite la determinación de la distancia entre dos cromóforos, por ejemplo en macromoléculas como proteínas, en donde los dos cromóforos se encuentran unidos covalentemente a la misma estructura. Si existe un sólo donador y un sólo aceptor y la distancia entre ellos no varía, entonces es posible determinar su separación a partir de la eficiencia de la transferencia de energía. Generalmente el triptófano funciona como donador pero también se utilizan otros cromóforos. La eficiencia del proceso se puede determinar midiendo la magnitud de la extinción de la fluorescencia del donador por la presencia del aceptor. La medida de la transferencia de energía también puede afectarse por la difusión entre los cromóforos mientras son fotoactivos, por lo que estos sistemas se estudian principalmente utilizando técnicas con resolución temporal.

La transferencia de energía (TE) sucede en intervalos de distancia comparables con las dimensiones de macromoléculas biológicas. La distancia de Förster,<sup>97</sup> es la distancia a la cual la eficiencia de la transferencia es del 50%, y oscila entre 20 y 60 Å. La rapidez de transferencia de un donador al aceptor  $k_T$  está dada determinada, dentro del modelo de transferencia de Förster por la ecuación 1.

$$k_T = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (1)$$

donde  $\tau_D$  es el tiempo de decaimiento de fluorescencia del donador en ausencia del aceptor,  $R_0$  es la distancia de Förster, y  $r$  es la distancia entre D y A. Las distancias desde 20 hasta 90 Å son apropiadas para estudios de macromoléculas biológicas, pues son comparables al ancho de la membrana celular. La transferencia de energía sucede cuando los fragmentos donador y aceptor se encuentran a distancias próximas y existe superposición de espectros. Este proceso se basa en la interacción de dos dipolos oscilantes, los cuales pueden intercambiar energía entre sí, siempre y cuando poseen una frecuencia similar, y por lo tanto no involucra la emisión y reabsorción de un fotón.<sup>98</sup>

La teoría de Förster es ideal para la interpretación cuantitativa del fenómeno de transferencia de energía intersistemas que incluye desde sistemas en solución, sistemas poliméricos y transferencia entre monocapas, hasta sistemas desordenados. Para describir las transferencias de energía que involucran transiciones prohibidas uno debe considerar interacciones de intercambio.

Por otro lado, la teoría de Dexter permite abordar el problema de la transferencia de energía aún en transiciones prohibidas. En esta aproximación el planteamiento es parecido al anterior pero se circunscribe a las llamadas transiciones prohibidas. En estas el factor coulombico es menor que en el caso del modelo de anterior y se puede despreciar, de modo que la transferencia está dada en función del factor que toma en cuenta la energía de intercambio.

En general se puede decir que en la teoría de la transferencia de energía Dexter-Förster para transiciones permitidas singulete-singulete, son importantes la interacción dipolo dipolo

inducido y la interacción de intercambio; mientras que para las transiciones prohibidas como transferencia de energía entre estados triplete o entre singuletes prohibidos, el traslape de los espectros de absorción y emisión es insignificante, y sólo la interacción por intercambio contribuye a lo observado. La rapidez de la transferencia dipolo-dipolo-inducido decrece proporcionalmente en una magnitud  $r^{-6}$  mientras que aquella promovida por la interacción de intercambio decrece en razón  $\exp(-2r/L)$ . La rapidez de transferencia de energía por interacciones dipolo-dipolo inducido depende de la fuerza del oscilador de los momentos dipolares de las transiciones radiativas  $D \rightarrow D^*$  y  $A \rightarrow A^*$ ; cosa que no sucede con la transferencia por intercambio. Así que, además de las transiciones permitidas entre D y A, la teoría de Dexter puede aplicarse a procesos que están prohibidos en el contexto de la interacción dipolo dipolo, ésto incluye transferencia prohibida entre singuletes, entre tripletes y procesos de extinción entre tripletes.

Las moléculas a interactuar, deben entonces disponerse a una distancia tal que, los coeficientes de difusión y la concentración puedan controlar el proceso, pero si ambos cromóforos se encuentran en una misma molécula, entonces estos factores ya no influyen en la transferencia. Cuando la distancia entre donador y aceptor es menor que los contactos moleculares, la transferencia de energía por medio de intercambio electrónico es dominante. Esto se expresa en el desarrollo de Dexter<sup>99,100</sup> en los términos de la integral Z de intercambio y la integral de traslape espectral. La integral de intercambio puede ser calculada utilizando descripciones de orbitales más completas, como los utilizados por Dexter, y no los orbitales hidrogenoides que se emplean usualmente en el cálculo de propiedades de estructura electrónica. La integral Z depende de la orientación en dos intervalos, para  $R > 3\text{Å}$ , el valor de Z disminuye exponencialmente al aumentar R y para

valores de  $R < 3\text{\AA}$ ,  $Z$  depende de la orientación relativa de los cromóforos.<sup>99</sup>

El estudio de este fenómeno, en moléculas que porten ambos cromóforos como lo son las moléculas de tipo antena, permite conocer la dependencia de la transferencia de energía con la distancia entre los cromóforos y la forma en que se afectan los factores como la orientación relativa de los cromóforos.

## **Consideraciones para el diseño de una molécula tipo antena**

Para el diseño de una antena molecular, la absorción puede describirse como la superposición de los espectros de absorción de los cromóforos que la componen. Como ya se analizó, el puente sirve como un separador que, preferentemente no influye en la estructura electrónica básica del cromóforo y previene la interacción directa entre D y A en el estado basal, además de mantenerlos a una distancia establecida en un ambiente restringido desde el punto de vista conformacional. Después de una excitación electrónica es posible que el sistema se rearregle para que se presenten interacciones que favorezcan fenómenos como la formación de complejos intermoleculares entre cromóforos.<sup>101</sup> El problema principal consiste en el hecho de que no es posible diferenciar entre los procesos que pueden suceder simultáneamente y competir entre ellos, así que se debe considerar la posibilidad de que el fenómeno de transferencia de energía preceda al de transferencia de carga y que este hecho esté mediado por el puente.

Existen varios experimentos que permiten abordar las interacciones entre D y A a distancias mucho mayores a la que comprende la suma de los radios de van der Waals de los cromóforos. El mecanismo propuesto cuando las reglas de selección prohíben la interacción dipolo-dipolo, es una interacción a través de un acoplamiento electrónico por

medio del puente. Estas interacciones fueron evaluadas por Hoffman,<sup>102,103</sup> posteriormente las discutió Paddon-Row *et. al.*<sup>104-106</sup> Monberg y Kopelman<sup>107</sup> también discuten su importancia al igual que Klafter y Jortner.<sup>108</sup> A estos estudios les siguieron cantidad de investigaciones de TE de largo alcance, por ejemplo los trabajos de Closs *et. al.*<sup>109</sup> y Oevering *et. al.*<sup>110</sup> Las principales manifestaciones experimentales de la transferencia de energía a través del enlace son:

- La dependencia de la eficiencia del proceso con la distancia  $r_{D-A}$  no está descrito por la teoría de Förster o de Dexter.
- La transferencia intramolecular es aún eficiente a  $r > 10 \text{ \AA}$ , especialmente en moléculas rígidas D-P-A.
- La rapidez observada depende del puente que conecta los cromóforos para una orientación relativa.

Es importante recalcar que ambos procesos, así como otras interacciones por traslape de orbitales, son todos caracterizados por una fuerte dependencia del término  $r$ , de modo que es imposible discernir entre ellas, a menos de que se defina del intervalo de interacción. En este respecto, no es posible distinguir entre el superintercambio y los saltos que pueden ocurrir en la migración de la energía entre moléculas idénticas. La aproximación útil para abordar la transferencia a través de un enlace, es generalizar la teoría al incluir la interacción a través del enlace incorporando un número de elementos matriciales de interacción que tomen en cuenta el puente y su naturaleza.<sup>111</sup> McConnell sugiere que los orbitales que intervienen entre el D y el A pueden facilitar la transferencia de carga. La expresión de McConnell es útil para describir casi todas las situaciones de superintercambio

donde existe una comunicación electrónica entre donador y aceptor, aunque es temporal y vibracionalmente independiente. McConell plantea un sistema rígido, lo que lo hace impreciso, por lo que, empleando un modelo más flexible se encuentran mejores resultados.<sup>112,113</sup> Estos resultados mejoran si se considera una aproximación dependiente del tiempo, como lo hace Todd *et. al.*<sup>114</sup> Los estudios teóricos son una herramienta importante para el entendimiento de los procesos mediados por un puente, ya sea para sistemas de dos o tres niveles,<sup>115,116</sup> para la transferencia a través de los diversos estados del puente o por medio de su resonancia.

El estudio teórico de la transferencia de energía mediada por un puente fue abordado por Reimers y Hush, empleando una serie de estados intermediarios del puente o a través de un puente resonante.<sup>115,116</sup> A diferencia de la transferencia de energía intercromofórica, la transferencia intracromofórica puede localizar la energía de excitación en cualquiera de las partes D o A, si se toma en cuenta el acoplamiento electrónico débil y si se le compara con el ancho de banda vibracional. En el límite de un acoplamiento fuerte, se espera que sea considerable el desplazamiento de las superficies de energía potencial del donador y del aceptor y que el entrecruzamiento entre ellos se encuentre cercano al estado de más alta energía, en ese caso aun cuando el sistema se encuentre inicialmente en  $|D^*A\rangle$  rápidamente generará el estado estacionario del tipo  $1/\sqrt{2}(|D^*A\rangle + |DA^*\rangle)$  o  $1/\sqrt{2}(|D^*A\rangle - |DA^*\rangle)$  donde los modos vibracionales intramoleculares pueden tener un papel importante.

Las moléculas bicromofóricas son ideales para el estudio de los fenómenos de transferencia de energía. La química orgánica y sus herramientas sintéticas abren nuevas posibilidades para el diseño de nuevos materiales con funciones específicas. Con el fin de determinar el mecanismo por el cual los procesos de transferencia de energía de corto alcance, singulete a

singulete e intramolecular en moléculas tipo antena, es necesario tomar en cuenta puntos como los que se listan:

1) Las dos transiciones acopladas  $D^* \rightarrow D$  y  $A \rightarrow A^*$  deben ser prohibidas y estar desplazadas energéticamente de modo que la integral de traslape espectral sea despreciable, haciendo que  $R_0 < 10 \text{ \AA}$ . En un sistema así el mecanismo que prevalece es el de transferencia de energía intramolecular dominado por una interacción de corto alcance tipo Dexter.

2) El puente intercromofórico debe actuar como un espaciador, minimizando el acoplamiento de los sistemas  $\pi$  conjugados de los dos cromóforos, permitiendo una interacción débil entre el estado  $D^*$  y A para promover la transmisión de energía de corto alcance entre el D y el A. También debe mostrar rigidez conformacional, de modo que sea posible el control geométrico de las orientaciones relativas de los cromóforos. Cuando es necesario eliminar interacciones a través del enlace, se debe permitir un cierto grado de flexibilidad. Las estructuras rígidas son ideales para una transferencia a través del enlace.

3) Tanto los espectros de absorción como de emisión deben presentar dos bandas, una correspondiente al cromóforo D y otra al cromóforo A. Las características generales del espectro deben de ser similares a la superposición de los espectros separados de los cromóforos que conforman el sistema en estudio.

Un tipo de cromóforos interesantes para este estudio son los oligotiofenos, moléculas que han tenido un gran desarrollo debido al interés en áreas como electrónica molecular,<sup>117,118</sup> y representan sistemas modelo para compuestos  $\pi$  conjugados ya que presentan una excelente estabilidad en comparación por ejemplo con los polienos. Por ejemplo, las propiedades de los estados excitados de los politiofenos han sido estudiadas en distintos medios. Existen

reportes sobre las propiedades de oligotiofenos sustituidos con 9-antraceno-ilo como constituyentes de sistemas supermoleculares que permiten la transferencia de energía.<sup>119,120</sup>

En los estudios de espectroscopia de estado estacionario, estos compuestos muestran una fluorescencia dual con cadenas de 1 a 3 monómeros.

Con base en los procesos de transferencia de energía y separación de carga en centros fotosintéticos, es posible generar modelos sintéticos más simples y estudiarlos. Para esto las combinaciones de cromóforos pueden ser modificadas con distintos aceptores y donadores unidos por puentes rígidos o flexibles, las posibilidades son vastas. Varios sistemas han sido estudiados, conteniendo porfirinas como aceptores de energía o donadores de carga.<sup>8,76,121-123</sup> Además de funcionar como modelos para explicar la fotosíntesis, este tipo de compuestos tienen aplicaciones en campos como el transporte y almacenamiento de información a nivel molecular.<sup>124-126</sup> En polienos sustituidos con grupos antraceno en uno de sus extremos, funcionando como donador y como aceptor tetrafenilporfirina, es posible excitar selectivamente el antraceno y llevar una transferencia de energía del donador al aceptor. El mecanismo es un proceso de relajación intramolecular mediado por el puente de polieno. Este tipo de conectores mostraron inestabilidad térmica y fotoquímica, así como la desactivación no radiativa que se traduce en considerables pérdidas energéticas.<sup>124,127</sup> Para superar estos problemas se proponen modelos sintéticos donde sea posible aumentar los rendimientos cuánticos de fluorescencia. Para esto es posible trabajar con conectores más rígidos como el oligofenilacetileno y los oligotiofenos, que no se isomerizan, tienen un rendimiento cuántico de fluorescencia alto y son estructuras con una buena deslocalización de la llamada nube  $\pi$ . También puede manipularse el tipo de donador que se une a la molécula aceptora, ya sea antraceno o un cromóforo cumarínico que han probado ser de gran utilidad en amplias aplicaciones.



En este trabajo se presenta la síntesis de sistemas con tres tipos de cromóforos, con arquitecturas tales que cuatro cromóforos donadores son unidos a un centro porfirínico que funciona como aceptor. Las partes donadoras y aceptoras están separadas por un puente conjugado unido de forma tal que los cromóforos mantienen, en medida de lo posible, su carácter electrónico independiente.

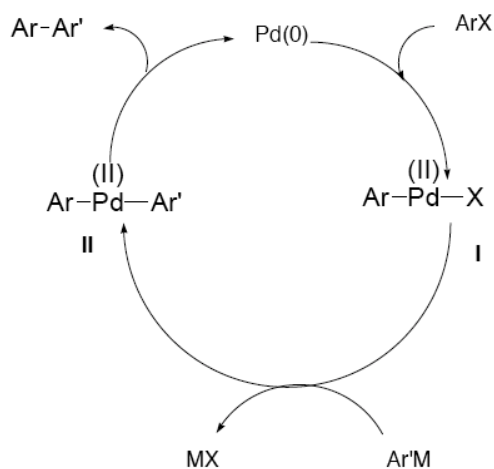
## **Aproximación sintética**

Los métodos sintéticos para la preparación de dendrímeros se conocen como métodos iterativos de síntesis. Existen dos rutas sintéticas generales: la convergente y la divergente. En el método convergente el dendrímero se construye acoplando entidades a un núcleo multifuncional (hacia dentro). En el método divergente, el dendrímero se construye a partir del núcleo hacia la periferia, iniciando de un núcleo multifuncional. En este método el crecimiento está restringido a cierto límite de generaciones ya que, conforme aumenta el peso molecular, aumenta la funcionalidad en la periferia y por lo tanto la probabilidad de que se den imperfecciones en la estructura.

Las reacciones de acoplamiento catalizadas por complejos de Paladio se encuentran entre los procedimientos más poderosos de la síntesis orgánica moderna. La construcción selectiva de nuevos enlaces C-C es con frecuencia un paso fundamental tanto en la síntesis de derivados de alto valor añadido como en la fabricación de moléculas convencionales.

La reacción de compuestos organometálicos con halogenuros orgánicos y sus derivados relacionados provee una metodología eficiente para la obtención de enlaces C-C.<sup>128</sup> Los compuestos de organoboro son compuestos electrofílicos pero el enlace B-C es casi completamente covalente de modo que presentan un uso limitado en las reacciones iónicas.

Muchos reactivos organometálicos presentan esta reactividad pero los derivados de ácidos borónicos son en especial interesantes ya que son fáciles de manejar, inertes al oxígeno y a la humedad. Un mecanismo general para las reacciones de acoplamiento cruzado involucra una secuencia adición oxidativa, transmetalación y eliminación reductiva. Casi todos los mecanismos de las reacciones de acoplamiento catalizadas por Ni(0), Pd(0) y Fe(I) se explican en términos del ciclo catalítico que se muestra en el Esquema 1.<sup>129</sup> En la reacción de Suzuki (Esquema 2) la coordinación de bases al átomo de boro puede mejorar la nucleofilicidad de éste, y así promover la transferencia del grupo sustituyente al centro positivo adyacente. El problema es que esto rara vez sucede. Lo que sí ocurre es que los compuestos órgano-boro cuentan con la reactividad suficiente para llevar a cabo reacciones de transmetalación, por ejemplo con halogenuros de Pd (II) y a partir de estos intermediarios llevar a cabo la formación de un enlace C–C.<sup>130</sup>



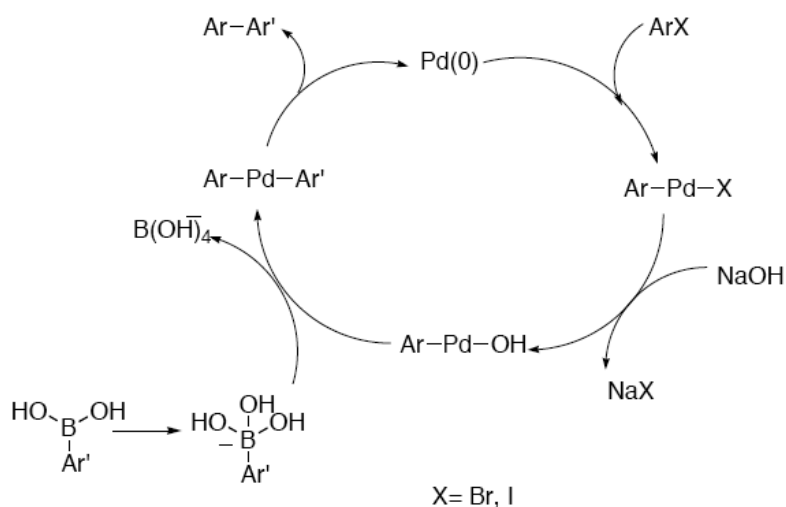
**Esquema 1.** Reacciones de acoplamiento ciclo catalítico general.

La adición oxidativa del halogenuro de alquilo, arilo, bencilo, alilo, alquenilo, (Ar) a un complejo de paladio (0) genera un complejo *trans*  $\sigma$  paladio (II) estable **I**. La adición

oxidativa es en general el paso determinante en el mecanismo. La reactividad decrece en el orden  $I < OTf < Br < Cl (X)$ . Como precursores de la especie de Pd (0) es común utilizar  $Pd(PPh_3)_4$  así como  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  o  $Pd(OAc)_2$  con  $PPh_3$ . En el acoplamiento de Suzuki, debido a la naturaleza del enlace C-B, la transmetalación de un reactivo organoborado que permita transferir el grupo orgánico requiere la coordinación sobre el átomo de boro de una base cargada negativamente.

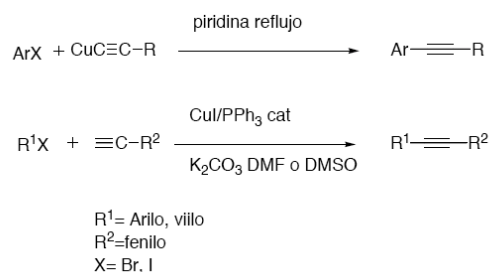
La transmetalación de compuestos organoborónicos con haluros de paladio requiere generalmente condiciones básicas. Este hecho plantea algunas limitaciones para aquellos substratos sensibles a medios básicos. Inicialmente la baja nucleofilia del grupo orgánico adyacente al átomo de boro dificulta la transmetalación entre el compuesto organometálico y la especie haluro de organopaladio (II). El empleo de un medio básico produce un incremento de la rapidez de la transmetalación. Los ácidos organoborónicos ( $Ar_2B(OH)_2$ ) no reaccionan por sí solos con el intermedio de Paladio  $Ar^1Pd(II)X$ , pero los hidroxiboratos formados en solución alcalina ( $Ar_2B(OH)_3^-$ ) producen la reacción de transmetalación con el mismo intermediario.

La eliminación reductiva reproduce el complejo de paladio original, la reacción sucede desde el complejo cis. Las bases se pueden utilizar en medio acuoso o como emulsiones en DMF o DMSO, la reacción procede en presencia de una gran cantidad de grupos funcionales sin problemas, y no genera subproductos tóxicos.



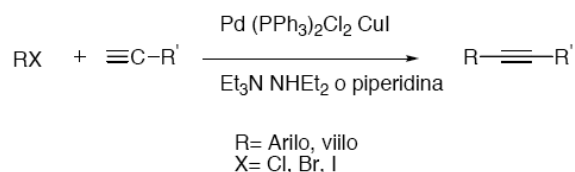
**Esquema 2.** Ciclo catalítico para la reacción de Suzuki-Miyaura.

Por otra parte, la reacción de Sonogashira es relevante para la síntesis orgánica ya que es una herramienta versátil en la generación de enlaces entre C  $sp^2$  y C  $sp$ . En esta reacción se emplean compuesto de Cu(I) y halogenuros de arilo, en condiciones de reflujo de piridina. Cuando se aplica a la preparación alquinos internos, se le conoce como la reacción Stephens–Castro (Esquema 3). Esta reacción catalítica ha sido útil en la obtención de derivados de alquinos, y puede ser aplicada a acetilenos terminales, sin la necesidad de aislar el compuesto organocúprico, a temperaturas de 80-120°C en presencia de CuI–PPh<sub>3</sub> como catalizador, utilizando K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como base. La adición de trifetilfosfina es esencial para que la reacción proceda catalíticamente, lo que implica la formación de un complejo con el acetiluro de cobre seguida de la reacción con el halogenuro (Esquema 4).



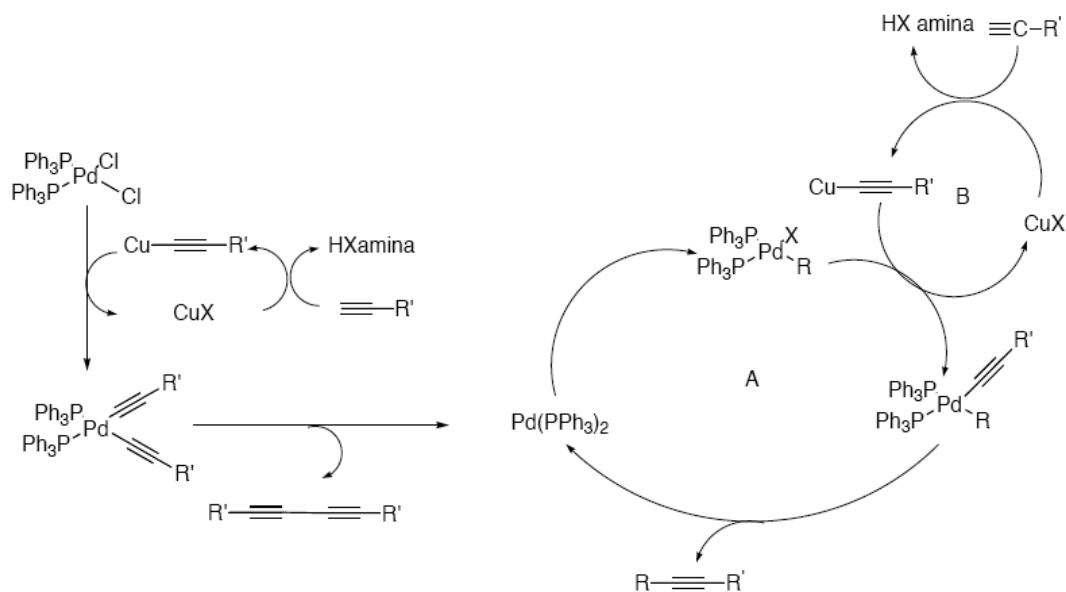
### Esquema 3. Reacción Stephens-Castro

El acoplamiento directo de los acetilenos terminales se logra fácilmente, sustituyendo el cobre por paladio. Se obtienen buenos rendimientos del producto de acoplamiento con el uso de catalizadores de paladio basados en la transmetalación del intermediario en presencia de una amina, permitiendo que esta metodología sea muy utilizada para la obtención de fenil acetilenos en condiciones suaves (Esquema 4).<sup>131</sup>



### Esquema 4. Acoplamiento de alquinos terminales catalizado por paladio

La reacción de Sonogashira se basa en la transmetalación promovida por una amina, y su mecanismo se incluye en el esquema 5. En este caso se emplean dos ciclos catalíticos. La fuente de paladio utilizada comúnmente es Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> empleando como disolvente dietilamina o trietilamina, donde la especie activa de 14 electrones es generada por la interacción entre Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y el acetileno terminal, produciéndose una eliminación reductiva (ciclos A y B, Esquema 5).



**Esquema 5.** Ciclo catalítico reacción de Sonogashira

Se han empleado varias condiciones para esta reacción dependiendo de la reactividad del halogenuro, los alquinos y la base usados. La reactividad disminuye al transitar los diferentes halogenuros de alquilo, yoduro de vinilo  $\approx$  bromuro de vinilo  $>$  yoduro de arilo  $>$  cloruro de vinilo  $\gg$  bromuro de arilo. En los últimos 20 años se han desarrollado muchas técnicas útiles en el acoplamiento C–C y este avance ha llevado a una rápida evolución de la química de compuestos conjugados.

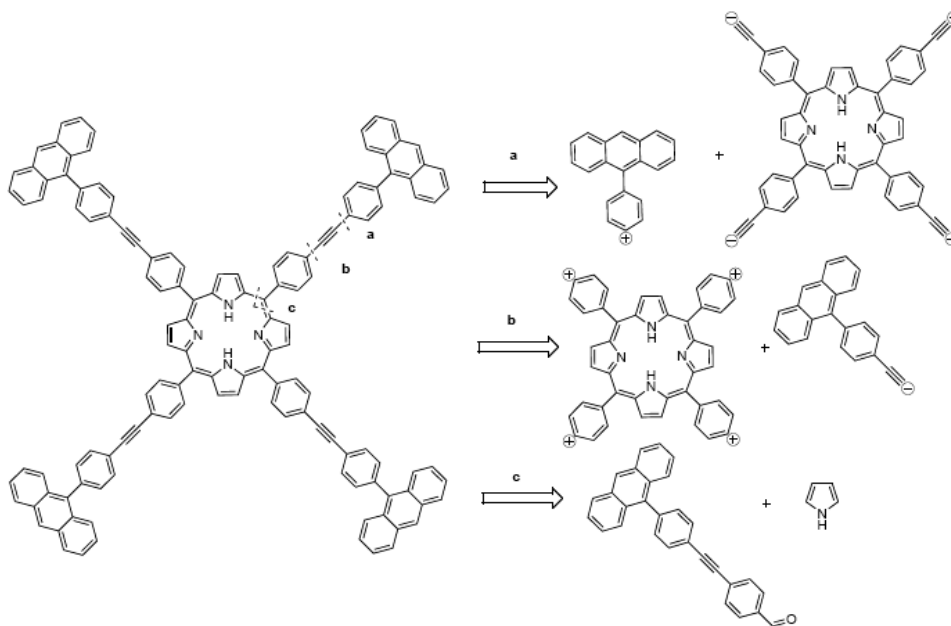
Para la obtención de las estructuras tipo antena, en este trabajo se propone el uso de las reacciones de acoplamiento cruzado de Sonogashira y de Suzuki–Miyaura–Miyaura en la obtención de las uniones C–C entre las unidades de fenilacetileno y de tiofeno respectivamente.

## **Objetivo**

Diseñar y ejecutar una metodología versátil de síntesis que permita preparar moléculas tipo antena (D-P-A) con la posibilidad de modificar su estructura con facilidad, y que permita manipular la conjugación  $\pi$ .

### ***Resultados y su análisis***

Por medio de un análisis retrosintético se plantea la estrategia a seguir en la obtención de las antenas (esquema 6). Se plantean tres distintas desconexiones en el caso del puente fenil acetileno. La desconexión **a** propone la obtención de materias primas donde el donador presenta en la posición 9 un grupo fenilo, y el fragmento donador puente incluye el grupo funcional acetileno. Esta combinación de grupos funcionales permite llevar a cabo la reacción de acoplamiento de Sonogashira. El problema que se encuentra en este caso es la presencia de reacciones laterales como la reacción de dimerización del fragmento acetilénico que en este caso está unido a la porfirina, materia prima que es muy apreciada debido a que, en los mejores casos, permite obtener el producto con bajos rendimientos. Otra posibilidad se presenta como la ruta **b** donde se invierten los grupos funcionales del caso anterior, que incluye materias primas asequibles. Como una tercera estrategia se presenta la obtención del fragmento donador puente completo sustituido con una función aldehído, la cual permite llevar a cabo la reacción de condensación con pirrol y así construir en el último paso el núcleo porfirínico.



**Esquema 6.** Análisis retrosintético para la molécula antena con un puente de oligofenilacetileno.

Otra de las opciones con respecto a los cromóforos a introducir es el caso de preparar el puente con unidades de tiofeno. La aproximación sintética es muy parecida a la anterior. En este análisis se proponen de nuevo tres opciones, la ruta donde la desconexión se hace proponiendo una materia prima que aporte solamente el fragmento donador y otra que porte el puente y aceptor, en este caso la desventaja es la escasa reactividad de la antrona hacia el ataque del derivado litiado de la porfirina. Una segunda ruta propone una desconexión donde la antena se obtiene de una reacción de acoplamiento entre un fragmento donador sustituido con un tiofeno y un fragmento aceptor sustituido por el resto del puente. Por último, el tercer procedimiento propuesto, es aquel donde el fragmento donador puente presenta una función aldehído por medio de la cual es posible construir el macrociclo porfirínico al condensarse con pirrol en presencia de un medio ácido y en altas diluciones. Para puentes de oligotiofeno mayores a tres unidades se sabe que es un problema el obtener

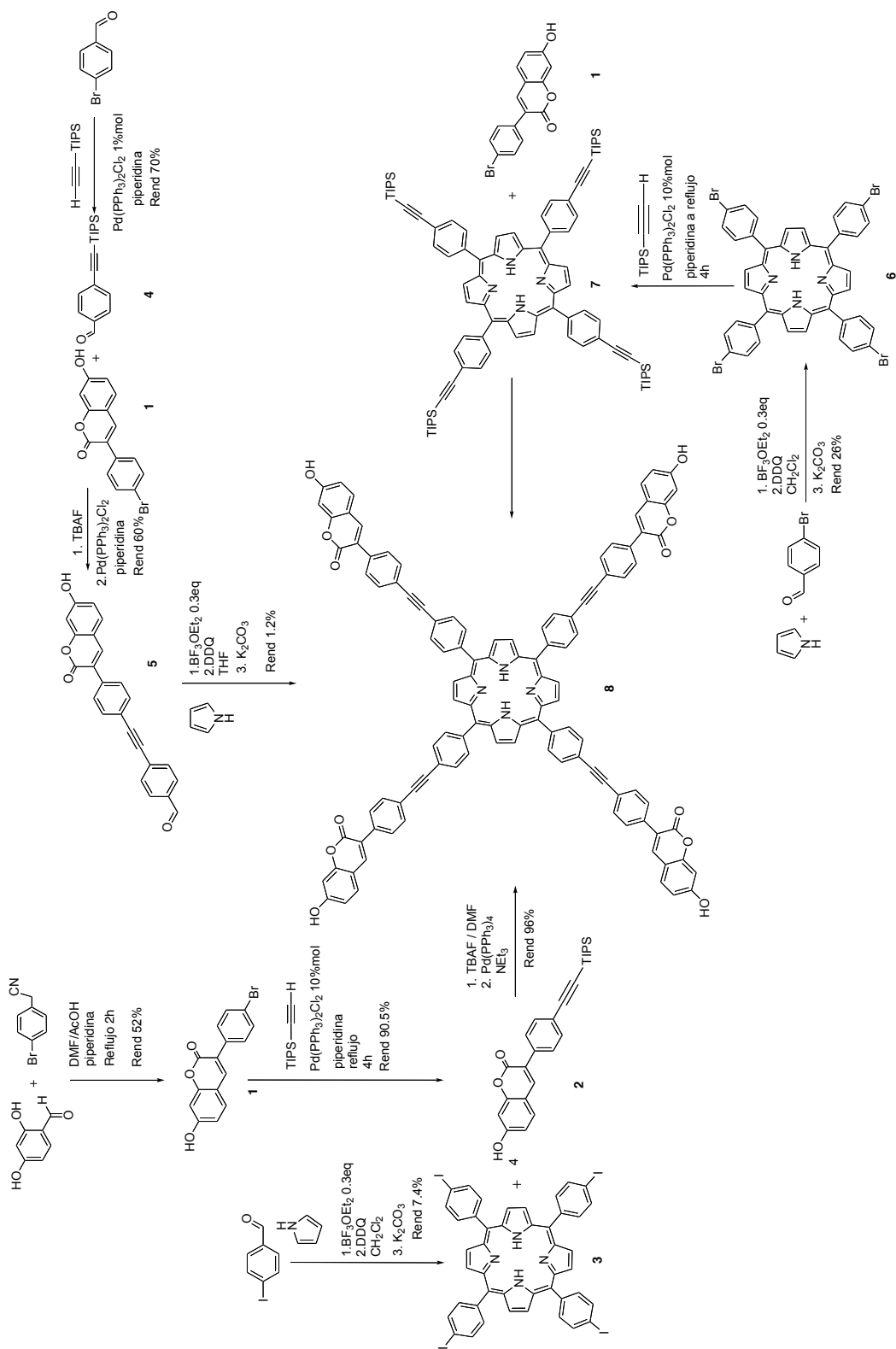


concentraciones adecuadas de la materia prima en disolución ya que el producto comienza a ser insoluble y antes de reaccionar comienza a precipitarse en el medio de reacción.

La síntesis de las porfirinas es una tarea ardua, por los bajos rendimientos y la formación de múltiples productos colaterales, lo que dificulta las operaciones de purificación. La obtención de porfirinas sustituidas simétricas se logra normalmente por medio de la condensación de los aldehídos adecuados, rara vez es una reacción reproducible. El uso de ácidos de Lewis es una herramienta recomendable en el caso del puente oligofenilacetileno pero no así para el puente oligotiofeno ya que los ácidos de Lewis reaccionan preferentemente con el átomo de azufre del heterociclo respecto al grupo funcional aldehído, de modo que es preferible llevar a cabo la reacción en presencia de ácidos como el ácido trifluoroacético.

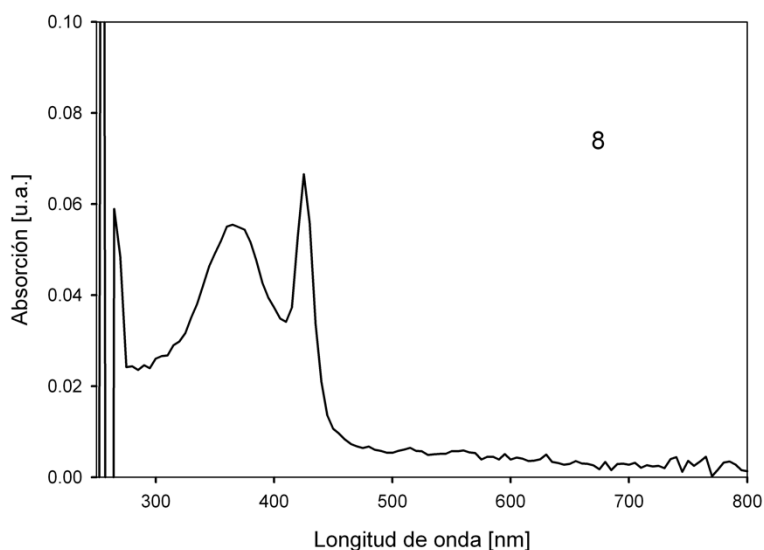
Se llevó a cabo la síntesis de las moléculas donadoras con el puente de fenil acetileno a partir de los derivados de los donadores, antraceno y cumarina; además de la síntesis de porfirinas derivadas de tiofeno. En la síntesis de la antena con el fragmento donador cumarina, se intentó en un principio obtener el aldehído adecuado para condensarlo con pirrol y así sintetizar la antena **8** (esquema 7). En este caso el aldehído se preparó a partir de la reacción de acoplamiento tipo Sonogashira entre 7-hidroxi-3-(4-bromofenil)cumarina y 4-(2-triisopropilsililetinil)benzaldehído. El producto resultó ser poco soluble en diclorometano, aun en las condiciones de alta dilución de la reacción, de modo que se intentó llevar a cabo la condensación en THF con rendimientos bajos. Por otra parte, se acopló la 7-hidroxi-3-(4-bromofenil)cumarina en una reacción de Sonogashira pero en este caso con la tetrakis(4-(2-triisopropilsililetinil)fenil)porfirina obteniéndose muy bajos rendimientos y crudos de reacción difíciles de purificar. Por último se llevó a cabo la reacción empleando una materia prima más reactiva, la tetrakis(4-iodofenil)porfirina y la 7-

hidroxi-3-(4-(2-triisopropilsililetinil)cumarina, para obtener un producto poco soluble, la antena **8** (Esquema 7).



Esquema 7. Rutas sintéticas para la obtención de 8

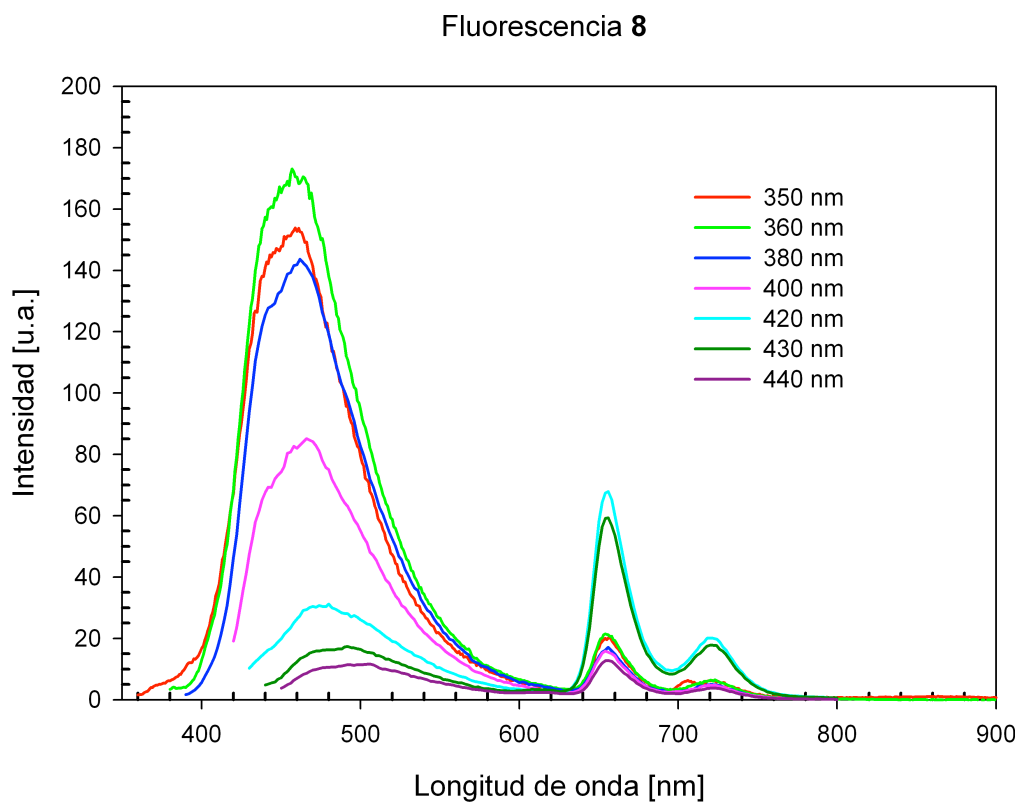
La molécula antena **8** es un polvo rojizo sumamente insoluble, se esperaba obtener un producto con buena solubilidad debido a la presencia de los grupos hidroxilo de los cromóforos cumarina unidos a la estructura. De los estudios de absorción y emisión se observa la planarización del sistema al encontrar las bandas correspondientes a los cromóforos donador ~360 nm y aceptor ~430 nm (figura 3) ensanchadas, desplazadas al rojo y ligeramente traslapadas, la absorción de la cumarina en la antena corresponde a una tetrasustitución.



**Figura 3** Espectro de Absorción de **8** en diclorometano [ $10^{-6}$ M]

En el espectro de emisión de fluorescencia de **8** en diclorometano con una concentración de  $10^{-6}$  M, (figura 4) se observa el espectro esperado para la antena, al excitar sobre la banda de absorción del donador, la emisión medida es además de la misma emisión del donador, la característica del núcleo porfirínico. En la medida en que la longitud de onda de excitación aumenta, la emisión del núcleo porfirínico se mantiene más o menos constante mientras que la emisión correspondiente a la cumarina disminuye gradualmente. Aún cuando se excite en longitudes de onda lo suficientemente grandes, donde se espera que la

única especie que absorba sea el núcleo porfirínico es posible observar la emisión del núcleo de la cumarina. Al llegar a longitudes de onda cercanas al máximo de excitación de la banda Soret, la emisión que aparece entre 630 y 740 nm tiene un aumento importante. Es claro que la transferencia de energía no es cuantitativa ya que se observa la emisión del donador y la intensidad de emisión del aceptor es mayor al ser excitado directamente.

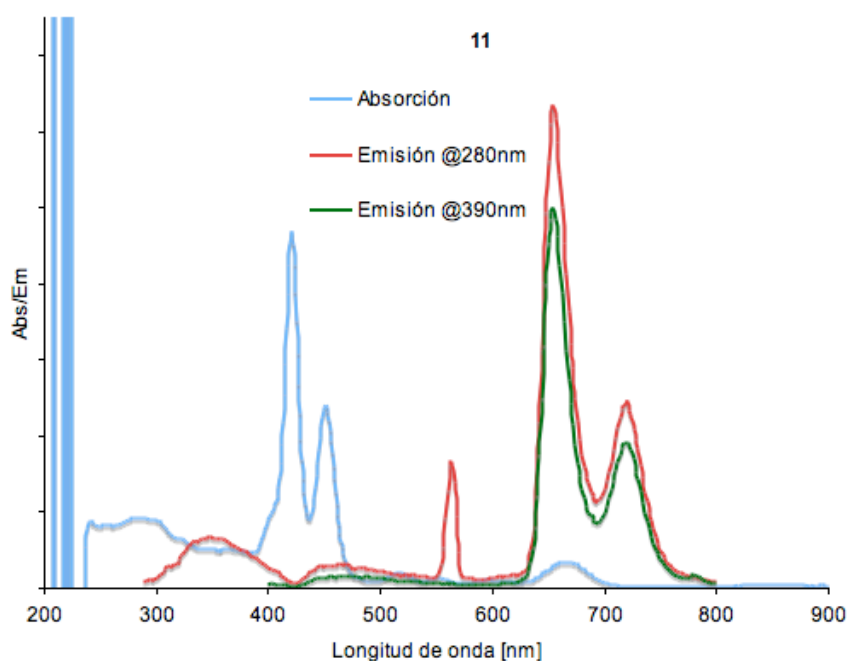


**Figura 6** Espectros de emisión de **8** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $10^{-5}\text{M}$  a diferentes longitudes de onda de excitación

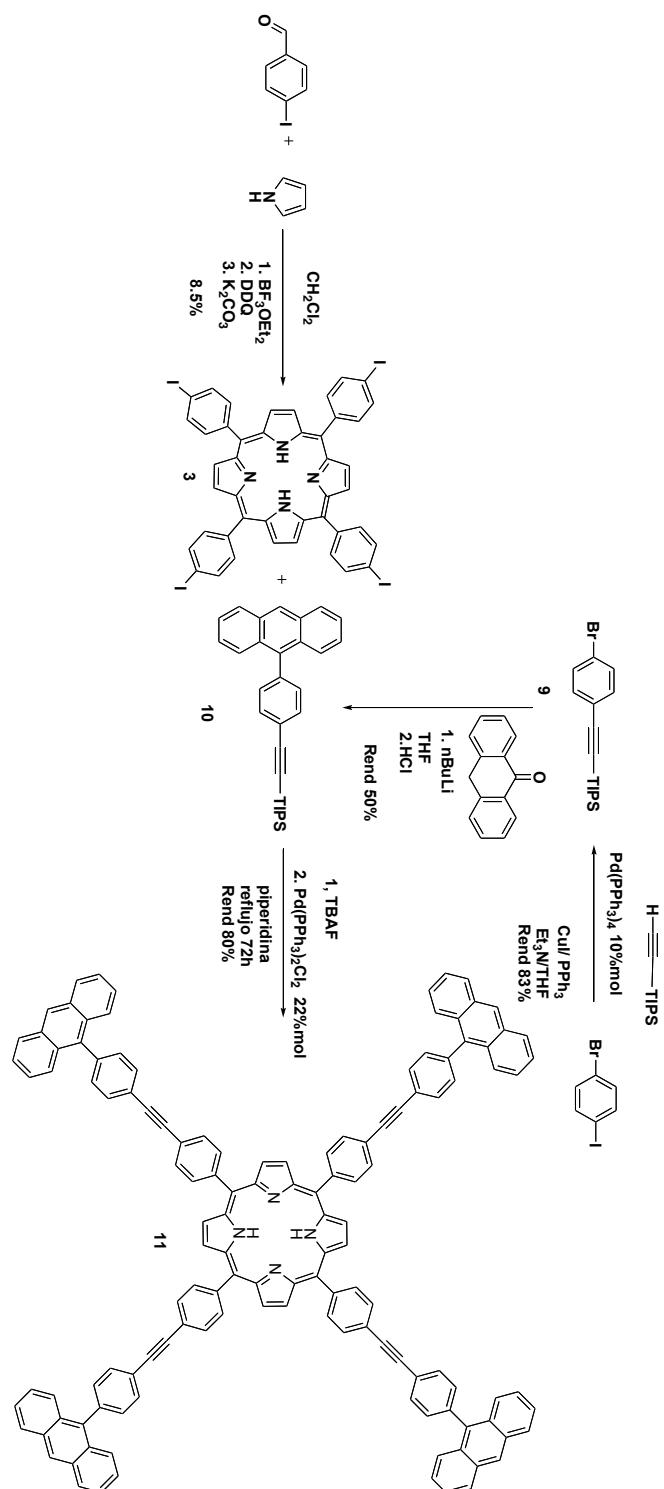
Lamentablemente el puente de fenilacetileno conectando a la pareja donador aceptor cumarina-porfirina no es un buen modelo, pues la transferencia de energía no es eficiente, además de que la solubilidad es muy baja.

En la síntesis del modelo de antena correspondiente a la molécula **11**, (esquema 8), se empleó una aproximación sintética distinta, donde, en un principio se prepara el núcleo porfirínico y sobre este se construyen los brazos que portan los fragmentos donadores de antraceno, generando la molécula ramificada.

Con base en la experiencia previa sobre la reactividad de los derivados en las reacciones de acoplamiento, se decidió partir de la tetrakis(4-iodofenil) porfirina y acoplarla con el 9-(4-(2-triisopropilsililetinil)fenil)antraceno, el cual se preparó por medio de la condensación de antrona y el 4-(2-triisopropilsililetinil)bromobenceno con buenos rendimientos, para así obtener la antena esperada **11**, en rendimientos aceptables.

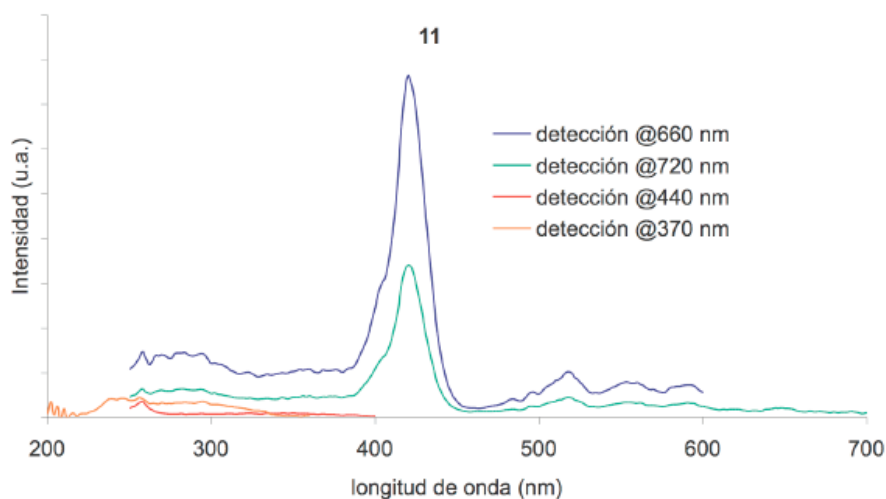


**Figura 7.** Espectros de absorción y emisión de fluorescencia **11** en cloroformo  $3 \times 10^{-5}$  M



**Esquema 8.** Ruta para la síntesis de **11** (5,10,15,20-Tetrakis(9-(4-(2-feniletinil)fenilantril)porfirina)

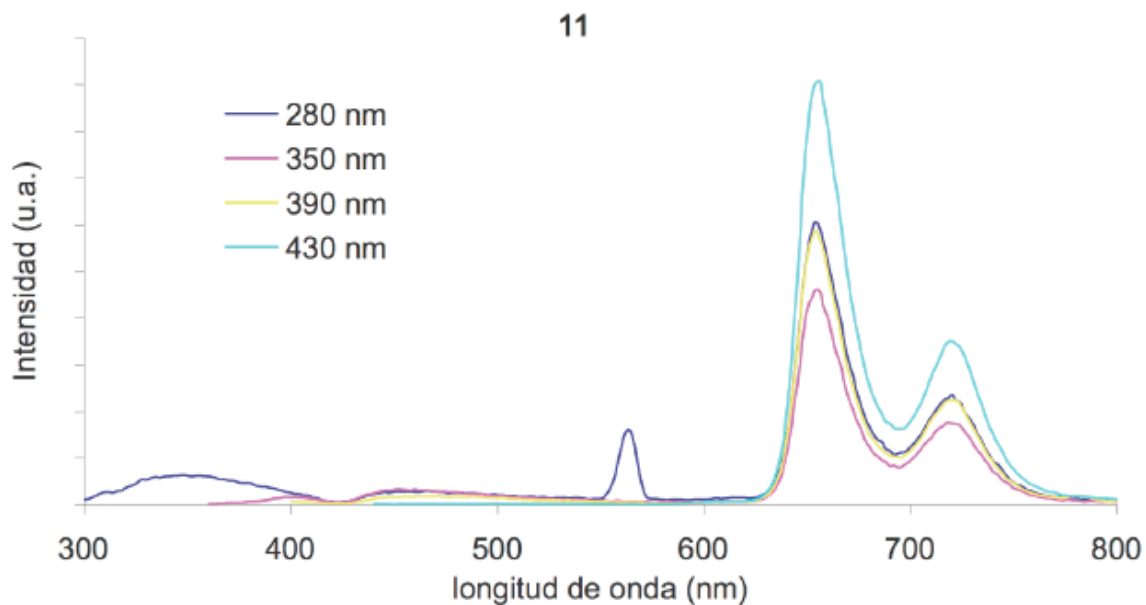
Al detectar sobre las bandas en 720 nm y 650 nm, en los espectros de excitación se observan las bandas correspondientes a la absorción del cromóforo donador y aceptor así como la banda ancha del puente alrededor de 250 nm, 420 nm y 350 nm respectivamente. (Figura 6).



**Figura 6** Espectro de excitación de **11** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $10^{-5}$  M a diferentes longitudes de onda de detección

Al excitar en longitudes de onda cercanas a la absorción del donador el espectro de emisión de la molécula **11** presenta la emisión característica del núcleo porfirínico. Si es excitado directamente sobre la banda de absorción relacionada con el aceptor porfirina, permite únicamente la observación de la emisión residual de baja intensidad alrededor de 350 nm y alrededor de 450 nm, emisiones que se relacionan con la relajación de estados excitados localizados en los fragmentos donador-puente (figura 7).

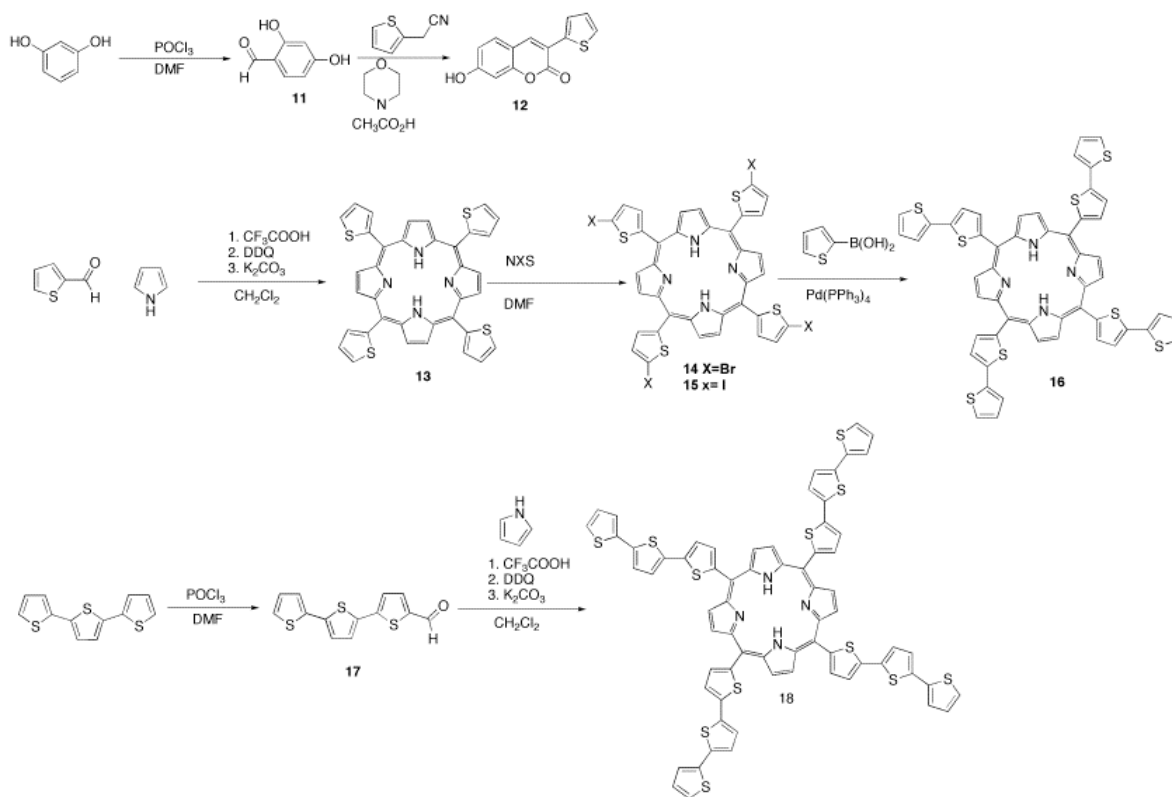




**Figura 7.** Espectro de emisión de **11** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $10^{-5}\text{M}$  a distintas longitudes de onda de excitación

Para la obtención de las moléculas antena que contienen un puente de oligotiofenos se inició con la obtención de los bicromóforos puente-aceptor. La tetrakistiofenporfirina se bromó al hacerla reaccionar con N-Bromosuccinimida, y con esto se obtuvo el precursor necesario para reaccionar en un acoplamiento de Suzuki–Miyaura con el ácido borónico del tiofeno y así obtener el derivado con dos monómeros. En el caso de la porfirina sustituida con cadenas de tertiofenos, se partió del aldehído del tertiofeno el cual se obtuvo al hacerlo reaccionar en presencia de una mezcla de oxicloriguro de fósforo y dimetilformamida. Una vez purificado el producto éste se hace reaccionar en medio ácido con pirrol obteniendo un crudo de reacción difícil de purificar (Esquema 9).

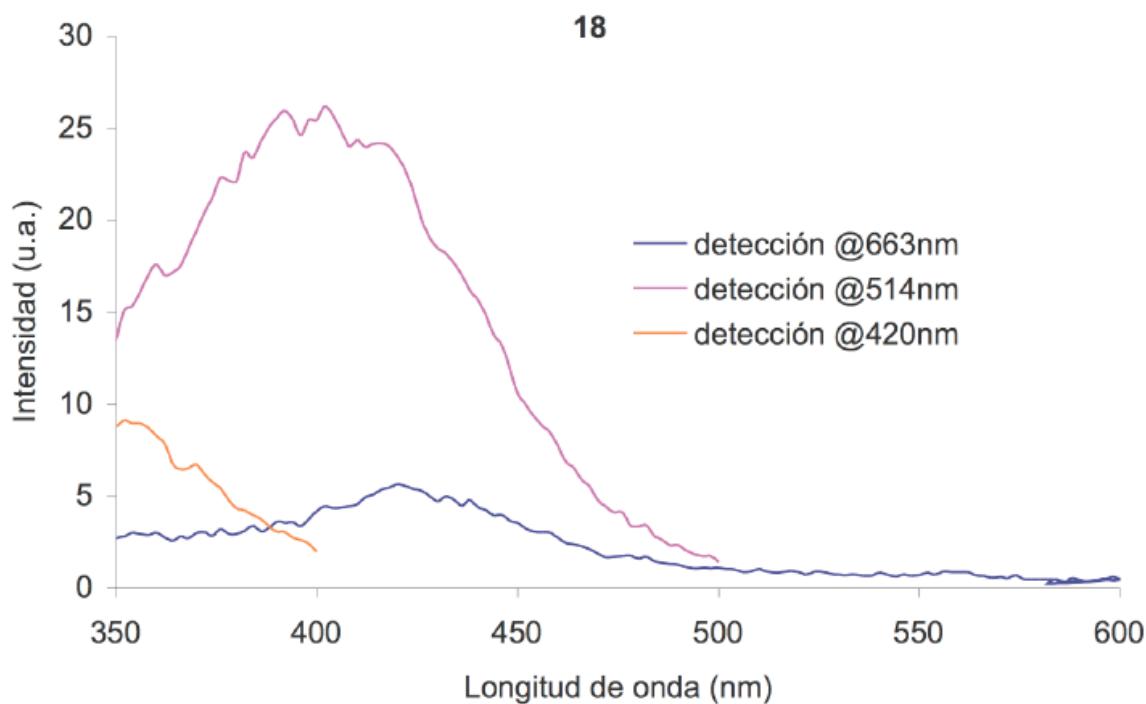
La obtención de la molécula antena **20** se logra a partir de la obtención del aldehído del fragmento donador puente, antraceno-tertiofeno, y la reacción de éste con pirrol en ácido trifluoroacético.



**Esquema 9** Esquema de síntesis de **18**

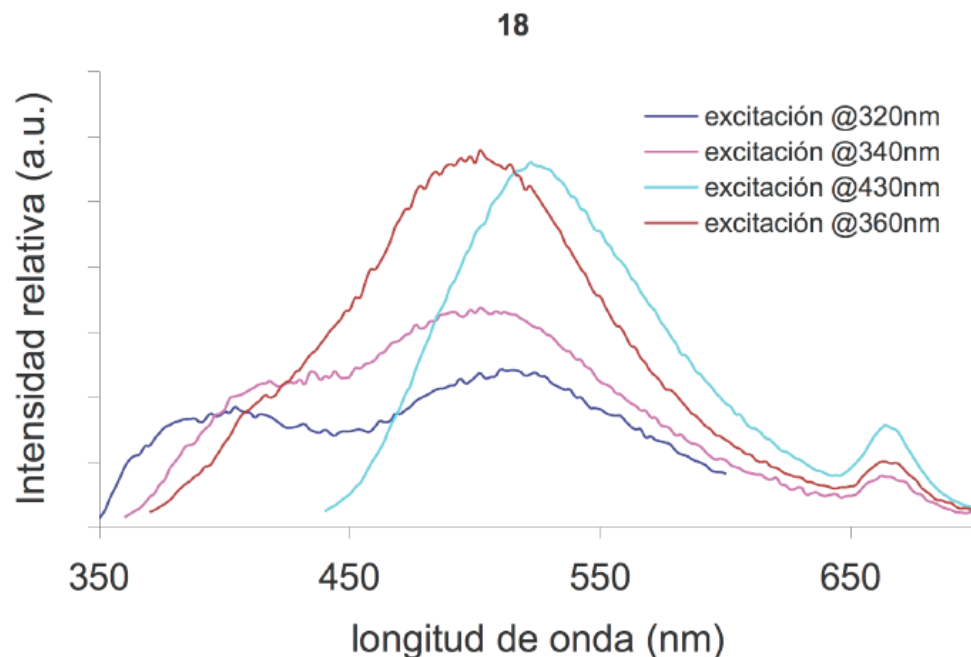
La transferencia de energía puede llevarse a cabo desde el puente. Por ejemplo en la síntesis de las antenas con puentes de oligotiofeno se obtiene la molécula **18**, una porfirina meso tetrasustituida por fragmentos de  $\alpha$ -tertiofeno, los cuales funcionan como cromóforos donadores. En este caso el acoplamiento entre los cromóforos es débil, y la banda de absorción parece ser el resultado de la suma de las absorciones correspondientes a los cromóforos que constituyen la antena. Al determinar los espectros de excitación (figura 8) se observa una banda de emisión de la porfirina en 663 nm y una banda centrada alrededor de 430 nm, pero al detectar la longitud de onda a 514 nm, se observa una banda centrada en 400 nm.

Es posible medir el espectro de emisión correspondiente al núcleo porfirínico si se excita en longitudes de onda centradas en el fragmento de tertiofeno en ~330 nm, y al excitar directamente el núcleo porfirínico se observa la emisión sin la contribución del tertiofeno, constituida por una banda centrada en ~540 nm y una pequeña banda en ~660 nm, sin la contribución del cromóforo tertiofeno (figura 9).



**Figura 8.** Espectro de excitación de **18** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $10^{-6}\text{M}$

En la emisión de **18** en diclorometano, se observa un hombro alrededor de 400 nm al excitar sobre 360 nm, que corresponde a la excitación sobre el fragmento puente; pero al excitar directamente sobre la porfirina la emisión se desplaza al rojo (figura 9).



**Figura 9.** Espectros de emisión de **18** en concentración  $10^{-6}$ M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

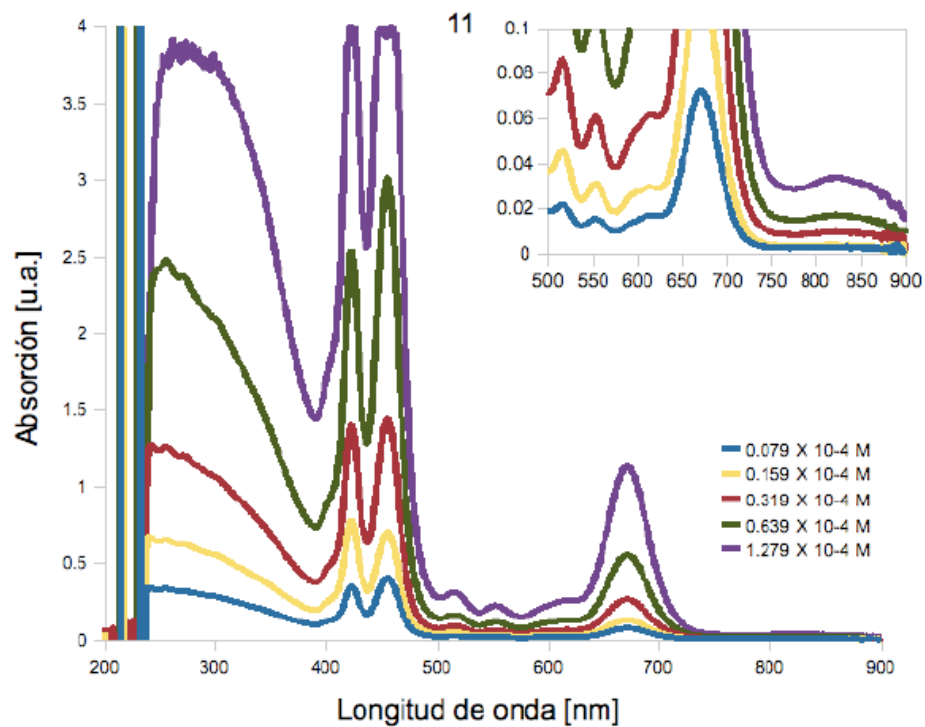
La auto-asociación de los cromóforos en disolución es un fenómeno muy común debido a la presencia de interacciones intermoleculares importantes. Los agregados en disolución exhiben distintos cambios en sus espectros de absorción en comparación con aquel del monómero. Los resultados obtenidos aquí permiten establecer varios patrones de asociación. A las bandas de absorción con un desplazamiento batocrómico se les denomina agregados J que en el caso hipsocrómico corresponden a agregados H. En el caso de las porfirinas también es común encontrar agregados oblicuos lo que genera la banda de Soret. Un desplazamiento batocrómico es un cambio en la posición del espectro hacia longitudes de onda mayores. Esto puede ocurrir debido a un cambio en el medio, por ejemplo el cambio en la polaridad del disolvente puede generar solvatocromismo. El solvatocromismo es la característica en la que el cromóforo cambia de color debido a un cambio en la polaridad del disolvente. Un solvatocromismo negativo corresponde a un desplazamiento hipsocrómico, y uno positivo al batocrómico, al incrementar la polaridad del disolvente. La interacción intermolecular lateral es lo que controla el empaquetamiento de éstas moléculas en el estado sólido. Una de las técnicas que se utilizan para mejorar la producción de dispositivos a nano escala y que sean funcionales, es la obtención de

sistemas autoensamblados por medio de interacciones intermoleculares.

En los espectros de absorción de **11** en cloroformo, que se presentan en la figura 10, comprenden la banda de transición  $\pi$ - $\pi^*$  característica de las porfirinas base libre. En este caso se presenta una banda intensa cercana a la región UV alrededor de los 400 nm, con un hombro pequeño a longitudes de onda menores, y alrededor de 385 nm, debidas a las transiciones electrónicas B(0,0) y B(0,1) respectivamente. Las bandas Q se localizan en la región visible del espectro, alrededor de 510 a 620 nm.

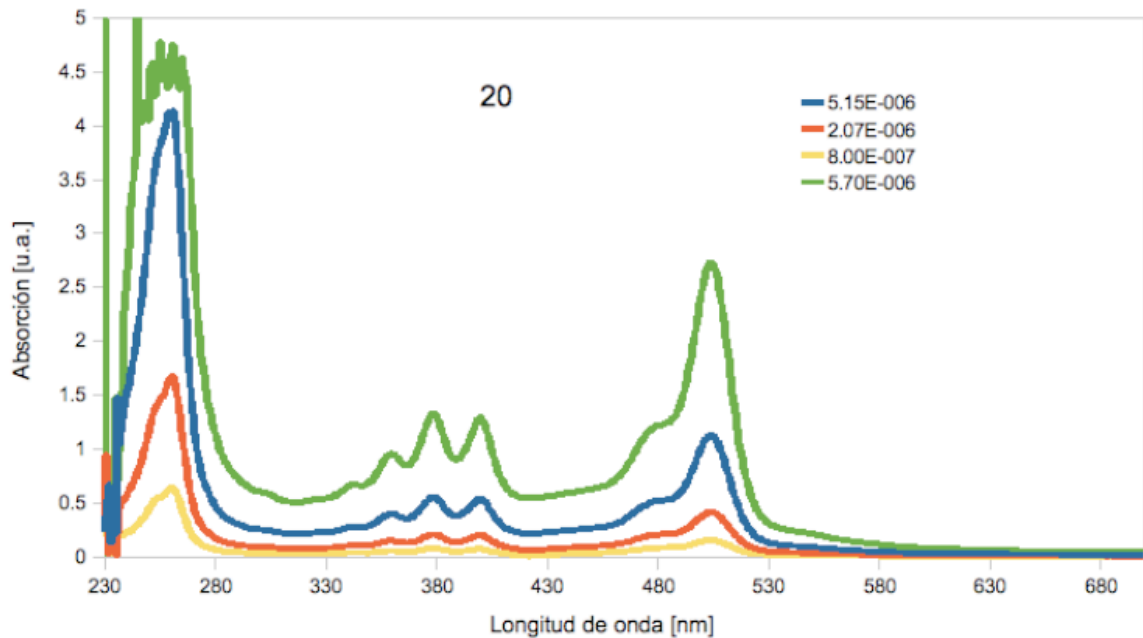
De acuerdo a la disminución en la concentración, se puede observar que la banda Soret de menor energía, asociada a los agregados tipo J, disminuye gradualmente mientras que aparece la banda de mayor energía, asociada al monómero la cual aparece en sistemas diluidos.<sup>132</sup>

La molécula **11** es soluble en disolventes polares orgánicos. Para llevar a cabo el estudio por medio de espectroscopia laser, se necesita de una excitación eficiente para disminuir la problemática de la detección. Conforme la concentración de la disolución aumenta también aumenta la posibilidad de encontrar agregados. En un estudio de la absorción de la molécula **11** a distintas concentraciones que van desde  $0.079 \times 10^{-4}$  M hasta  $0.0319 \times 10^{-4}$  M (figura 10), aparecen dos bandas de absorción conforme la concentración aumenta a longitudes de onda cercanas a 440 nm y otra alrededor de 880 nm, esto se puede relacionar con la formación de agregados moleculares tipo J debido a interacciones intermoleculares.



**Figura 10.** Espectros de absorción de **11** en cloroformo a distintas concentraciones

El espectro de absorción de la molécula **20** (figura 11) muestra indicios de formación de agregados J alrededor de 500 nm, banda que corresponde al núcleo porfirínico, la cual está desplazada hacia el rojo.



**Figura 11.** Espectros de absorción de **20** en cloroformo a distintas concentraciones

## **Conclusiones**

Se logró la preparación de derivados de la porfirina empleando reacciones de acoplamiento como base de la estrategia sintética. Además se obtuvieron los espectros de absorción y emisión de los derivados obtenidos. En el caso de la molécula antena **8** no se logra una buena separación de las bandas de absorción de los fragmentos donador y aceptor por lo que la emisión de la molécula al excitarla en la banda de absorción del donador muestra emisión de ambos, caso distinto en la molécula antena **11** donde se observa la emisión del antraceno lo que no la hace una buena antena, ya que se espera observar solo la emisión del aceptor.

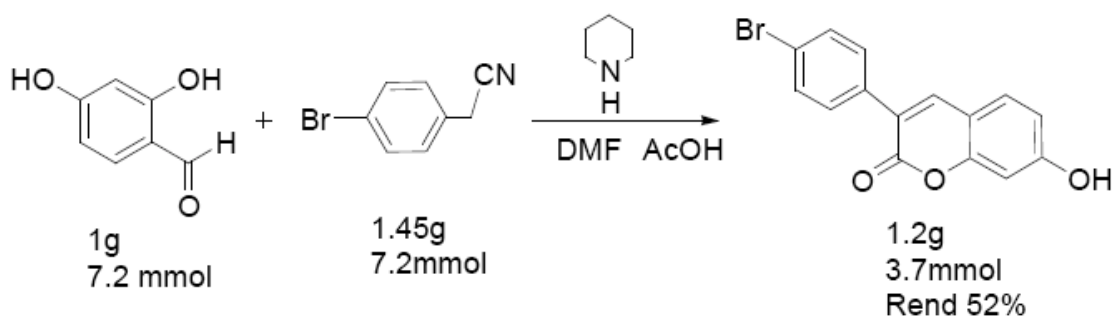
Es posible la obtención de las antenas moleculares con un puente de oligofenil acetileno a través de la reacción de acoplamiento de Sonogashira entre el fragmento donador-puente funcionalizado y la porfirina halogenada.

En la síntesis de oligotiofenos sustituidos los mejores resultados para la obtención de la porfirina se logran construyendo el aldehído adecuado para la condensación con pirrol.

### **Metodología**

Los reactivos fueron utilizados sin purificación anterior a menos que sea indicado. El diclorometano se destiló de cloruro de calcio y fue recibido en un contenedor seco y sellado. El pirrol se destiló a presión reducida previo a su uso.

#### **Síntesis de 7-hidroxi-3(4-bromofenil)cumarina (1).**



Se pesaron 7.2 mmol de 2,4-dihidroxibenzaldehído y 7.2 mmol de p-bromofenilacetonitrilo en un matraz bola de 100 mL, se adicionó lentamente 7 mL de ácido acético y 14 mL de piperidina y se llevó a reflujo durante 3 horas, el contenidos del matraz, al enfriarse se



vertió en 100 mL de metanol frío y se recristalizó, finalmente el crudo se purifica por cromatografía en columna utilizando sílica como fase estacionaria y como fase móvil un gradiente de diclorometano en hexano. Se obtiene el producto con un rendimiento del 52%. El producto fue caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia de infrarrojo y ultravioleta visible así como espectrometría de masas.

RMN  $^1\text{H}$ , 300 MHz DMSO- $d_6$   $\delta$  (ppm); d (J=2.1), 6.74, 1H, CH4; dd (Jo=8.7 Hz, Jm=2.1 Hz), 6.81, 2H, CH2' 6'; dd (Jo=8.7 Hz, Jm=1.5 Hz), 7.71, 2H, CH3' 5'; d (J=5.4), 7.62, 1H, CH5; m, 7.66, 1H, CH6; d (J=2.7), 8.17, 1H, CH8; 10.63, 1H, OH.

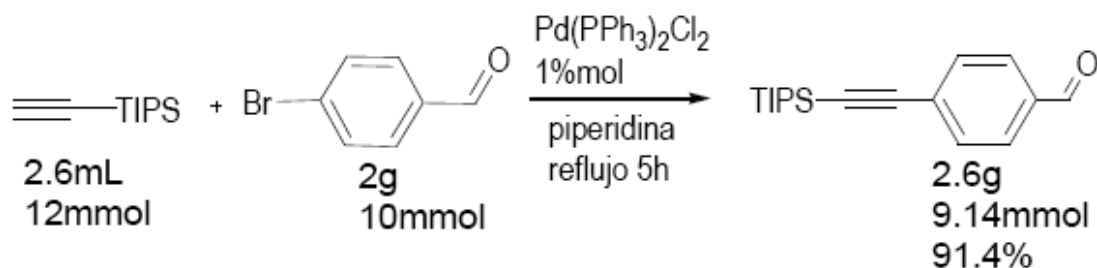
RMN  $^{13}\text{C}$ , 200 MHz DMSO- $d_6$   $\delta$  (ppm); 101.73, C4a; 111.87, C8; 113.48, C3; 120.83, C2',6'; 121.56, C3'5'; 130.10, C5; 130.26, C6; 131.07, C8; 134.28, C8a; 141.35, C4; 154.99, C4'; 159.83, C7; 161.47, C=O.

EM IE m/z,  $M^+$  316(100%), 317(100%), 288 (45%), 289(45%).

IR KBr pastilla  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3238 -OH st; 2830 CH st; 1677, 1700 C=O.

UV MeOH  $\lambda_{\text{max}}$ (nm) 340.

#### Síntesis de 4-(2-triisopropilsililetinil)benzaldehído (4).



En un matraz bola de dos bocas, con capacidad de 100 mL, seco, se colocó un refrigerante en posición de reflujo, se disolvieron 10.8 mmol de p-bromobenzaldehído y 1% mol de diclorobis(trifenil)fosfina paladio (II) en 10 mL de piperidina, la disolución se desgasificó

por medio de ciclos de congelación-vacío, se dejó bajo atmósfera de argón, posteriormente se calentó a 50 °C y se adicionaron 12 mmol del acetileno triisopropilsililacetileno, entonces se dejó reaccionar durante 5 horas. Al terminar, la mezcla se lava con una disolución de bicarbonato de sodio saturada y se extrae con hexano. El crudo se purifica por cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria sílica gel (malla 230–400) y como fase móvil un gradiente de hexano:diclorometano, 1:0 a 1:1, para obtener el producto en un 91.4 % de rendimiento; el producto fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, espectroscopia de infrarrojo y ultravioleta así como espectrometría de masas.

RMN <sup>1</sup>H, 300MHz, CDCl<sub>3</sub> δ (ppm); m, 1.09, 3 H, CH-Si; s, 1.14, 18 H, CH<sub>3</sub>; d, 7.61, (J=8.4 Hz), 2 H, CH(3,5); d, 7.822, (J=8.4 Hz), 2 H, CH(2,6); s, 10.0, 1H, CHO.

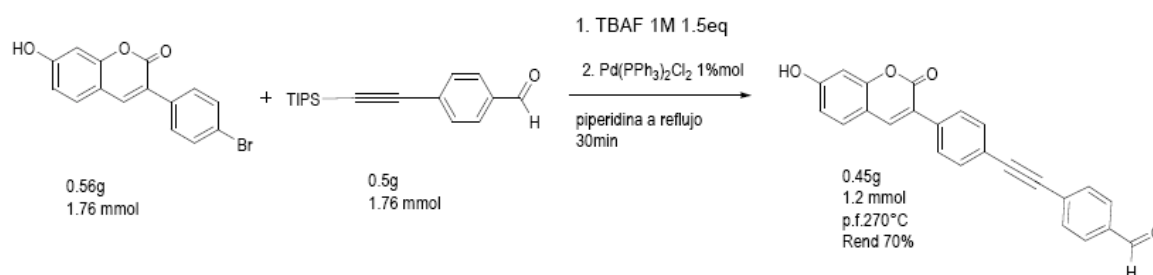
RMN <sup>13</sup>C, 300MHz, CDCl<sub>3</sub> δ (ppm); 11.23, CH (TIPS); 18.6 CH<sub>3</sub>(TIPS); 95.77 ≡C-Si, 105.89 Ph-C≡; 129.43 C(3,5), 129.701 C(4), 132.529 C(2,6), 191.39 CHO.

EM IE m/z, M<sup>+</sup> 286 (12%), 259 (24%), 243 (100%).

IR KBr pastilla  $\bar{\nu}$  cm<sup>-1</sup>; 2944, 2866, CH st; 2156, C≡C, st; 1704, C=O.

UV-vis MeOH λ<sub>max</sub> (nm) 279.

### Síntesis de 4-(2-(4-(7-hidroxicumarin-3-il)fenil)etinil)benzaldehído (5).



En un matraz bola, con capacidad de 100 mL, seco y bajo atmósfera de argón, se disolvieron 1.76 mmol de 4-(2-triisopropilsililetinil)benzaldehído en 2.5 mL de piperidina y

2.6 mL de una disolución 1M de fluoruro de tertbutilamonio, la mezcla de reacción se desgasificó por medio de tres ciclos de congelamiento-vacío, se agitó bajo atmósfera de argón durante 1h, hasta que no se observó materia prima en la placa cromatográfica. En un segundo matraz bola de dos bocas, con capacidad de 100 mL, seco y bajo atmósfera de argón, se colocó un refrigerante en posición de reflujo, se disolvieron 1.76 mmol de 7-hidroxi-3-(4-bromofenil)cumarina y 1% mol de diclorobistrifenilfosfino paladio (II) en 10 mL de piperidina, la disolución se desgasificó por medio de tres ciclos de congelación-vacío, el sistema se dejó bajo atmósfera de argón, posteriormente se calentó a reflujo y se transfirió vía cánula la disolución de acetileno, la mezcla se dejó reaccionar durante 30 minutos. Al terminar, la mezcla se lavó con una disolución de bicarbonato de sodio saturada y se extrajo con diclorometano (3×150 mL). El crudo se purificó por cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria sílica gel (malla 230–400) y como fase móvil un gradiente de hexano:diclorometano, de 1:0 a 0:1, para obtener para obtener **5** con un rendimiento del 70%; p.f. 270°C. El producto fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, espectroscopia de infrarrojo y ultravioleta así como espectrometría de masas.

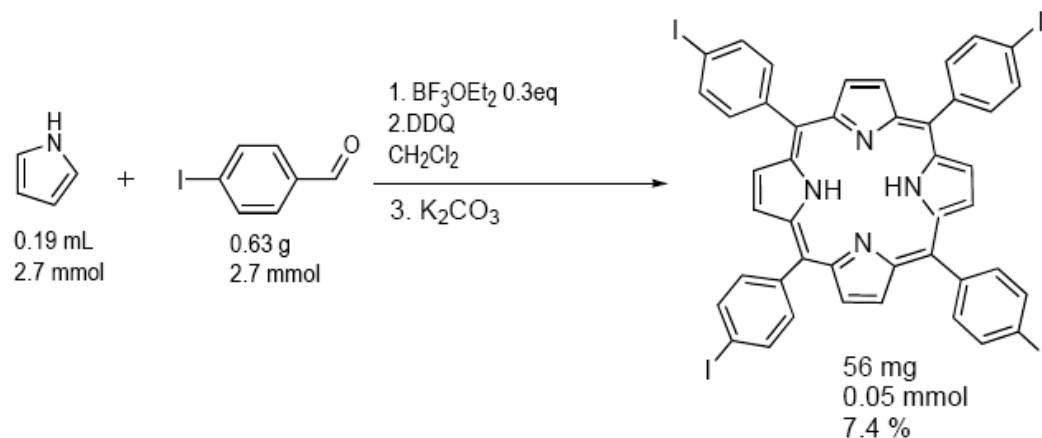
RMN <sup>1</sup>H, 200MHz DMSO-d<sub>6</sub> δ (ppm); d (Jm=2.4), 7.76, 1H, H3; dd (Jo= 8.6Hz, Jm= 2.4Hz); s, 7.59, 1H, H4; m, 7.66, 4H, CHPh', 7.81, 4H, HPh''; d, (Jo=8.4Hz), 7.96, 1H, H5; s, 8.28, 1H, H8; s, 10.03, 1H, CHO; bs, 10.692, 1H, OH.

RMN <sup>13</sup>C, DMSO-d<sub>6</sub> δ (ppm); 89.46, ≡C2; 92.86, ≡C1; 101.75, C8; 111.96, C6; 113.57, C4a; 120.96, C5; 128.11, C4'; 128.52, C2',6'; 129.00, C3; 129.72, C3'',5''; 130.29, C1'; 131.46, C3',5'; 132.08, C2'', 6''; 135.60, C4''; 136.01, C4; 141.75, C8a; 155.103, C7; 161.657, C=O; 192.549, CHO.

EM IE m/z, M<sup>+</sup> 366 ( 100%), 368 (5%), 367(26%), 338(40%).

IR KBr pastilla  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>), 3303.04 –OH st, 2919, 2848 CH st, 2212.99 C≡C.

### Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis (4-iodofenil)porfirina (3).



En un matraz bola de tres bocas con capacidad de 500 mL, seco, se adapta un condensador en posición de reflujo, también seco, el sistema se purgó y se trabajó bajo atmósfera de Argón; 2.7 mmol de pirrol destilado y 2.7 mmol de p-iodobenzaldehído se disolvieron en 350 mL de diclorometano seco, la disolución se agita durante 30 min cubriéndola de la luz, posteriormente se añadió 0.3 equivalentes de eterato de trifluororboro, la reacción se agitó por 2 h, y se agregaron 0.7 equivalentes de DDQ, la reacción se agitó por una hora, posteriormente agregaron 0.1 mmol de carbonato de potasio. La mezcla de reacción se filtró y se concentró para purificarla por medio de cromatografía en columna utilizando sílica gel (malla 240-400) como fase estacionaria y como fase móvil un gradiente de hexano y diclorometano 1:0 a 1:1. Se obtuvieron 56 mg de **3**, como cristales morados, con rendimiento de 7.4 %. p.f. >300 °C el producto fue caracterizado por espectroscopia Ultravioleta visible, infrarrojo, así como RMN<sup>1</sup>H y RMN<sup>13</sup>C.

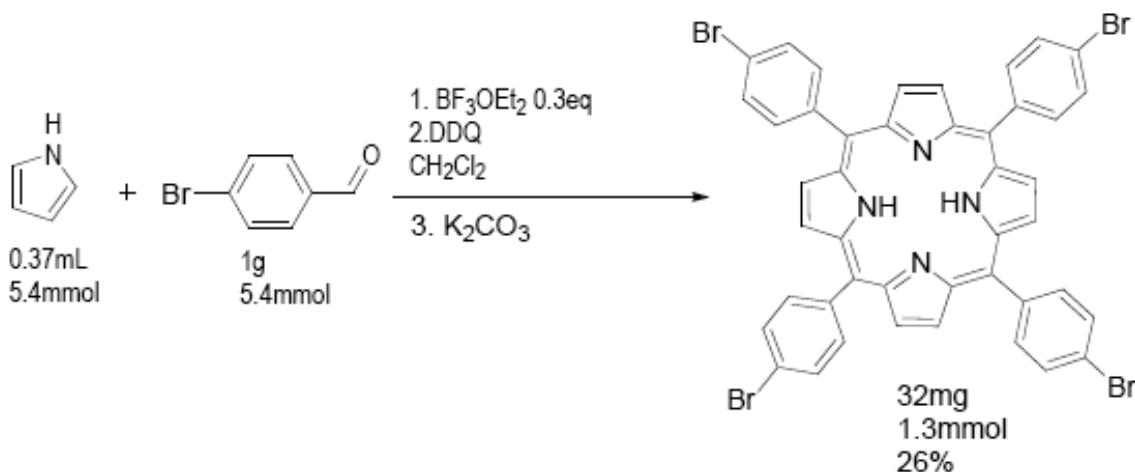
RMN  $^1\text{H}$ , 200MHz  $\text{CDCl}_3$   $\delta$  (ppm); bs -2.86, 2H, NH; d 7.93, (J=8.4 Hz), 8H, CH(2'6'); d 8.11 (J=8.2 Hz), 8H, CH(3',5'); s 8.85, 8H, CHpirrol.

RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{DMSO-d}_6$   $\delta$  (ppm); 118.99, C(1'); 127.05, C(2',6')Ph; 131.18, C(meso); 134.41, CH(pirrol); 135.50, C(3',5')Ph; 140.37, C(2,5)pirrol; 153.42, C-I.

IR KBr pastilla  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3417.62 NHst, 2930.87 CH st, 795.5 C-I.

UV MeOH  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) 664, 595, 551, 515, 449, 419.

### Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis (4-bromofenil)porfirina (6).



En un matraz bola de tres bocas con capacidad de 1L, seco, se adapta un condensador en posición de reflujo, también seco, el sistema se purga y se trabaja bajo atmósfera de Argón; 5.4 mmol de pirrol destilado y 5.4 mmol de p-bromobenzaldehído se disolvieron en 650 mL de diclorometano seco, la disolución se agita durante 30 min cubriéndola de la luz, posteriormente se añadieron 0.3 equivalentes de eterato de trifluororboro, la reacción se agitó por 2.5h, y se agregaron 0.7 equivalentes de DDQ, la reacción se agitó por una hora, posteriormente agregaron 0.1mmol de carbonato de potasio. La mezcla de reacción se filtró y se concentró para purificarla por medio de cromatografía en columna utilizando sílica

como fase estacionaria y como fase móvil un gradiente de hexano y diclorometano. Se obtuvieron 32 mg de **6**, cristales morados, rendimiento 26%. p.f. > 300°C el producto fue caracterizado por espectroscopia Ultravioleta, infrarrojo, así como RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C.

RMN <sup>1</sup>H, 200MHz CDCl<sub>3</sub> δ (ppm); bs -2.864, 2H, NH; d, 7.93 (J=8.4 Hz), 8H, CH(2'6'), d 8.11 (J=8.2 Hz), 8H, CH(3',5'); s, 8.85, 8H, CH pirrol.

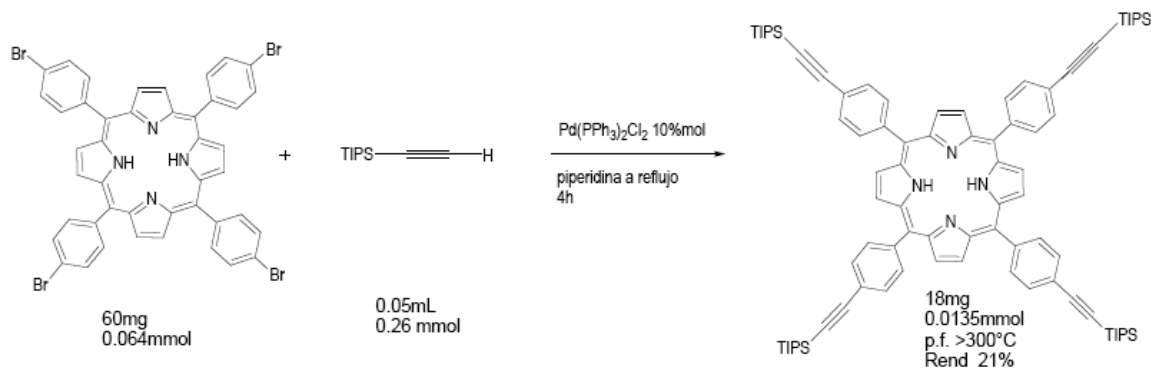
RMN <sup>13</sup>C, DMSO-d<sub>6</sub> δ (ppm); 118.99, C(1'); 127.05, C(2',6')Ph; 131.18, C(meso); 134.41, CH(pirrol), 135.505, C(3',5')Ph; 140.37, C(2,5)pirrol; 153.42, C-Br.

EM FAB<sup>+</sup>, M<sup>+</sup> 930, 931.

IR KBr pastilla  $\bar{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>), 3417.62 NHst; 2930.87, CH st; 795.5 C-Br.

UV-vis MeOH λ (nm) 664, 595, 551, 515, 449, 419.

### Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis(4-(2-isopropilsililetinil)fenil)porfirina (**7**).



En un sistema seco bajo atmósfera de argón se disolvieron 0.06 mmol de mesotetrakis(p-bromofenil)porfirina y 10% mol de diclorobis(trifenil)fosfina paladio (II) en 5 mL de piperidina y se desgasificó por medio de tres ciclos de congelamiento-vacío, posteriormente se agregaron 0.26 mmol de trisopropilsililacetileno y se agitó durante 2 días a reflujo. Al terminar, la mezcla se lavó con una disolución de bicarbonato de sodio saturada (3×200

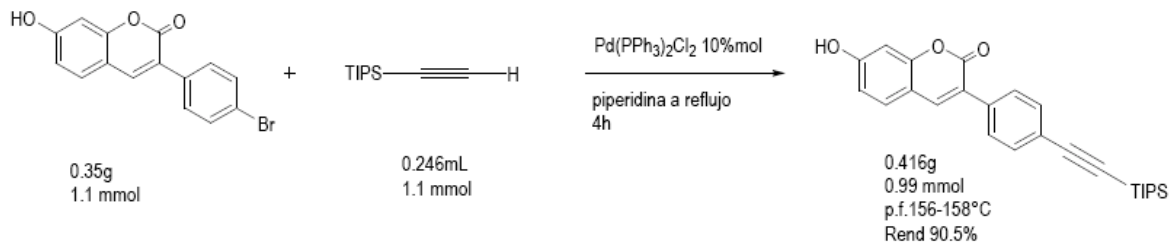
mL) y se extrae con diclorometano (3×200 mL). El crudo se purificó por cromatografía en columna para obtener 18 mg de un producto sólido en un 21 % de rendimiento; el producto fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, así como espectrometría de masas.

RMN <sup>1</sup>H, 300MHz CDCl<sub>3</sub> δ (ppm); bs, -2.82, 2H, NH; m, 1.13, 12 H, CH(TIPS); s, 1.25, 72 H, CH<sub>3</sub>(TIPS); d, 7.88 (J<sub>o</sub>=7.8 Hz), 8H, CH(3',5'); d, 8.15 (J<sub>o</sub>=8.1 Hz), 8H, CH(2',6'); s, 8.84, 8H, CH(pirrol).

RMN <sup>13</sup>C, CDCl<sub>3</sub> δ(ppm), 11.45 CH (TIPS); 18.79 CH<sub>3</sub>(TIPS); 91.99 ≡C-Si; 106.98, Ph-C≡; 119.66, C(6')-≡; 123.11, C(meso); 129.36, C(1')-PORF; 130.46, C(3',5')Ph; 131.09, CH(pirrol); 134.36, C(2',6')Ph; 142.1, C(2,5)pirrol.

EM FAB<sup>+</sup> m/z, M<sup>+1</sup> 1335.

### Síntesis de 7-hidroxi-3-(4-(2-(triisopropilsilil)etnil)fenil)cumarina (2).



En un matraz bola de dos bocas, con capacidad de 100 mL, seco y bajo atmósfera de argón, se colocó un refrigerante en posición de reflujo, se disolvieron 1.1 mmol de 7-hidroxi-4-(p-bromofenil)cumarina y 1% mol de diclorobistrifenilfosfino paladio (II) en 10 mL de piperidina, la disolución se desgasificó por medio de ciclos de congelación vacío, y el sistema se dejó bajo atmósfera de argón, posteriormente se calentó a 50 °C, se adicionaron 12 mmol del triisopropilsililacetileno, y se permitió reaccionar durante 5 horas. Al terminar, la mezcla se lavó con una disolución de bicarbonato de sodio saturada (3×200 mL) y se

extrajo con diclorometano (3×200 mL). El crudo se purificó por cromatografía en columna para obtener **2** con un rendimiento del 90.5%; p.f. 156-158 °C el producto fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, así como espectrometría de masas e infrarojo.

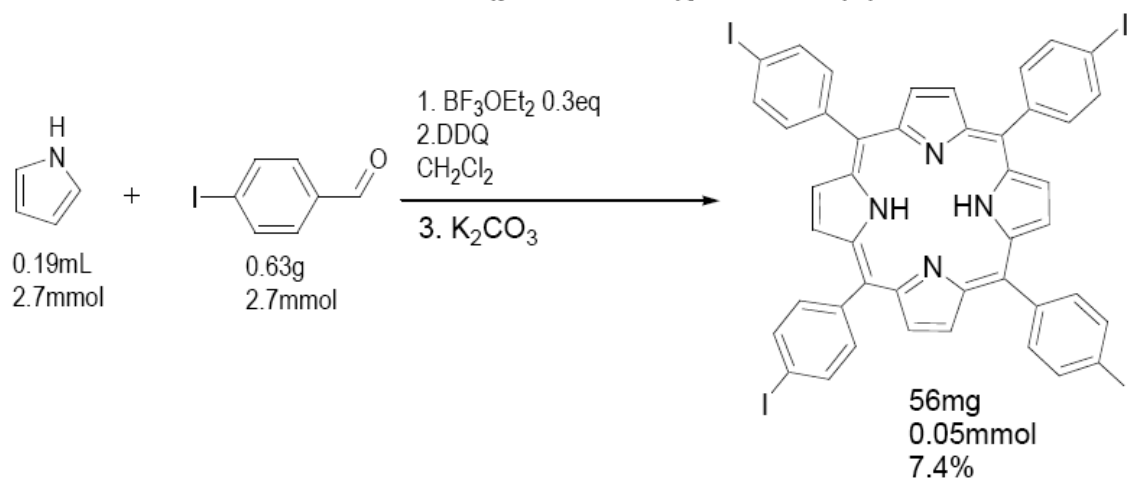
RMN <sup>1</sup>H, 300MHz, CDCl<sub>3</sub> δ(ppm); m, 1.09, 3H, CH-Si; s, 1.14, 18H, CH<sub>3</sub>; bs, 6.6, 1H, OH; dd 6.849, (J<sub>o</sub>= 8.7 Hz , J<sub>m</sub>= 2.1 Hz), 1H , CH (6); d 6.98, (J<sub>m</sub>=2.4 Hz), 1H, CH(8); d 7.43 (J=8.7 Hz), 1H, CH(5); d 7.53, (J<sub>o</sub>=8.7 Hz), 1H, CH(2'); d 7.65, (J<sub>o</sub>=8.4 Hz), 1H, CH(3'); s, 7.79, 1H, CH(4).

RMN <sup>13</sup>C, CDCl<sub>3</sub> δ(ppm); 11.67, CH (TIPS); 18.71, CH<sub>3</sub>(TIPS); 78.64, C5a; 92.31, ≡C-Si; 103.27, C(3'); 107.19, Ph-C≡; 113.38, C(2'); 113.79, C(ipso)-≡; 124.09, C(ipso)-CUM; 124.60, C3; 128.27, C3'; 129.38, C5; 132.11, C8a; 139.78, C4; 155.60, C-OH; 159.42, C=O.

EM IE m/z, M<sup>+</sup>.

IR KBr pastilla  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>), 3211.81, -OH st; 2943, 2864, CH st; 2154.62, C≡C st; 1682, C=O.

### Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis(p-iodofenil)porfirina (**3**).





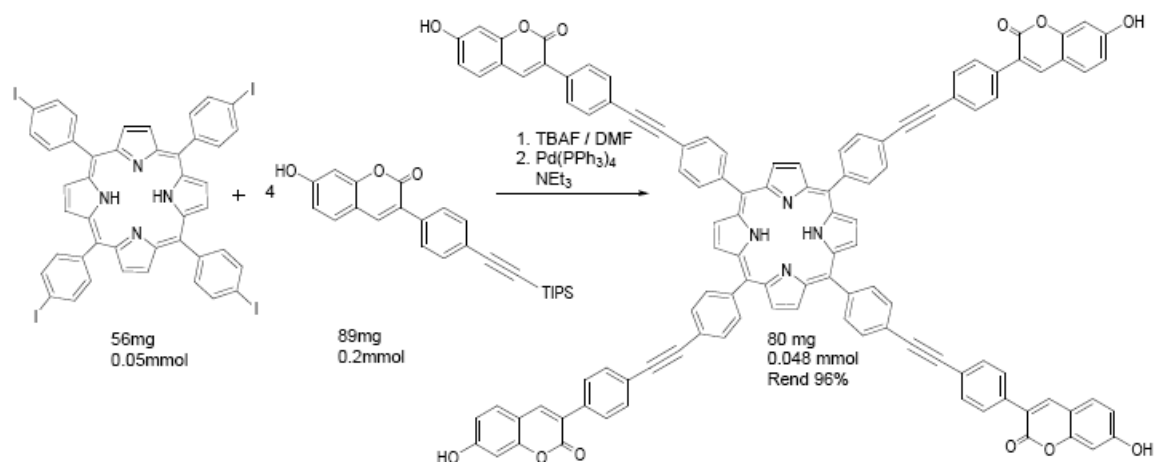
En un matraz bola de tres bocas seco con capacidad de 1 L, se adapta un condensador en posición de reflujo, también seco, el sistema se purga y se trabaja bajo atmósfera de argón; 2.7 mmol de pirrol destilado y 2.7 mmol de p-iodobenzaldehído se disolvieron en 650 mL de diclorometano seco, la disolución se agitó durante 30 min cubriéndola de la luz, posteriormente se añaden 0.3 equivalentes de eterato de trifluororboro, la reacción se agitó por 2 h, y se agregaron 0.7 equivalentes de DDQ, la reacción se agitó por una hora, posteriormente agregaron 0.1 mmol de carbonato de potasio. La mezcla de reacción se filtró y se concentró para purificarla por medio de cromatografía en columna utilizando sílica (240-400 mesh) como fase estacionaria y como fase móvil un gradiente de hexano y diclorometano de 1:0 a 1:1. Se obtuvieron 56 mg de **3**, cristales morados, rendimiento 7.4%. p.f. >300°C el producto fue caracterizado por espectroscopia Ultravioleta, infrarrojo, así RMN<sup>1</sup>H.

RMN <sup>1</sup>H, 300MHz CDCl<sub>3</sub> δ(ppm); bs -2.87, 2H, NH; d 7.93, (J=8.34 Hz), 8H, CH(2'6'); d 8.11, (J=8.31 Hz), 8H, CH(3',5'); s 8.84, 8H, CHpirrol.

IR KBr pastilla  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) 3423.61, NHst; 2918, CH st; 10058 C-I.

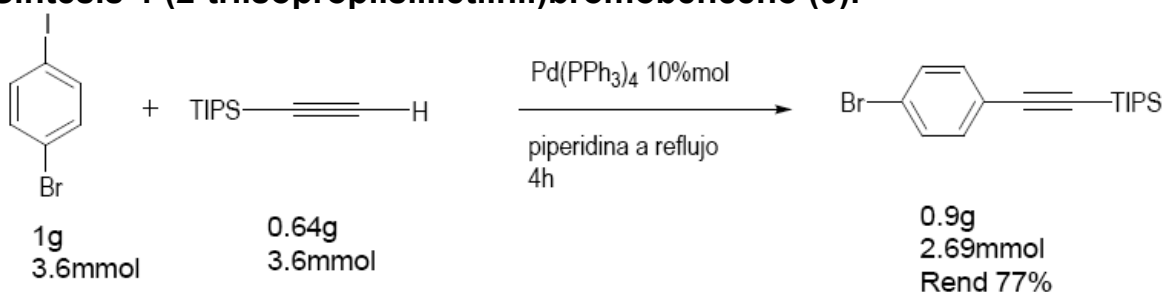
UV MeOH  $\lambda_{\max}$ (nm) 645, 590, 550, 515, 401, 301.

## Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis (7-hidroxi-3-(4-(2-feniletinil)fenilcumarinil)porfirina (8).



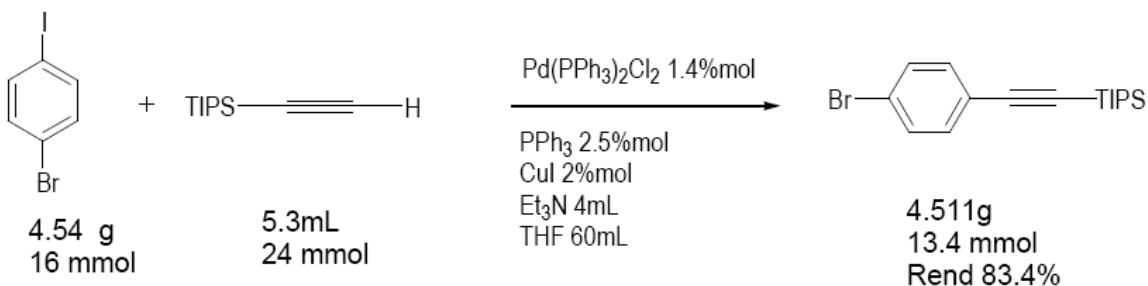
En un matraz bola de dos bocas, con capacidad de 100 mL, seco y bajo atmósfera de argón, se colocó un refrigerante en posición de reflujo, se disolvieron 0.2 mmol de 7-hidroxi-3-(4-(2-triisopropilsililetinil)fenil)cumarina en 5 mL DMF y 0.05 mmol de tetrakis-(p-iodofenil)porfirina, la mezcla se burbujeó con argón por 30 min, posteriormente se adicionó 0.22 mL de una disolución 1M de fluoruro de tertbutilamonio en THF, la reacción se agitó durante 30 min, inmediatamente después se agregó el catalizador en una proporción del 10% mol, y 0.2 mL de trietilamina. El sistema se llevó a reflujo, y se dejó reaccionar durante 8 horas. Se observó la formación de un precipitado el cual se filtró y se lavó con diclorometano para obtener 0.048 mmol de un polvo café, p.f. > 300 °C, con un rendimiento del 96%; el producto es poco soluble pero caracteriza en dimetilformamida-d<sub>6</sub> por RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, así como UV-vis. RMN <sup>1</sup>H, 300MHz CDCl<sub>3</sub> δ (ppm); bs, -2.862, 2H, NH; m, 7.45, 8H, CH (Ph); m, 7.526, 4H, CH<sub>4</sub>' ; m 7.672, 8H, CH(Ph); m 7.876, 8H, CH(Ph); 8.048, 8H, CH(Ph); 8.826, 8H, CH pirrol . UV λ<sub>max</sub>(nm) 651, 558, 522; 428; 367

### Síntesis 4-(2-triisopropilsililetilnil)bromobenceno (9).



En un matraz bola de dos bocas, con capacidad de 100 mL, seco y bajo atmósfera de argón, se colocó un refrigerante en posición de reflujo, se disolvieron 3.6 mmol de p-bromoiodobenceno y 10% mol de tetrakis(trifenil)fosfina paladio en 10 mL de piperidina, la disolución se desgasificó por medio de tres ciclos de congelación vacío, y el sistema se dejó bajo atmósfera de argón, posteriormente se calentó a 50°C y se adicionaron 3.6 mmol de triisopropilsililacetileno, y se dejó reaccionar durante 5 horas. Al terminar, la mezcla se lava con una disolución de bicarbonato de sodio saturada (3×150 mL) y se extrae con diclorometano (3×150 mL). El crudo se purifica por cromatografía en columna (240-400 mesh) como fase estacionaria y como fase móvil un gradiente de hexano y diclorometano 1:0 a 1:1 para obtener **9** con un rendimiento del 77%; el producto fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, así como espectrometría de masas e infrarojo.

### Síntesis 4-(2-triisopropilsililetilnil)bromobenceno (9b).<sup>1,2</sup>



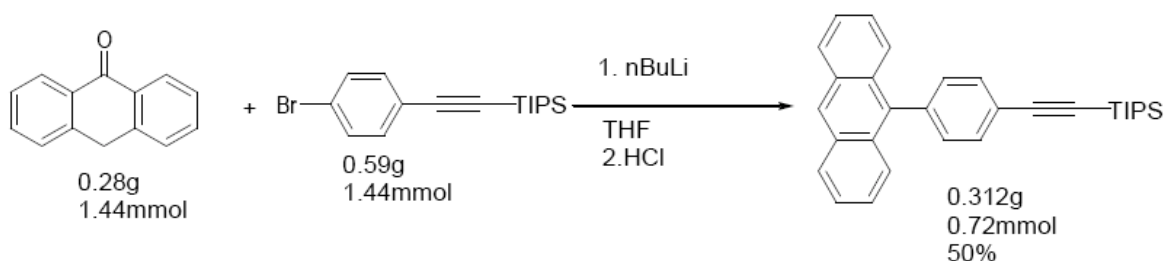
En un matraz bola de dos bocas, con capacidad de 100 mL, seco y bajo atmósfera de argón, se colocó un refrigerante en posición de reflujo, se disolvieron 16 mmol de p-bromoiodobenceno, 1.4 % mol de diclorobistrifenilfosfino paladio (II), 2.5 %mol de trifenilfosfina, 2 % mol de ioduro de cobre, y 4 mL de trietilamina en 60 mL de THF seco; la disolución se desgasificó por medio de tres ciclos de congelación vacío, y el sistema se dejó bajo atmósfera de argón, posteriormente se calentó a 50 °C y se adicionaron 24 mmol del triisopropilsililacetileno, y se dejó reaccionar durante 12 horas. Al terminar, la mezcla se lava con una disolución de bicarbonato de sodio saturada (3×150 mL) y se extrae con diclorometano (3×150 mL). El crudo se purifica por cromatografía en columna (240-400mesh) como fase estacionaria y como fase móvil un gradiente de hexano y diclorometano 1:0 a 1:1 para obtener BrPhTIPS con un rendimiento del 83%; el producto fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, así como espectrometría de masas e infrarrojo.

RMN <sup>1</sup>H, 200 MHz CDCl<sub>3</sub> δ (ppm), m 1.086, 3H, CH-Si; s, 1.12, 18H, CH<sub>3</sub>; dd 7.17 (J<sub>o</sub>=8.6 Hz) 2H CH(5',3'); dd 7.32, (J<sub>o</sub>=8.6 Hz), 2H, CH(2',6').

RMN <sup>13</sup>C, CDCl<sub>3</sub> δ (ppm), 11.13, CH (TIPS); 18.5, CH<sub>3</sub>(TIPS); 92.04, ≡C-Si; 94.75, Ph-C≡; 105.86, C4; 122.48, C1; 131.42, C3; 133.43, C2.

IR KBr pastilla  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>), 2943.61, CH st; 2157.56, C≡C; 676, C-Br.

### Síntesis de (2-(4-(antracén-9-il)fenil)etinil)triisopropilsilano (10).



En un matraz bola de 150 mL seco y bajo atmósfera de argón, se pesaron 1.44 mmol de **9** y se disolvieron en THF seco, la disolución se agitó a  $-75^{\circ}\text{C}$  y se adicionaron 4.5 mL de n-Butil litio 1.6 M en hexano y se agitó durante 30 minutos, posteriormente se adicionaron 1.44 mmol, la reacción se agitó hasta alcanzar temperatura ambiente. Se lavó con 150 mL HCl 0.5N, el residuo se disuelve en metanol caliente y se agrega a 10 mL de HCl 5N. La mezcla se extrae con diclorometano y el crudo se purificó por cromatografía en columna (240-400 mesh) como fase estacionaria y como fase móvil un gradiente de hexano y diclorometano 1:0 a 1:1 para obtener 0.72 mmol de un aceite amarillo en un 50%; el producto fue caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia ultravioleta e infrarrojo así como espectrometría de masas.

RMN  $^1\text{H}$ , 200 MHz  $\text{CDCl}_3$   $\delta$  (ppm) s 1.13, 18H,  $\text{CH}_3$ ; m 1.19, 5H, CH-Si; m 7.24-7.52, 4H, CH(c, d); m 7.455-7.518, CH(b, e), 4H; 8.29, 1H, CH(a).

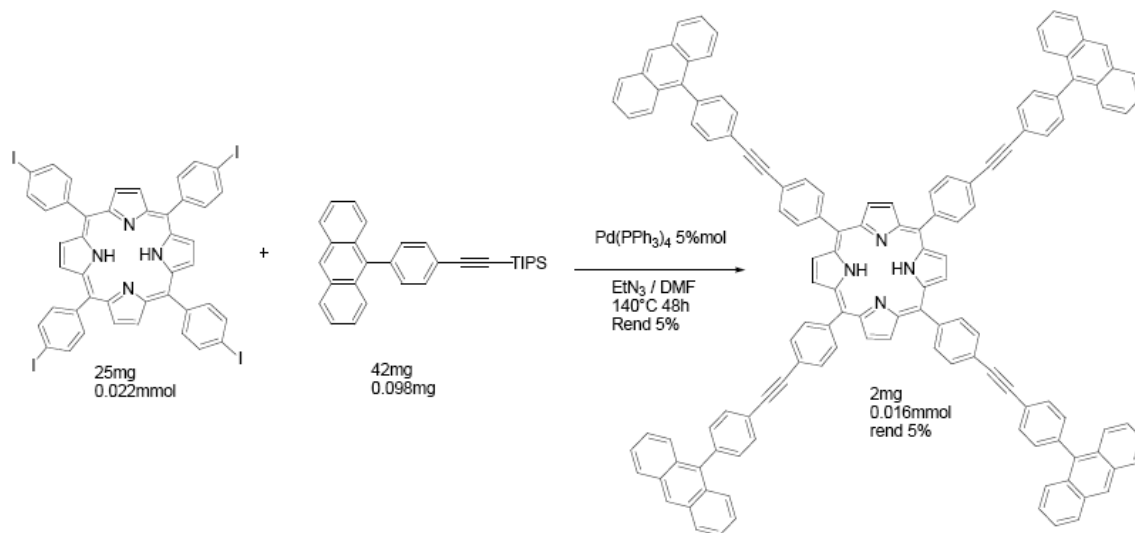
RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$   $\delta$  (ppm) 11.33, CH (TIPS); 18.7,  $\text{CH}_3$ (TIPS); 90.43,  $\equiv\text{C-Si}$ ; 107.12, Ph- $\text{C}\equiv$ ; 123.73,  $\text{C}4'$ ; 124.74,  $\text{C}3$ ; 125.11  $\text{CH}2'$ ; 125.22,  $\text{C}10$ ; 127.54,  $\text{C}9$ ; 127.84,  $\text{C}1'$ ; 128.16,  $\text{C}4$ ; 131.393  $\text{C}4\text{a}$ ; 132.03,  $\text{CH}3'$ .

IR KBr pastilla  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 2956.18, CH st; 2155.79,  $\text{C}\equiv\text{C}$ .

EM IE  $\text{M}^+$  434 (12%), 391 (10%), 289 (100%).

UV  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $\lambda_{\text{max}}$  (nm) 401, 380, 361.

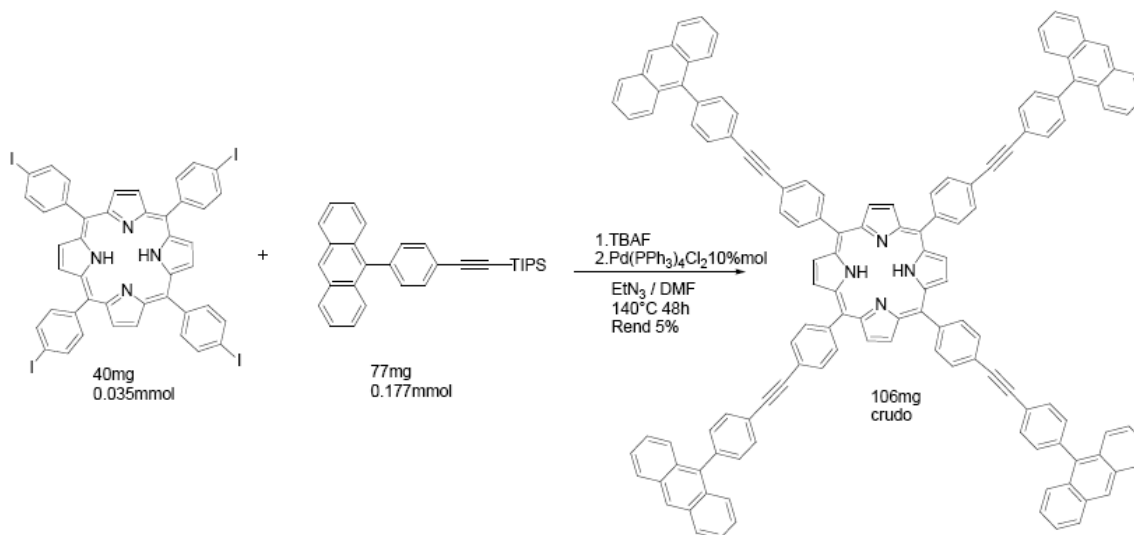
## Síntesis 5,10,15,20-Tetrakis (9-(4-(2-feniletinil)fenil)antril)porfirina (11).



En un matraz bola seco y evacuado, bajo atmósfera de argón, se pesó 0.089 mmol de APhTIPS, 0.0224 mmol de IPhPORF, y 5 % mol de tetrakistrifenilfosfino paladio y se disuelven en 5 mL de DMF seca, se adicionaron 1 mmol de fluoruro de tertbutilamonio, una disolución 1M en THF, la mezcla se agitó durante 30 min, posteriormente se adicionó 0.5 mL de trietilamina a la disolución y se llevó a reflujo por 48 horas. La reacción se disuelve en diclorometano y se lava con una disolución saturada de bicarbonato de sodio (3×150 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio, y el disolvente se evaporó. El crudo se purificó por cromatografía en columna empleando silica gel (malla 240-400) hexano:diclorometano 2:1. El producto fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H.

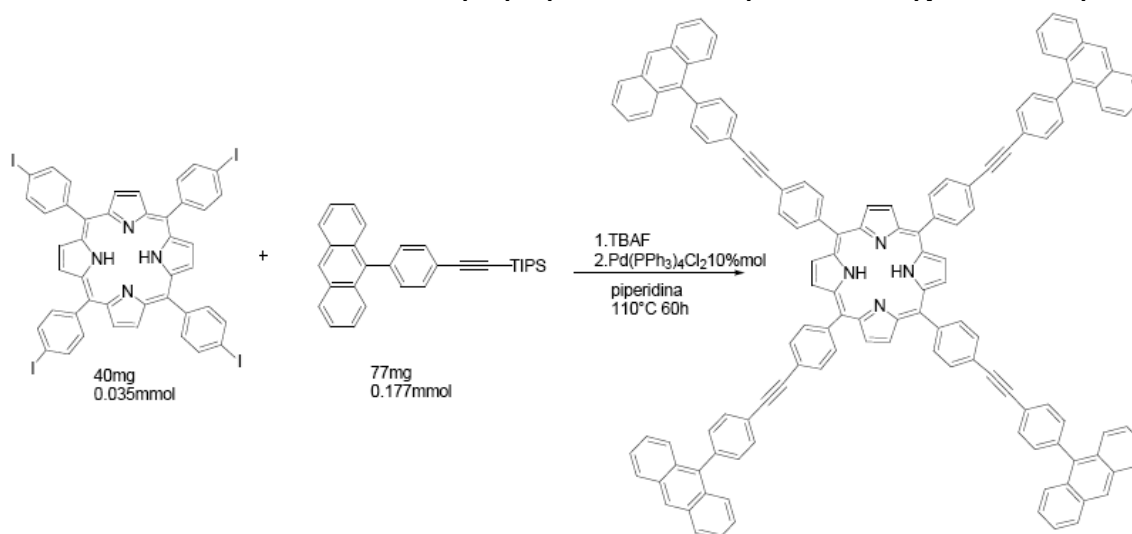
RMN <sup>1</sup>H, 300MHz CDCl<sub>3</sub> δ (ppm) bs -2.792, 2H, NH; m, 7.427-7.698 CH Ph, CHPh', CH antraceno; bs 8.5, 8H, CH(pirrol), bs 9, 4H H9 antraceno.

## Síntesis 5,10,15,20-Tetrakis (9-(4-(2-feniletilnil)fenil)antril)porfirina (11a).



En un matraz bola seco y evacuado, bajo atmósfera de argón, se pesaron 0.177mmol de APhTIPS, y 0.035 mmol de IPhPORF, 10 % mol de diclorobistrifenilfosfino paladio (II) y se disolvieron en 5 mL de DMF seca, se adicionaron 1 mmol de fluoruro de tertbutilamonio, una disolución 1 M en THF, la mezcla se agitó durante 30 min, posteriormente se adicionó 1 mL de trietilamina a la disolución y se llevó a reflujo por 48 horas. La reacción se disolvió en diclorometano y se lavó con una disolución saturada de bicarbonato de sodio (3×150 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio, y el disolvente se evaporó, el crudo se purificó por cromatografía en columna empleando sílica gel (malla 240-400) hexano:diclorometano 3:1. HPLC fase reversa silica C18/acetonitrilo. El producto fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H. RMN <sup>1</sup>H, 300MHz CDCl<sub>3</sub> δ (ppm) bs -2.792, 2H, NH; m, 7.427-7.698 CH Ph, CHPh', CH antraceno; bs 8.5, 8H, CH(pirrol), bs 9, 4H H9 antraceno.

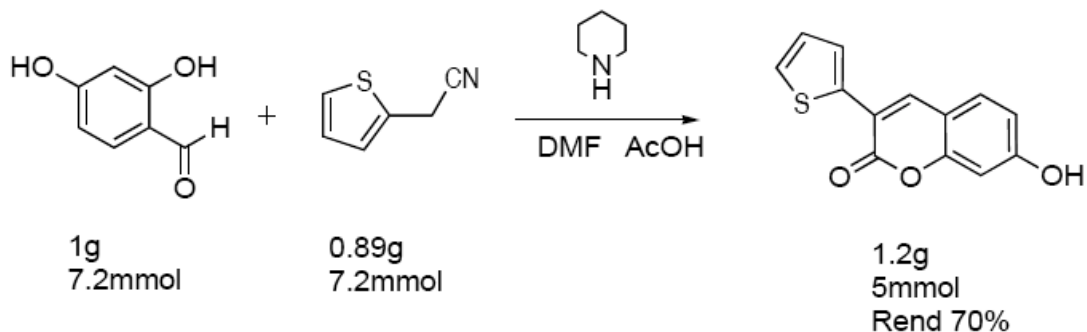
## Síntesis 5,10,15,20-Tetrakis (9-(4-(2-feniletilnil)fenil)antril)porfirina (11b).



En un matraz bola seco y evacuado, bajo atmósfera de argón, se pesó 0.11 mmol de APhTIPS, y 0.01 mmol de IPhPORF, 10% mol de diclorobistrifenilfosfino paladio (II) y se disolvieron en 5 mL de piperidina seca, se adicionaron 1 ml de fluoruro de tertbutilamonio, una disolución 1M en THF, la mezcla se agitó durante 30 min, posteriormente se llevó a reflujo por 60 horas. El producto de la reacción se disolvió en diclorometano y se lavó con una disolución de bicarbonato de sodio saturada. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio, y el disolvente se evaporó, el crudo se purificó por cromatografía en columna silica gel/hexano:diclorometano 1:3. HPLC fase reversa silica C18/acetonitrilo. El producto fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H. RMN <sup>1</sup>H, 300MHz CDCl<sub>3</sub> δ (ppm) bs -2.792, 2H, NH; m, 7.427-7.698 CH Ph, CHPh', CH antraceno; bs 8.5, 8H, CH(pirrol), bs 9, 4H H9 antraceno.



### Síntesis de 7-hidroxi-3-(tiofen-2-il)cumarina (12).



Se disolvió 7.2 mmol de 2,4-dihidroxibenzaldehído y 7.2 mmol de tiofenacetnitrilo en 15 mL de DMF seca en un matraz bola de 100 mL, se adicionaron lentamente 4 mL de ácido acético y 5 mL de piperidina y se llevó a refujo durante 2 horas, al enfriarse se vertió en 100 mL de metanol frío y se recrystalizó, finalmente el crudo se purifica por cromatografía en columna utilizando sílica (malla 240-400) como fase estacionaria y como fase móvil un gradiente de diclorometano en hexano. Se obtiene un rendimiento del 70%. El producto fue caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia de infrarrojo y ultravioleta visible así como espectrometría de másas.

RMN  $^1\text{H}$ , 200 MHz DMSO- $\text{d}_6$   $\delta$  (ppm); d 6.766 ( $J=2.4$  Hz), 1H, CH8; dd 6.84 ( $J_o=8.6$  Hz,  $J_m=2.4$ Hz), 1H, CH6; dd ( $J_{5'4'}=4.8$  Hz,  $J_{3'4'}=3.6$  Hz), 1H, CH4'; m 7.6, 1H, CH5'; d 7.61 ( $J_o=8.4$  Hz), 1H, CH5; dd 7.75 ( $J_{3'4'}=3.6$  Hz,  $J_{3'5'}=1.2$  Hz), 1H, CH3'; s 8.473, 1H, CH4; bs 10.671, 1H, OH.

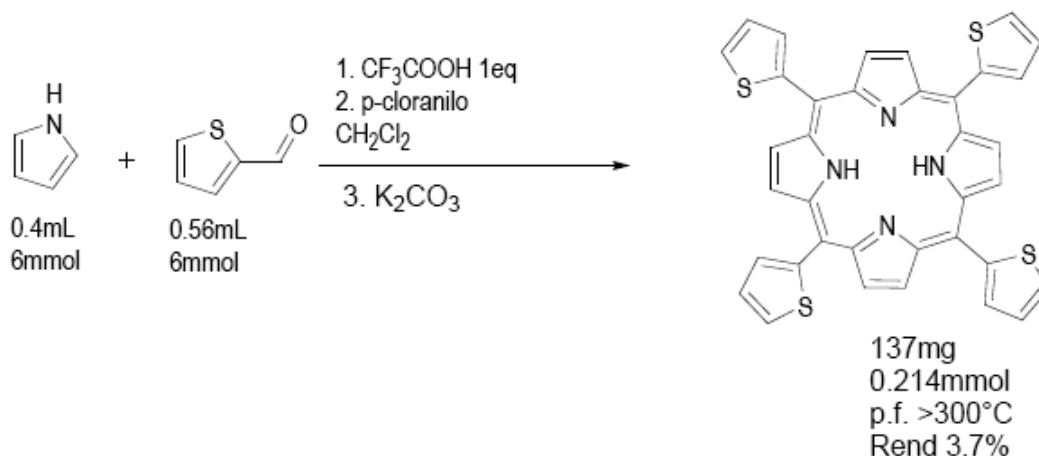
RMN  $^{13}\text{C}$ , DMSO- $\text{d}_6$   $\delta$  (ppm); 111.74, C4a; 113.82, C8; 116.17, C3; 125.39, C6; 127.24, C4'; 127.55, C3'; 129.87, C5; 135.95, C8a; 137.14, C4; 154.19, C7; 159.35, C2'; 160.63, C5'; 161.308, C=O.

EM IE m/z,  $\text{M}^+$  244 (100%) 216 (35%).

IR KBr pastilla  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3132.36, -OH st; 2935, 2855 CH st; 1452, 1700 C=O.

UV MeOH  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) 371

### Síntesis de 5,10,15,20-(tiofen-2-il)porfirina (13).



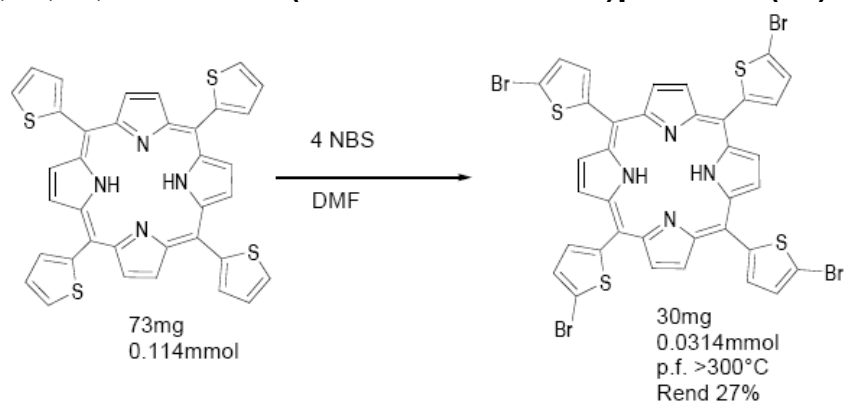
En un matraz bola de tres bocas seco con capacidad de 1 L, bajo atmósfera de argón se adaptó un condensador en posición de reflujo, también seco, el sistema se purgó y se colocaron; 6 mmol de pirrol destilado y 6 mmol de tiofencarboxaldehído se disolvieron en 650 mL de diclorometano seco, la disolución se agita durante 30 min cubriéndola de la luz, posteriormente se añadió un equivalente de ácido trifluoroacético, la reacción se agitó por 12 h, y se agregaron 0.7 equivalentes de p-cloranilo, la reacción se calentó a reflujo por una hora, posteriormente se enfrió y se agregaron 1.5 g de carbonato de potasio. La mezcla de reacción se filtró y se concentró para purificarla por medio de cromatografía en columna utilizando sílica como fase estacionaria y como fase móvil un gradiente de hexano y diclorometano. Se obtuvieron 137 mg de **13**, cristales morados, rendimiento 3.6 %. p.f. >300°C el producto fue caracterizado por espectroscopia ultravioleta, infrarrojo, así como espectrometría de másas.

EM FAB, M<sup>+</sup> 639.

IR KBr pastilla  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>), 3396.07, NHst, 3069, CH st.

UV CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  $\lambda_{\max}$  (nm) 721, 662, 597, 559, 523, 463, 426.

### Síntesis 5,10,15,20-Tetrakis(5-bromo-tiofen-2-il)porfirina (14).



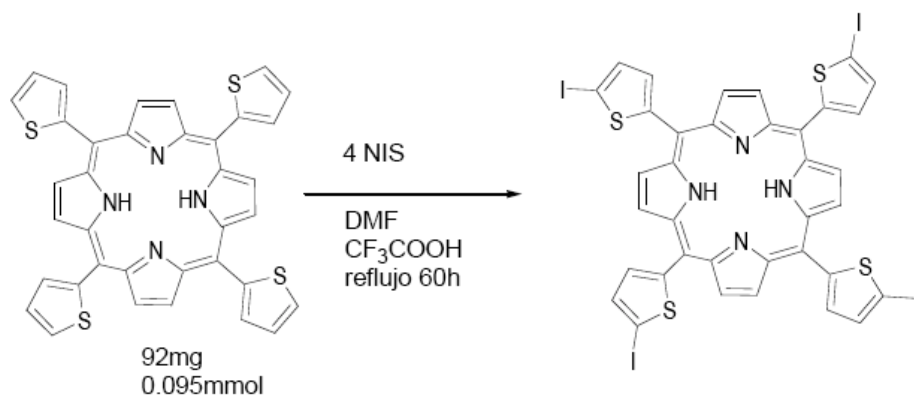
En un matraz bola de 100 mL seco y bajo atmósfera de argón se disolvieron 0.114 mmol de mesotertienilporfirina en 10 mL de DMF seca, la mezcla se protegió de la luz, y se agitó por 10 min posteriormente se adicionaron 4 equivalentes de N-bromosuccinimida disuelta en 10 mL de DMF, gota a gota, a -30 °C, la reacción se agitó por 6 h a temperatura ambiente. La mezcla se disolvió en 100 mL de diclorometano y se lavó con una disolución saturada de bicarbonato de sodio, se evaporó el disolvente para purificarla por medio de cromatografía en columna utilizando sílica como fase estacionaria y como fase móvil un gradiente de hexano y diclorometano. Se obtuvieron 137 mg de BrTTP, cristales morados, rendimiento 27 %. p.f. > 300 °C el producto fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, así como espectrometría de masas e infrarrojo.

EM FAB, M<sup>+</sup> 955, 954.

IR KBr pastilla  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>), 3402.91, NH st; 3100, CH st; 792.48, C-Br.

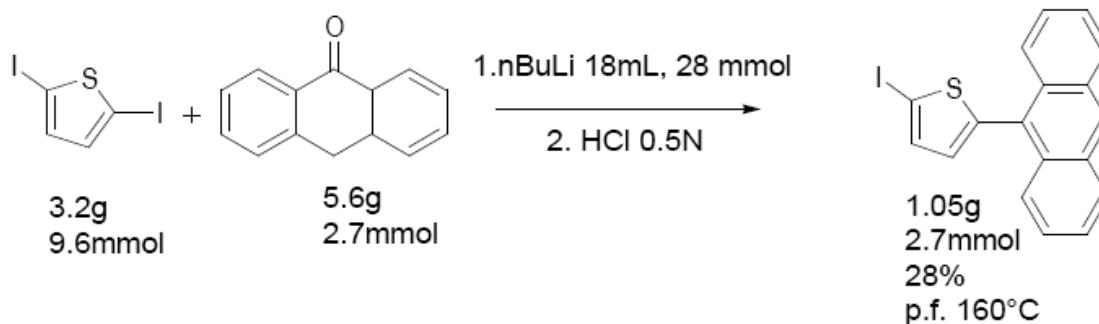
UV CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  $\lambda_{\max}$  (nm) 729, 598, 563, 524, 469, 429

### Síntesis 5,10,15,20-Tetrakis(5-iodo-tiofen-2-il)porfirina (15)<sup>3</sup>



En un matraz bola de 100 mL seco y bajo atmósfera de argón se disolvieron 0.095 mmol de mesotertienilporfirina en 10 mL de DMF seca, la mezcla se protegió de la luz, y se agitó por 10 min posteriormente se adicionaron 4 equivalentes de N-iodosuccinimida disuelta en 10 mL de DMF, gota a gota, a -30 °C, y 13 equivalentes de ácido trifluoroacético, la reacción se agitó por 60 h a temperatura ambiente. La mezcla se disolvió en 100 mL de diclorometano y se lavó con una disolución saturada de bicarbonato de sodio, se evaporó el disolvente para purificarla por medio de cromatografía en columna utilizando sílica como fase estacionaria y como fase móvil un gradiente de hexano y diclorometano. El producto cristalino se utilizó en las reacciones subsecuentes sin un análisis subsecuente.

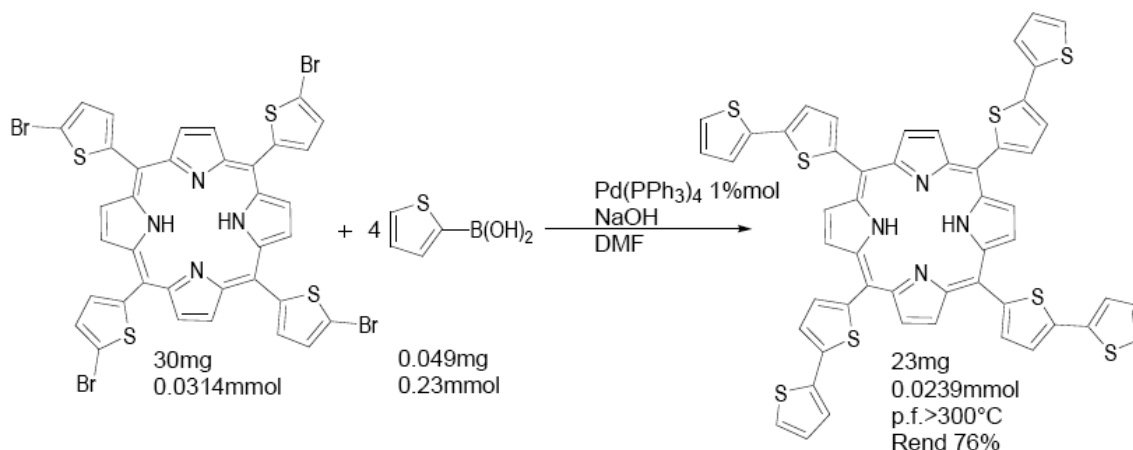
### Síntesis de 9-(5-iodo-tiofen-2-il)antraceno (10b).<sup>4</sup>



En un matraz bola de 250 mL, seco y bajo atmósfera de argón se disolvieron 9.6 mmol de 2,5-diiodotiofeno en 120 mL de THF seco, y se agitó por 30 min. a -78 °C, posteriormente se adicionaron 18 mL de una disolución 2.5 M de Butil litio en hexanos, esta mezcla se agitó durante una hora más y posteriormente se adicionó gota a gota una disolución de 2.7 mmol de antrona en 100 mL de THF seco. La mezcla se agitó hasta obtener temperatura ambiente durante 16 horas; posteriormente se vertió en HCl 0.5 M y se agitó por una hora, la mezcla se extrajo con diclorometano, las fases orgánicas se secaron sobre sulfato de sodio y se evaporó a presión reducida, el residuo se disolvió en 10 mL de metanol y se vierte en 10 mL de HCl 5M, se agitó por una hora más, la mezcla se extrajo con diclorometano, las fases orgánicas se secan sobre sulfato de sodio y se evaporan a presión reducida, el crudo es purificado por cromatografía en columna de silica gel , utilizando hexano como eluyente, rendimiento 28%.

RMN <sup>1</sup>H, 200MHz CDCl<sub>3</sub> δ (ppm) 6.85, 1H, d, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub>=3.4 Hz, H3 tiofeno; 7.43, 1H, d, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub>=3.2 Hz, H3 tiofeno; 7.47, 4H , m, H 2,3,6,7; 7.88 2H, m, H1,8; 8.04, 2H, m, H 4,5; 8.52, 1H, bs, H10.

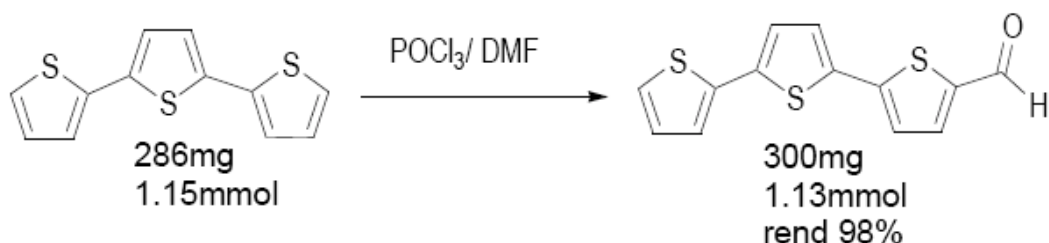
### Síntesis 5,10,15,20-Tetrakis(2,2'-bitiofen-5'-il)porfirina (16).



En un matraz bola de 100 mL se mezclaron 0.23 mmol del ácido tiofenboránico y 0.0314mmol de la porfirina bromada en 20 mL de DMF seca, posteriormente se adicionaron 2 mL de una disolución acuosa 1M de NaOH. La reacción se agitó a reflujo por 17 horas. La mezcla de reacción se disolvió en diclorometano y se lavó con una disolución de bicarbonato de sodio saturada (2 ×100 mL) y agua (2×100 mL). El disolvente se evaporó, para purificarla por medio de cromatografía en columna utilizando sílica como fase estacionaria y como fase móvil un gradiente de hexano y diclorometano. Se obtuvieron 23mg de T2PORF, como cristales morados, rendimiento 76%. p.f. >300°C el producto fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, así como espectrometría de masas e infrarrojo RMN <sup>1</sup>H, 300MHz CDCl<sub>3</sub> δ (ppm); ds -2.614, 2H, NH; m 7.337-7.593, CH (tiofeno''), 12H; m 7.936-7.799, CH (tiofeno'), m 9.194-9.037, CH (pirrol), 8H.

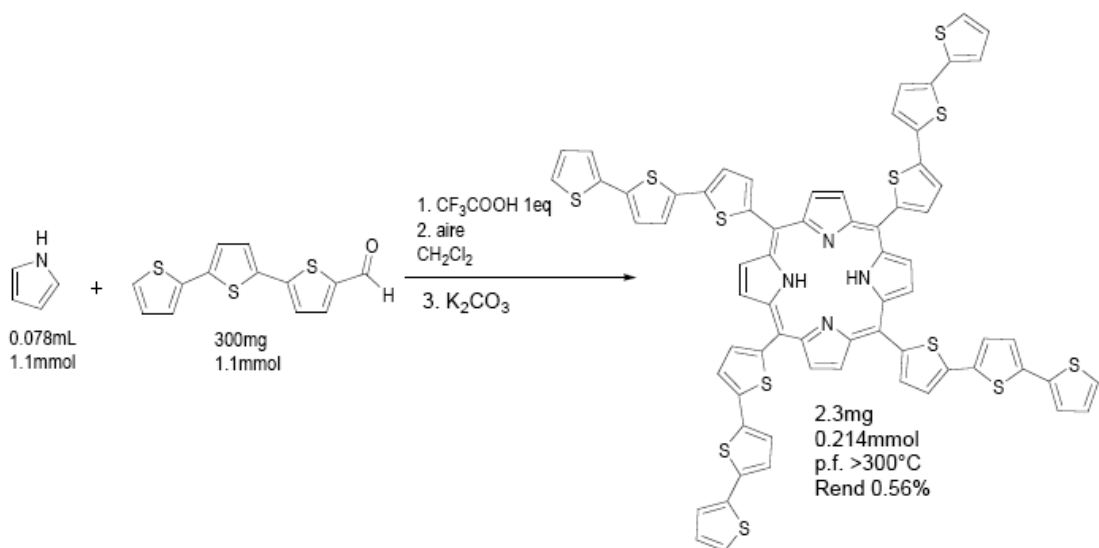
EM FAB<sup>+</sup> 885 (-T)

### Síntesis 2,2':5',2''-tertiofen-5-carboxaldehído (17).



En un matraz bola de 100 mL se disolvieron 1.15 mmol de  $\alpha$ -tertiofeno en 10 mL de diclorometano, a ésta mezcla se agregaron 0.3 mL del reactivo preparado a partir de 4.4 mmol de DMF y 4 mmol de POCl<sub>3</sub>. La reacción se agitó a temperatura ambiente por 5 horas, se observó la formación de un precipitado naranja, el sólido se filtró y se disolvió en 50 mL de HCl 0.5 N, se agitó hasta que se tornó amarillo, se filtró, el filtrado se extrajo con diclorometano y el crudo se purificó por medio de cromatografía en columna utilizando sílica como fase estacionaria y como fase móvil un gradiente de hexano y diclorometano. Se obtuvieron 23 mg de **17**, cristales amarillos con un punto de fusión de 135-137°C, (ref 135-136°C), rendimiento 98%.

### Síntesis 5,10,15,20-tetrakis-(2,2':5',2''-tertiofen-5-il)porfirina (18).



En un matraz bola de tres bocas seco con capacidad de 250 mL, el sistema se purga y se trabaja bajo atmósfera de argón; se disolvieron 1.1 mmol de pirrol destilado y 1.1 mmol de  $\alpha$ -tertiofencarboxaldehído en 50 mL de diclorometano seco, la disolución se agita durante 30 min cubriéndola de la luz, posteriormente se añadió un equivalente de ácido trifluoroacético, la reacción se agitó por 12 horas, y posteriormente se dejó en contacto con la atmósfera durante 8 horas, y finalmente se agregan 1.5 g de carbonato de potasio. La mezcla de reacción se filtró y se concentró para purificarla por medio de cromatografía en columna utilizando sílica como fase estacionaria y como fase móvil un gradiente de hexano y diclorometano. Se obtuvieron 2 mg de **18**, cristales morados, rendimiento 0.56 %. p.f.  $>300$  °C el producto fue caracterizado por espectroscopia ultravioleta y fluorescencia. Emisión (nm),  $\lambda_{exc}$  420,  $\lambda_{em}$  662, 514;  $\lambda_{exc}$  340,  $\lambda_{em}$  662, 450. Excitación (nm),  $\lambda_{det}$  665,  $\lambda_{max}$  420,  $\lambda_{det}$  450,  $\lambda_{max}$  370 nm.

UV-vis MeOH  $\lambda$  (nm) 423 nm.



**La interacción Porfirina – Fullerenos y el papel de la interacción  $\pi/\pi$  en su estabilización: Estudio de la interacción supramolecular entre 5,10,15,20-Tetrakis(4-(2-isopropilsililetinil)fenil)porfirina y fullerenos  $C_{60}$  y  $C_{70}$ .**

## **Resumen**

Este trabajo estudia los contactos entre porfirinas y fulerenos en el estado sólido. Las supramoléculas se forman gracias a interacciones tipo van der Waals de la superficie  $\pi$  curva del fullereno y la superficie  $\pi$  de la porfirina y cuya formación se establece en este trabajo empleando la difracción de rayos X de los cristales de los agregados con distintas estequiometrías. El fenómeno parece ser general para los sistemas formados por porfirinas y fulerenos y puede observarse en el estado sólido y en disolución. Las pruebas de esta interacción en disolución se obtuvieron a partir del estudio del desplazamiento de las señales de resonancia nuclear magnética de protón. Los cálculos que se han reportado en distintos sistemas <sup>25</sup> muestran que las fuerzas de dispersión son el componente principal de estas interacciones. El fullereno  $C_{70}$  puede considerarse en forma simplificada como dos semiesferas de  $C_{60}$  con un cinturón con estructura tipo grafito en el ecuador, el cual permite una superficie de contacto mayor en una orientación horizontal en relación al plano de la porfirina. La inspección de las estructuras revela una solvatación favorable de los fulerenos por medio de los grupos alifáticos del triisopropilsilano que pertenece a la porfirina, así como una molécula de cloroformo en el caso de fullereno, que presenta desorden, lo que es consistente con su solubilidad relativa en este tipo de disolventes.

La superficie curva del fullereno denominada  $\pi$  ha dado lugar a un nuevo tipo de elemento de reconocimiento molecular sin la necesidad de obtener un par cóncavo complementario. Esto puede ser explotado en ingeniería de cristales y en la construcción de ensamblados supramoleculares. Es importante recalcar que la asociación se da en disolución y que es

posible aumentar la fuerza de atracción al trabajar con disolventes más polares, y manipulando la sustitución de la porfirina, de modo que debe de ser fácil obtener ensamblajes moleculares con aplicaciones fotovoltaicas.

## ***Introducción***

Las propiedades fotofísicas de las porfirinas pueden ser modificadas por los cambios en el estado de agregación. La formación de agregados conlleva a cambios en el espectro de absorción de las porfirinas.

Además de su estructura, las propiedades fotofísicas dependen de la naturaleza de los cromóforos y de su ambiente. El plano rígido de la porfirina es adecuado para unir diversas estructuras auxiliares, como motivos para formar puentes de hidrógeno, ligantes, metales, etc. en diferentes geometrías para la síntesis de sistemas supramoleculares. El núcleo porfirínico es estable en un amplio intervalo de temperaturas y pH. Los potenciales de oxidación y reducción pueden modularse al introducir en el núcleo porfirínico distintos grupos y metales. La coordinación axial del metal provee otra posibilidad para la formación de ensamblados. En general las porfirinas tienen absorciones muy intensas alrededor de 400-430 nm con absortividades,  $\epsilon$ , en el orden de  $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y varias bandas Q entre 500 nm y 600 nm con valores  $\epsilon$  que oscilan entre 10 y 20 veces menores. Los espectros de absorción dependen de la sustitución del macrociclo, y de la coordinación del metal; y se explican por medio del modelo de cuatro orbitales de Gouterman.<sup>6</sup>

## Interacciones supramoleculares

Para algunas aplicaciones, como la recolección de radiación solar,<sup>7</sup> son necesarios varios cromóforos para coleccionar el espectro completo, y para maximizar la densidad óptica<sup>8</sup> como se discutió en el capítulo anterior. Es por eso que la obtención de sistemas multicromofóricos es importante para asegurar el uso eficiente de la energía solar. Las construcciones con distintos cromóforos pueden diseñarse en base a distintos enfoques. Para asegurar la transferencia de energía o carga, la distribución debe de ser tal que los compuestos con la mayor diferencia energética HOMO-LUMO puedan llevar a cabo la transferencia hacia aquellas con una menor diferencia HOMO-LUMO. Los sistemas supramoleculares permiten obtener materiales que cumplen con estos requerimientos. Otra técnica consiste en mantener los cromóforos separados espacialmente en patrones determinados para permitir la transferencia, impidiendo la transferencia a otros cromóforos vecinos distintos a los aceptores. Esto se puede lograr al adsorber los cromóforos en diferentes nanopartículas. Los sistemas fotosintéticos se construyen en base a la primera aproximación, donde las propiedades fotofísicas de la antena son controladas por el ordenamiento espacial de los cromóforos auto ensamblados en un soporte proteínico.

Estos procesos son un área importante de la investigación debido a las aplicaciones potenciales en el diseño y la construcción de nuevas arquitecturas moleculares por medio del autoensamblaje.

Un nuevo campo de estudio es la autoorganización y homocoordinación de una sola porfirina en el estado sólido, invocando como modelo de racionalización las interacciones intermoleculares no específicas.<sup>9-13,133</sup> Los estudios recientes han incorporado al ciclo porfirínico diferentes sustituyentes para poder controlar las interacciones específicas y

dirigir la organización, con esto obtener redes prediseñadas con mayor grado de orden y redes cristalinas definidas.<sup>14,15</sup>

Los sistemas autoensamblados pueden construirse con diferentes topologías utilizando distintas interacciones intermoleculares como base del diseño, de modo que, para el caso que nos ocupa, el conocimiento de las interacciones en las que participa abre nuevos horizontes en el diseño de cristales de porfirinas. Sin embargo es necesario mejorar el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas de los sistemas, fundamentalmente el valor de la energía asociada en cada interacción involucrada.<sup>134,135</sup> Las técnicas supramoleculares han tenido un gran desarrollo aunque, hasta ahora, su capacidad predictiva es tan pobre que no es posible hacer predicciones exitosas. En su desarrollo las porfirinas han mostrado ser muy útiles como bloques de construcción, pues permiten abordar interacciones como la existente entre un metal y una red  $\pi$  conjugada o interacciones de tipo  $\pi - \pi$ .<sup>16-18</sup>

### **Arreglos supramoleculares porfirina fullereno**

Este tipo de interacciones supramoleculares han sido muy estudiadas debido a que los materiales hechos con cromóforos porfirínicos y fullerenos presentan propiedades interesantes para el campo de la física fotovoltaica ya que tienen estos complejos presentan estados de separación de carga estables.<sup>23,136</sup> La naturaleza del enlace entre los cromóforos determina la comunicación entre éstos y por lo tanto sus propiedades fotofísicas. Son de gran importancia los sistemas separados o unidos por puentes en forma covalente. En los materiales supramoleculares porfirina-fullereno, los componentes se ensamblan espontáneamente por medio de interacciones intermoleculares.<sup>27,137</sup> Existen interacciones

tipo  $\pi$ - $\pi$  y fuerzas de van der Waals en general, en donde el término Coulombico es de menor peso, y se pueden estudiar en cocristales.

## **Fuerzas de dispersión**

Las fuerzas de dispersión, son fuerzas intermoleculares débiles que surgen de fuerzas interactivas entre multipolos temporales en moléculas sin momento multipolo permanente.

Las fuerzas de dispersión pueden ser exhibidas por moléculas no polares debido a que la densidad electrónica se mueve alrededor de la molécula de una manera probabilística.

Existe una elevada probabilidad de que la densidad electrónica no esté distribuida en forma homogénea en una molécula no polar. Cuando los electrones están desigualmente distribuidos, existe un multipolo temporal. Este multipolo interactuará con otros multipolos cercanos e inducirá a las moléculas. Desde luego esta interacción es sólo una más al de las interacciones que en su conjunto definen todas las propiedades del sistema.

La densidad electrónica en una molécula puede ser redistribuida por la proximidad de otro multipolo, debido a que es posible que se produzca un multipolo inducido por una molécula polar cercana, o incluso por un multipolo inducido en otra molécula apolar.

Son más débiles que otras fuerzas intermoleculares tales como las interacciones iónicas, el enlace de hidrógeno, o las interacciones permanentes dipolo-dipolo, en donde el término coulombico es dominante.

Las fuerzas de dispersión se hacen más fuertes a la vez que el átomo o molécula en cuestión es de mayor tamaño. Esto es debido a la polarizabilidad incrementada de moléculas con nubes electrónicas más grandes y dispersables.

Los fulerenos y las porfirinas son sistemas que se atraen espontáneamente por medio de interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre la superficie convexa del fulereno y el plano del macrociclo porfirínico. Existen interacciones electrostáticas entre el centro electropositivo de la porfirina y los fulerenos.<sup>24,25</sup> La combinación de estas fuerzas atractivas acorta la distancia entre el fulereno y el centro de la porfirina comparada con la distancia esperada de la suma de sus radios de van der Waals e incluso de la distancia esperada de la sola interacción tipo  $\pi$ - $\pi$ . Estos patrones supramoleculares son utilizados en el diseño de una gran variedad de supramoléculas fulereno porfirina.<sup>24,138</sup> Los fulerenos son aceptores de electrones muy eficientes y pueden funcionar como aceptores de carga, poseen una forma esférica, son polarizables y no presentan un momento dipolar permanente.<sup>23,27</sup> Todo esto genera que al aceptar un electrón, el fulereno presente energías de reorganización molecular y del disolvente menores que cualquier otro aceptor.<sup>23</sup> Dependiendo de los sustituyentes en la periferia del plano porfirínico y del modo de ensamblaje, es posible obtener desde nano hasta microestructuras y variando las condiciones en que estos materiales se autoensamblan, es posible obtener distintas arquitecturas a partir de los mismos cromóforos iniciales, por ejemplo variando la relación entre ellos.<sup>139</sup> Dos consideraciones importantes en la construcción de estos materiales son el tamaño de los cromóforos y la separación entre ellos, por ejemplo, la distancia promedio entre la porfirina y el C<sub>60</sub> es de alrededor de 0.27 nm<sup>24</sup> por lo que debe de existir un mínimo de 1.27 nm entre porfirinas para que el fulereno pueda interactuar adecuadamente. Se ha reportado que distancias menores o mayores respecto a 1.27 nm, disminuyen el valor de la constante de formación del complejo, porque las contribuciones repulsivas comienzan a ser dominantes.

Un ejemplo de estos hechos es el que las mezclas de  $C_{60}$  con tetrafenilporfirinas y aquellas con cadenas alquílicas en superficies de ITO (óxido de indio y titanio) no forman películas y los dos cromóforos terminan separándose pues las interacciones no son suficientes para mantener la organización.

## Cocristales

Es posible obtener cocristales de porfirina con fulereno debido a la naturaleza atractiva de su interacción. Se han reportado algunos ejemplos con diferentes relaciones moleculares entre porfirina y fulereno. Estos cocristales presentan distintos arreglos y formas, como cintas, planos y otras arquitecturas en tres dimensiones que están principalmente determinadas por el tamaño de los cromóforos y los sustituyentes de la porfirina. Las propiedades fotofísicas de estos materiales dependen de las interacciones electrónicas entre los cromóforos las cuales se derivan de la arquitectura adoptada en el estado sólido. La separación entre los planos porfirínicos es normalmente mayor a 0.32 nm y la distancia entre el plano de una porfirina y un sistema de un areno se encuentra entre valores desde 0.3 nm hasta 0.35 nm. La distancia del plano de una porfirina y el átomo de carbono más cercano de una molécula de fulereno  $C_{60}$  puede ser de hasta 0.27 nm.<sup>24,26</sup> Ésta pequeña separación se puede atribuir a una interacción atractiva adicional a la interacción  $\pi$ - $\pi$ , una interacción electrostática entre la densidad electrónica de una fusión 6:6 de los anillos del fulereno y el centro electropositivo de la porfirina. Es posible incrementar las energías de interacción utilizando anillos perfluorados en el núcleo porfirínico.<sup>138</sup> En estos cocristales las interacciones  $C-F\cdots C_{60}$ ,  $C-F\cdots H$  y  $C-F\cdots \pi$  generan estructuras donde los fulerenos quedan encapsulados entre las porfirinas.



El autoensamblaje de las porfirinas y los fulerenos puede regularse por medio de interacciones con centros metálicos coordinados al núcleo porfirínico, o por medio de interacciones iónicas.

Los cocristales con fulereno han mostrado que la elección del disolvente, así como la temperatura, la relación estequiométrica de los componentes y la temperatura junto con la rapidez de evaporación afectan el crecimiento del cocrystal y es posible obtener estructuras cristalinas distintas al cambiar estas variables. Lo que no ha sido posible es generar un modelo de interacción en base a todos estos ejemplos, un modelo general es la interacción tipo  $\pi$   $\pi$ . Este tipo de información es necesaria para el diseño de nuevos agregados supramoleculares.

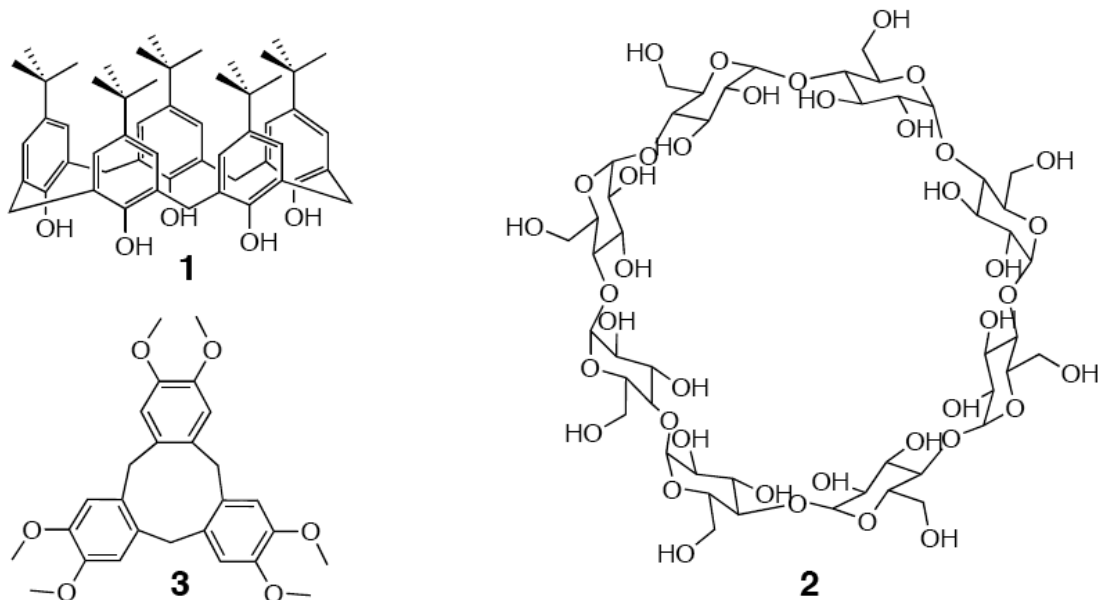
Debido a que las porfirinas y los fulerenos son capaces de generar estados de separación de carga con tiempos de vida media bastante largos, forman sistemas de gran importancia para componentes de dispositivos fotoactivos en el campo de la electrónica. Una de las ventajas más importantes en el uso de agregados supramoleculares, es la eliminación de la etapa de purificación. Existe una carencia de estudios fotofísicos en solución o en estado sólido de los agregados supramoleculares. Se ha encontrado en reportes anteriores que la presencia de más de una interacción no covalente puede fortalecer el agregado y prevenir su desagregación.<sup>140,141</sup> También se han reportado agregados de porfirinas,<sup>142</sup> C<sub>70</sub>,<sup>143</sup> y C<sub>60</sub><sup>144</sup> en vesículas y bicapas lipídicas en las que se ha logrado la separación de carga fotoinducida, generando corrientes observables. La capacidad de las porfirinas y fulerenos para autoensamblarse en bicapas lipídicas permite la organización de moléculas donadoras yceptoras, generando así la posibilidad de construir materiales fotoactivos que utilizan la luz para generar corrientes. Uno de los principios de estos diseños es la orientación relativa

de las moléculas en el agregado supramolecular, donde la organización jerárquica puede llevar a agregados mucho más complejos.

Las porfirinas son estructuras planas y tienden a formar agregados donde los planos moleculares se apilan. Estas interacciones tienen una energía de interacción de hasta 5 kcal/mol por cada superficie o cara de la molécula.<sup>145</sup> Las interacciones pueden ser cara a cara (agregados H) o borde a borde (agregados J), cada uno presenta su absorción y emisión característica.

### **Interacción porfirina–fulereno**

La forma esférica de los fullerenos, aunada a sus propiedades físicas características los hacen candidatos perfectos para la construcción de nuevos y más extensos agregados supramoleculares. Los químicos sintéticos han trabajado durante décadas en la construcción de moléculas y arreglos moleculares con las estructuras planas de los hidrocarburos poliaromáticos. La superficie curva de los fullerenos presenta un desafío en la construcción de agregados mayores. Se ha intentado obtener superficies cóncavas que envuelvan al fullereno por medio de la construcción de moléculas con estructuras planas, por ejemplo se ha encontrado que moléculas como los calixarenos<sup>146</sup>, las ciclodextrinas<sup>147</sup> y los ciclotriveratrilenos<sup>148</sup> muestran una interacción débil con fullerenos C<sub>60</sub> y otros (Figura 1). También se sabe que los fullerenos cocrystalizan con moléculas orgánicas<sup>149</sup>, organometálicas<sup>150,151</sup> y con especies inorgánicas<sup>152</sup>.



**Figura 1.** Ejemplos de estructuras de **A** Calixarenos, **B** Ciclodextrinas, **C** Ciclotriveratrilenos.

Se han sintetizado estructuras covalentemente unidas que incluyen las funcionalidades fulereno y porfirina,<sup>153-162</sup> pero en el trabajo que se presenta, motivo de esta tesis, no exhiben ningún enlace covalente entre los cromóforos.<sup>163</sup>

En una estructura cristalina de una tetrafenilporfirina unida covalentemente a fulereno C<sub>60</sub> se hizo la primera observación de un contacto cercano entre las estructuras de la porfirina y el fulereno, sugiriendo con esto un tipo de interacción atractiva entre el C<sub>60</sub> y la porfirina.<sup>164, 165</sup>

Este trabajo de tesis se reporta la interacción entre fulerenos C<sub>60</sub> y C<sub>70</sub> con la porfirina base libre mesotetrakis(4-(1-triisopropilsililetilen)fenil)porfirina, formando cocristales que presentan distancias de interacción sorprendentemente cortas a pesar de la disparidad geométrica de los componentes.

## **Objetivo**

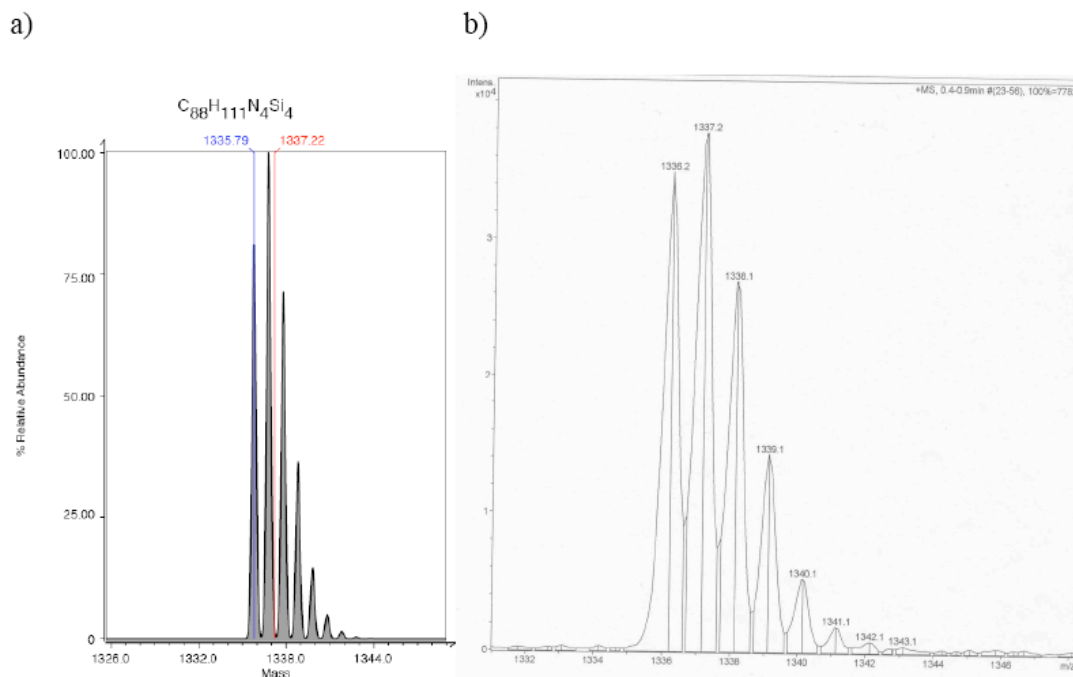
Obtener los complejos de interacción entre la porfirina **1** y los fulerenos C<sub>60</sub> y C<sub>70</sub> con diferentes razones estequiométricas y determinar su estructura y geometría de interacción por medio de un análisis estructural por difracción de rayos X.

## **Resultados y análisis de resultados**

### **Obtención de cocristales y difracción de rayos X**

La porfirina se construye a partir de la condensación del aldehído p-(triiisopropilsililacetilen)formaldehído y pirrol en diclorometano. Este aldehído se obtiene a su vez por medio de la reacción de acoplamiento entre el p-bromobenzaldehído y el triisopropilsililacetileno en buenos rendimientos (**1**). Una vez purificada, la porfirina se caracterizó por medio de las técnicas de espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear, espectroscopia de infrarrojo y ultravioleta. En general la caracterización es bastante directa, sólo en el caso de la espectrometría de masas es necesario utilizar como método de ionización uno menos energético que la ionización por impacto electrónico. En este caso se utiliza la técnica de electrospray. Con este método es posible obtener el ion molecular M<sup>+1</sup>, el cual se detecta con el patrón isotópico esperado, corroborado con el cálculo del patrón esperado en base a la fórmula mínima del compuesto utilizando iMass<sup>166</sup>

Figura 2.

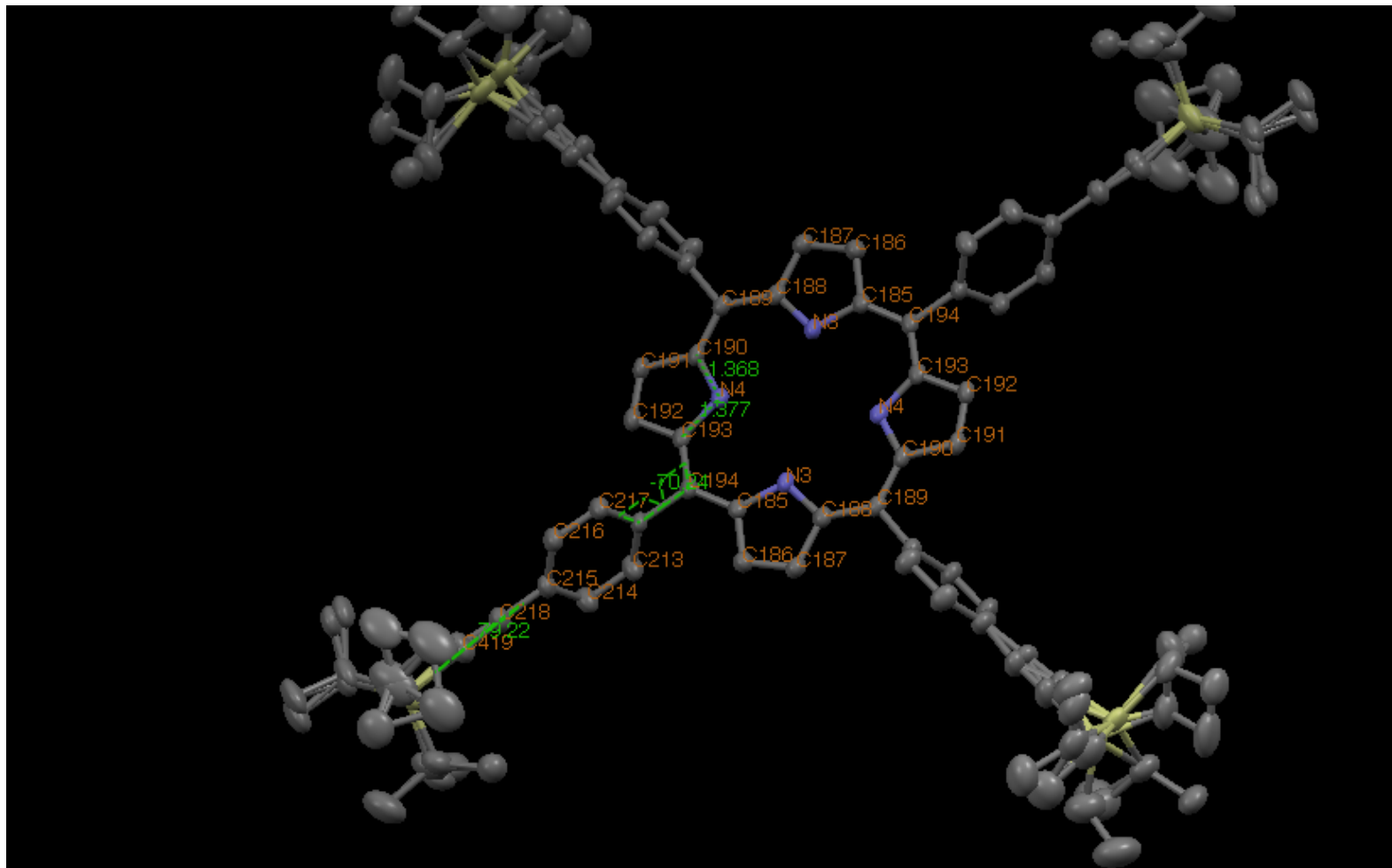


**Figura 2.** Espectrometría de masas, a) distribución isotópica calculada b) ionización por electrospray/TOF.

Después de almacenar por varios meses a temperatura ambiente las disoluciones saturadas de **(1)** con diferentes cantidades estequiométricas de  $C_{60}$  o  $C_{70}$  en una mezcla de cloroformo benceno al 12% (v/v) en benceno, fue posible obtener cristales del agregado 1:2 y 1:1 de la molécula **1** y el fullereno  $C_{70}$  adecuados para el análisis por difracción de Rayos-X (Figura 3). Para el caso 1·2  $C_{70}$  los compuestos cristalizan en el grupo espacial triclínico  $P\bar{1}$  con dos moléculas de porfirina y dos moléculas de fullereno  $C_{70}$  en la unidad asimétrica. En la Tabla 1 se muestran las distancias y ángulos de enlace selectos para los compuestos en el agregado 1·2  $C_{70}$ .

Después de obtener un modelo de la estructura por mínimos cuadrados y eliminar parte del desorden haciendo uso de la opción que da el programa de SHELLX de formar grupos de

átomos bien establecidos y refinarlos con restricciones. Esto permite refinar estructuras desordenadas y obtener resultados con menor grado de desorden. El desorden observado es generado por la presencia de las moléculas de disolvente, aún cuando se observan los contactos cortos entre las moléculas. En la celda hay dos moléculas de benceno y una de cloroformo. Debido a las extensas proporciones con desorden (alrededor de 70 %), es posible proponer que el desorden tiene su origen en la sustitución del benceno por el cloroformo. La determinación estructural mejora al utilizar benceno, de modo que se obtienen cristales de mejor calidad y sin la mayoría del desorden provocado por la alternancia de los disolventes. Se espera que la interacción con el disolvente se vea desplazada por las interacciones intermoleculares entre porfirina y fullereno. Para el caso de cloroformo se observa preferencia por la cristalización del fullereno solo, pero en benceno las disoluciones generan cocristales que pueden ser estudiados, de modo que los sistemas se hacen interaccionar en disoluciones de benceno ya que puede presentar menos problemas que el cloroformo.



**Figura 3.** Estructura molecular de **1** en el cocrystal de  $1 \cdot C_{70}$ .

En el cocrystal  $1 \cdot C_{70}$  se observa que el grupo alquino posee un ángulo diedro formado por sus sustituyentes distorsionado de la geometría lineal. El plano de la porfirina también tiene un ligero ángulo de torsión. Las distancias de enlace N–C para el macrociclo son 1.377 y 1.368 Å, las cuales son las esperadas para una porfirina tertasustituida simétrica.

Por otro lado, las distancias de interacción entre el fullereno y el plano de la porfirina son 2.129 y 3.241 Å. Se observa que el enlace en la fusión 6:5 se encuentra a una distancia de 2.793 Å, y concuerda con los valores observados para agregados moleculares con distintas porfirinas<sup>167</sup>

Las distancias ya mencionadas entre el macrociclo y el fullereno  $C_{70}$  son más cortas que aquéllas reportadas para interacciones débiles con grupos areno (3 a 3.5 Å).<sup>168</sup>

Adicionalmente la distancia de interacción entre los fulerenos es mayor que aquella con la porfirina, entre fulerenos existe una distancia de interacción de alrededor de 3.101 Å, debido probablemente a la naturaleza de la densidad electrónica del macrociclo de la porfirina ya que presenta una deficiencia en el centro, lo que promueve una interacción más fuerte.

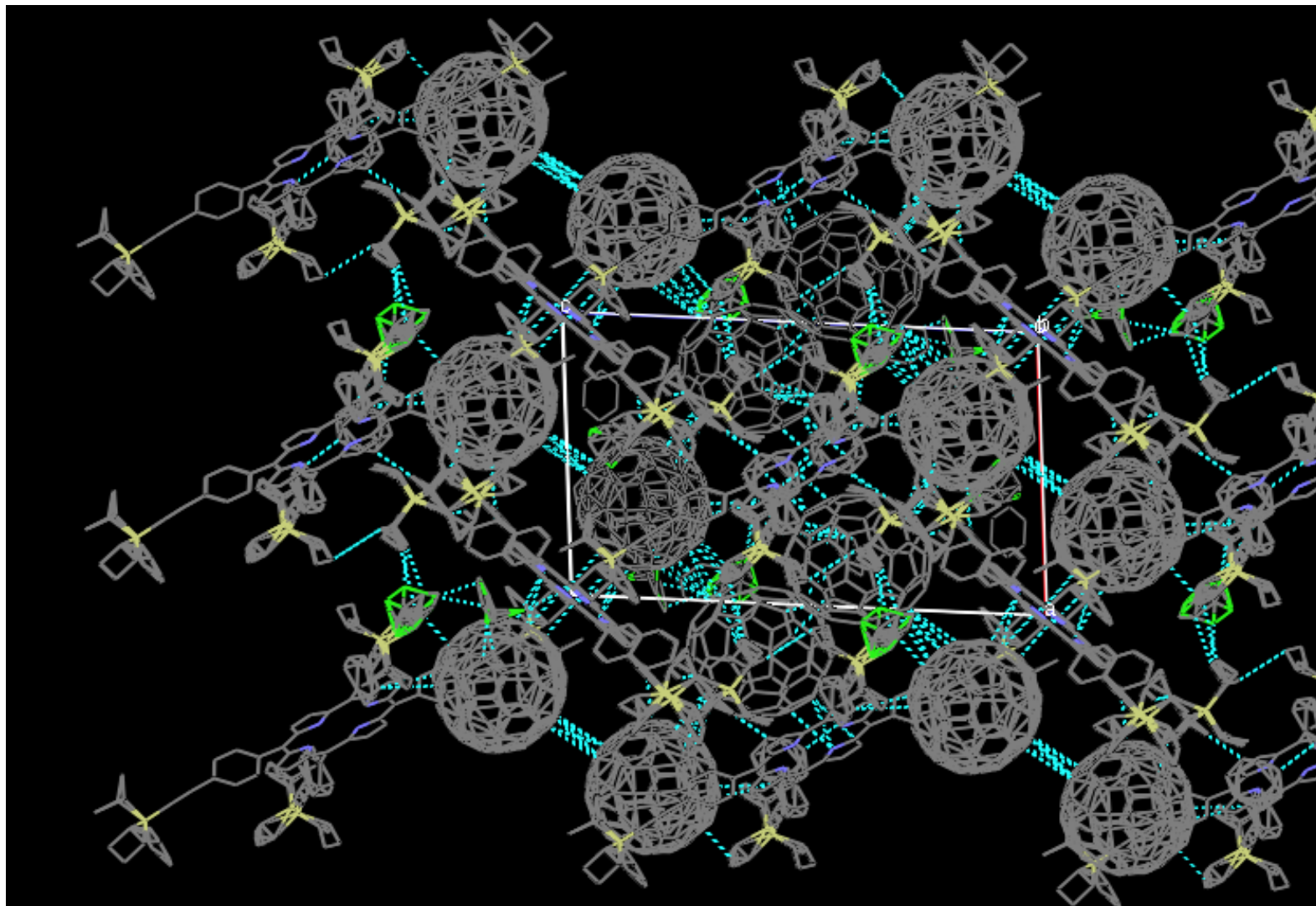
Es interesante resaltar que en la estructura molecular del agregado  $\mathbf{1} \cdot \text{C}_{70}$  existe desorden posicional en uno de los fulerenos y en las moléculas de los disolventes ocluidas en la red, en este caso benceno y cloroformo. Esto puede ser explicado como una orientación distinta en la unidad fulereno. Normalmente, este tipo de compuestos sufren un interconversión rápida que iguala las posiciones al promediarse. En el caso del agregado estudiado, ésta interconversión es mucho más lenta, ya que la molécula de fulereno se encuentra anclada por diferentes interacciones  $\pi \pi$ , de modo que es posible observar distintas orientaciones en el mismo cristal.



**Tabla 1.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlaces seleccionados en la estructura cristalina del cocrystal de 1 · C<sub>70</sub>.

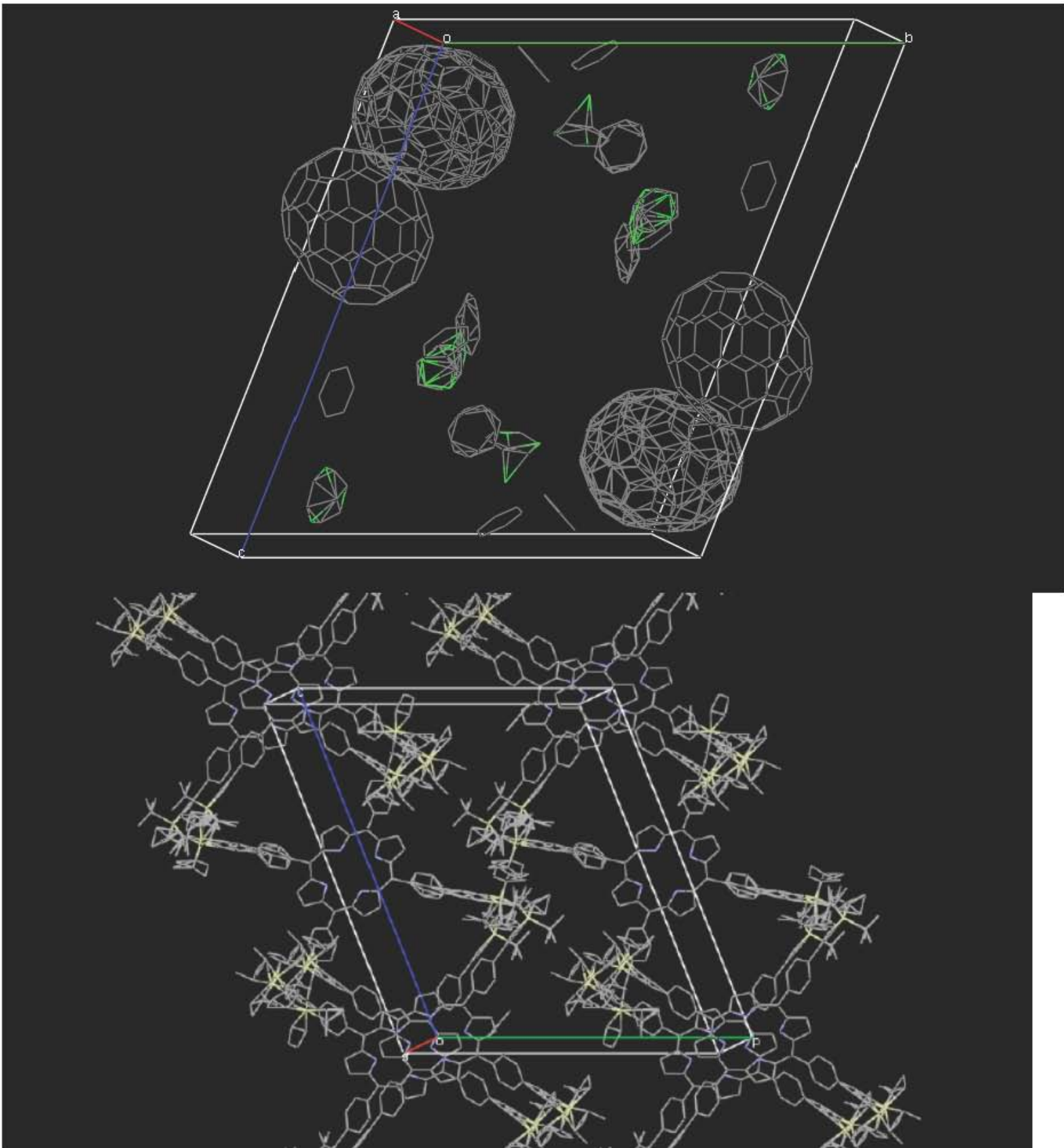
<b>Complejo 1 · C<sub>70</sub></b>	<b>Distancias Å</b>
N4 — C190	1.368
N4 — C193	1.377
C193 — C194	1.394
C218 — C419	1.203
<b>Ángulos °</b>	
C215 C218 C419	79.22
C188 C189 C190 N4	3.34
C193 C194 C212 C217	70.24

Las estructuras de difracción de rayos X con C<sub>70</sub> se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución de cloroformo en benceno conteniendo una razón fulereno:porfirina de 1:3, 1:2, y 1:1. Las disoluciones generan materiales binarios que contienen a ambos cromóforos. Los cocristales se aislaron fácilmente gracias a que los homocristales son distintos y diferenciables a simple vista. Además se escogieron cristales al azar y se determinaron sus espectros de absorción ultravioleta en benceno, los cuales eran la suma de los espectros de ambos componentes por separado. En este trabajo se presenta la difracción de rayos X del agregado 1·C<sub>70</sub> y 1·2C<sub>70</sub>. En el caso de C<sub>60</sub> se recomienda llevar a cabo la cristalización en benceno ya que para el caso de la mezcla de disolventes cloroformo:benceno se obtienen cristales de mala calidad difíciles de analizar.



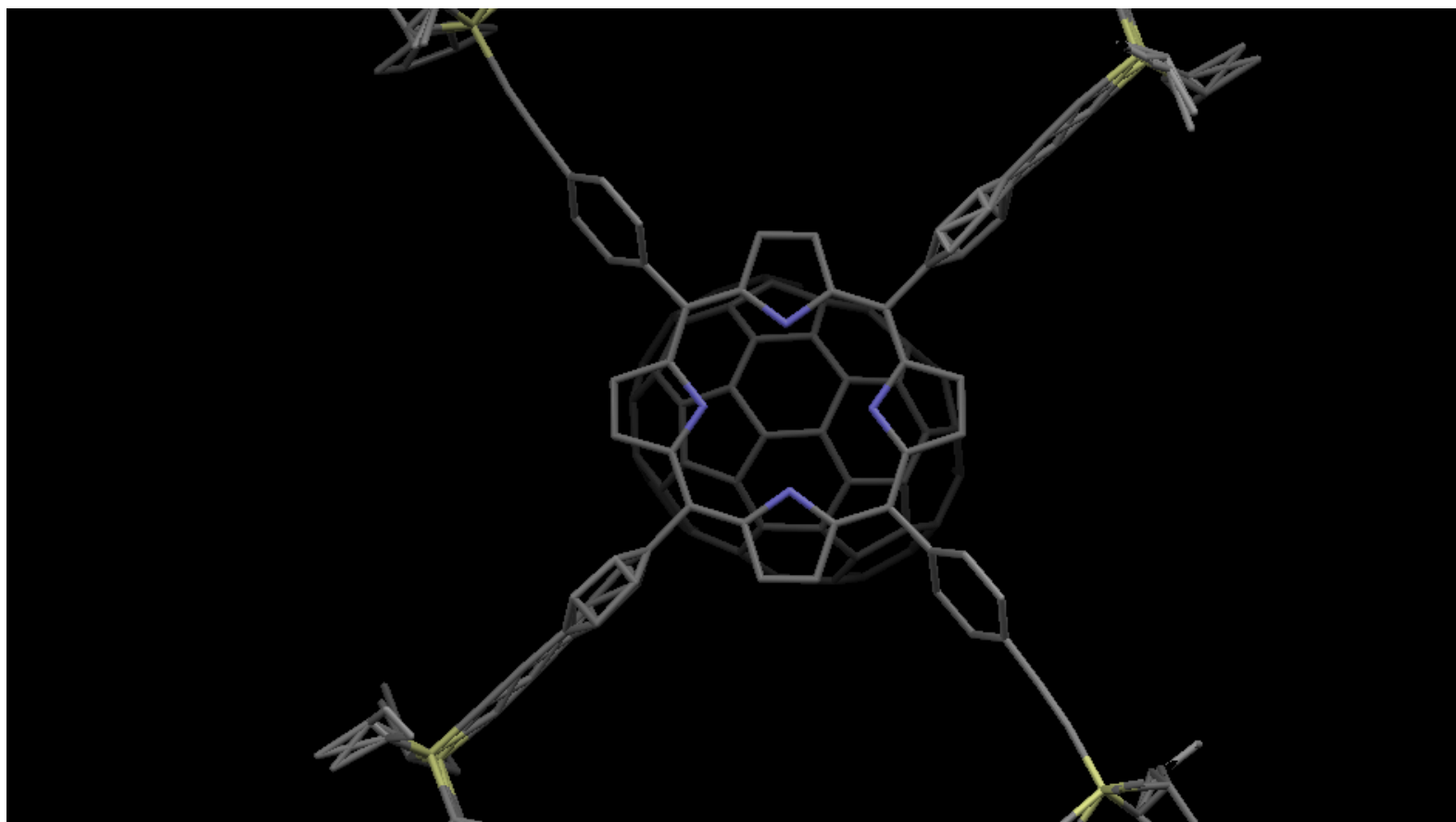
**Figura 4** Estructura de rayos X del agregado 1·2 C<sub>70</sub>

En la estructura del agregado supramolecular, 1·2 C<sub>70</sub>, Figura 4, los átomos de carbono de los grupo fenilo se encuentran todos a distancias mayores a 4 Å de los átomos del fullereno indicando que los enlaces C-H de las posiciones orto no contribuyen de manera importante a la asociación. El ángulo entre los planos de la porfirina es de alrededor de 69°. El espacio remanente de la superficie de fullereno es compensado por moléculas de disolvente, en este caso moléculas de benceno y cloroformo. Es interesante comentar que se encuentren contactos fullereno-fullereno intercalados en la red de interacciones con las porfirinas. El patrón de las porfirinas en este arreglo es de dos redes coplanares interpenetradas (Figura 5), lo que sugiere que la interacción angular se puede deber a la eficiencia del empaquetamiento.<sup>25</sup>



**Figura 5.** Arreglo en el cocrystal de  $1 \cdot 2C_{70}$ ,  $C_{70}$  y  $1$  por separado

En el caso de la interacción con  $C_{70}$ , ( $1: 2 C_{70}$ ) formado en una solución en cloroformo/benceno al 12% (v/v) se encuentra un arreglo coplanar de las porfirinas a lo largo de dos direcciones, alternado entre porfirina/fulereo. Es importante recalcar que la orientación del fulereno es horizontal, Figura 6, el único átomo de carbono en la fusión de tres anillos, dos de seis miembros y uno de cinco, en el cinturón ecuatorial, presenta una distancia al plano de la porfirina de 2.981 Å. Se observa que el enlace en la fusión 6:5 se encuentra a una distancia de 2.793 Å. En un trabajo de Boyd se concluye que la interacción fulereno-Zn puede estar presente, pero es débil en comparación con la interacción tipo van der Waals.<sup>165</sup>



**Figura 6.** Vista perpendicular al plano de la porfirina en el complejo de interacción  $1 \cdot 2C_{70}$

La característica más importante de estas estructuras es la distancia de interacción que presentan, que en este caso es muy corta. Esta interacción atractiva entre la porfirina y el fulereno explica la facilidad con la que se forman los agregados. En el caso del fulereno  $C_{70}$ , las estructuras que presentan distancias menores entre los cromóforos son aquellas donde el sitio más rico en electrones, que es la fusión de tres anillos, 2 de seis y 1 de cinco miembros) se encuentra directamente sobre el plano de la porfirina, presentando así una orientación horizontal con respecto al plano del macrociclo con el cual interactúan. La interacción es mayor cuando la molécula se orienta horizontalmente con respecto al plano de la porfirina, que cuando se encuentra vertical. La atracción de la molécula de fulereno con el centro de la porfirina y no a cualquier otro punto sobre la superficie de la nube  $\pi$ , es el resultado del peso del término coulombico del componente electrostático de la energía. El centro de una porfirina se encuentra deficiente de electrones si se compara con la estructura del fulereno, haciendo así al fulereno el donador de densidad electrónica. Esto contradice la noción general donde el fulereno es normalmente el aceptor de densidad electrónica.

También se observa esta misma estructura cuando se analiza la difracción de rayos X del cristal que forma el agregado entre  $1$  y  $2 C_{60}$ . Debido a la calidad de los cristales analizados, la estructura de este cristal se puede usar sólo como modelo tridimensional para mostrar la conectividad y las interacciones entre el fulereno y la porfirina, el modelo encontrado representa la interacción  $1 \cdot 2 C_{60}$ . La estructura de esta red cristalina presenta interacciones entre porfirina fulereno, contactos menores a la suma de los radios de van der Waals. La estructura tiene el mismo arreglo cristalino con respecto a la encontrada en el caso del fulereno  $C_{70}$ , que tiene parámetros de celda idénticos y presenta la misma distribución molecular dentro de la celda respecto a la estructura cristalina del complejo de interacción

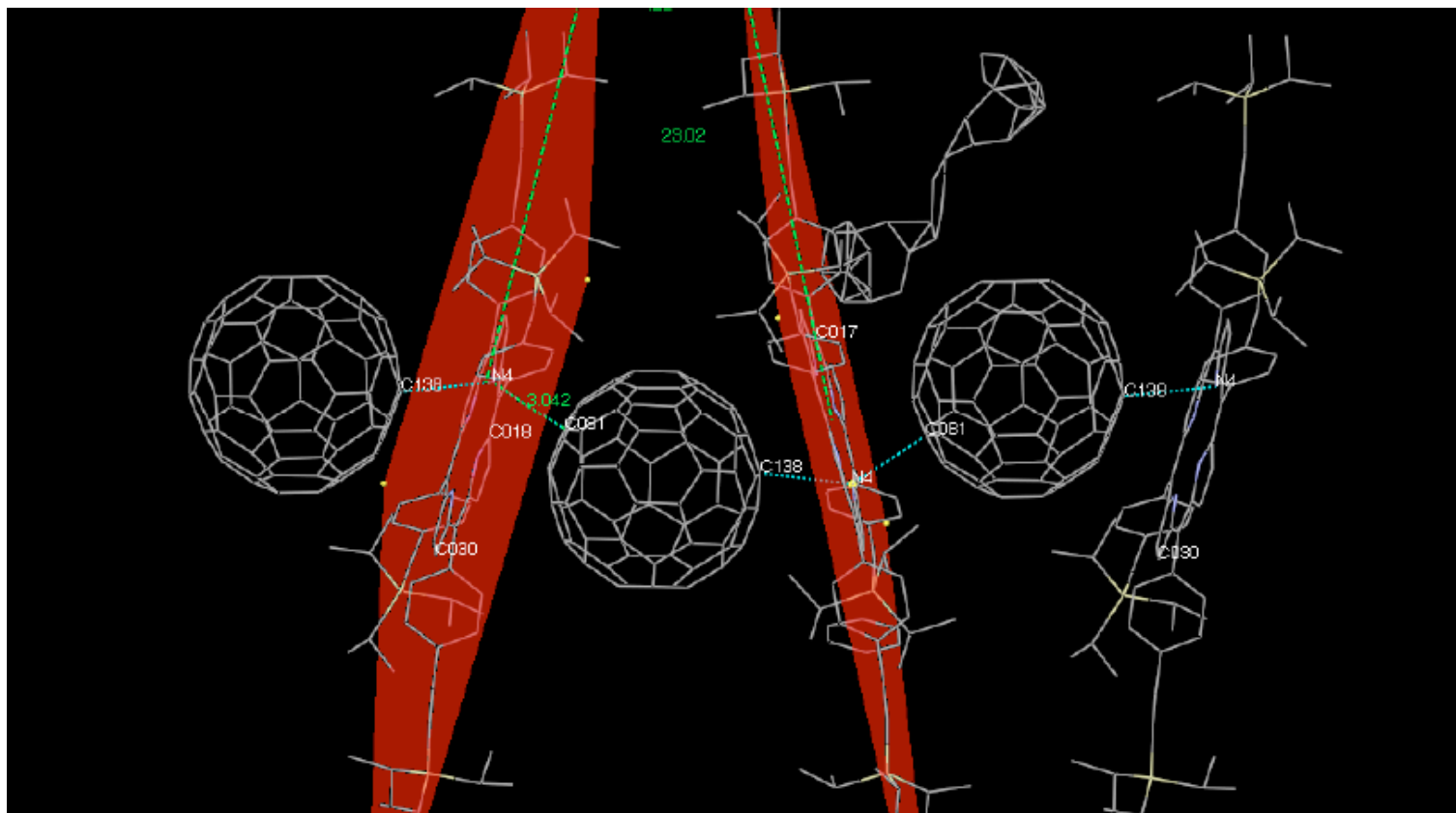
$1 \cdot 2C_{70}$ . Los cristales con  $C_{60}$  se obtienen de una disolución en benceno, cuando se intenta obtenerlos de una disolución de 12% cloroformo en benceno, o cloroformo se obtienen sólo los cristales del fullereno por un lado y de la porfirina por otro. En una publicación anterior ya fue reportada una estructura análoga con  $CHBr_3$ , la cual es isomorfa y por lo tanto no presenta resultados nuevos.<sup>169</sup> De este resultado se concluye que en el caso de fullereno  $C_{60}$ , el uso de cloroformo no es recomendable ya que no se observa la formación de cocristales. Ambos fullerenos se encuentran desordenados en los arreglos supramoleculares. El complejo de interacción  $1 \cdot 2C_{60}$  el desorden se presenta en dos posiciones distintas, de modo que aun es necesario fijar la simetría de éste.

Es necesario resolver también el desorden en los grupos isopropilo de las porfirinas, así como el desorden de las moléculas de benceno en las posiciones meso del macrociclo. Debido a esto es posible, aunque es poco probable, que aún se encuentren una o dos moléculas de benceno dentro de la estructura ya que la distribución de las posiciones puede variar.

La estructura del cocrystal  $1 \cdot C_{70}$  pudo ser determinada al obtener cristales de la disolución de ambos componentes en benceno. De nuevo fue necesario almacenar por varios meses a temperatura ambiente las disoluciones saturadas de (**1**), con diferentes cantidades estequiométricas de  $C_{60}$  o  $C_{70}$  en benceno, y de estas disoluciones fue posible obtener cristales del agregado 1:1 de la molécula **1** y el fullereno  $C_{70}$  adecuados para el análisis por difracción de Rayos-X (Figura 7). Los compuestos cristalizan en el grupo espacial monoclinico  $P21/c$  con cuatro moléculas de porfirina y cuatro moléculas de fullereno  $C_{70}$  en la unidad asimétrica.

Después de refinar la estructura y eliminar parte del desorden generado por la presencia de las moléculas de disolvente, los contactos cortos entre las moléculas aún se observan. En la

celda hay 16 moléculas de benceno. Como se puede observar en la figura 7, gran parte de las moléculas de benceno se encuentran desordenadas sobre dos distintos arreglos posibles. Mientras que otra se encuentra situada en el vértice que se forma entre los planos de las porfirinas que interactúan con el fullereno, el ángulo de apertura entre estos planos es de  $23^\circ$  lo que abre un espacio adecuado para hospedar una molécula de fullereno. La distancia entre el plano de la porfirina y el de fullereno es de  $3.042 \text{ \AA}$ . En este caso la orientación de fullereno es ligeramente diferente al complejo con estequiometría 1 a 2, en este caso el átomo de carbono que se encuentra en la unión de tres anillos de seis miembros es aquel que está más cercano al plano de la porfirina, pero aun se observa una interacción horizontal, fijando el cinturón de anillos de seis miembros para la interacción con las porfirinas y dejando los extremos axiales libres.



**Figura 7.** Estructura molecular del cocrystal  $1 \cdot C_{70}$  de benceno.

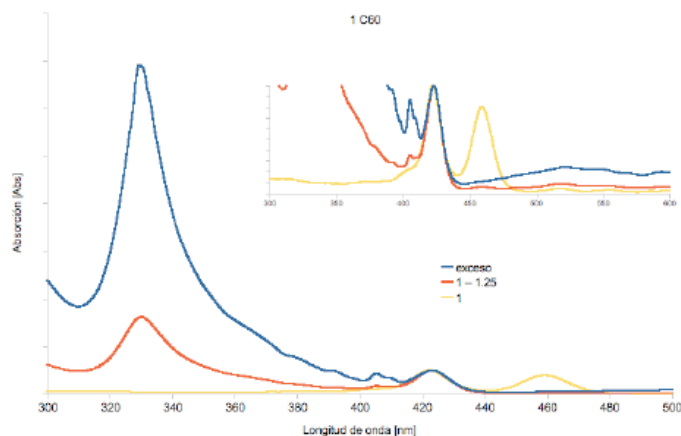
## **Interacción en disolución Porfirina/Fulereo.**

Aún cuando los fulerenos y las tetrafenilporfirinas cocrystalizan con gran facilidad, es posible argumentar que el modo en que se aproximan en el estado sólido depende del tamaño, la forma y el empaquetamiento y no por la interacción atractiva debida a las fuerzas de van der Waals. Es por esto que la interacción debe de ser observada en disolución de modo que estos factores sean eliminados y la interacción se deba solamente al factor de reconocimiento de estas dos estructuras. El disolvente a trabajar debe ser escogido cuidadosamente, por ejemplo un disolvente aromático proporcionaría concentraciones adecuadas de ambos solutos para trabajar los estudios de RMN y resultaría un disolvente excelente ya que el agregado deberá competir con cualquier interacción del disolvente con la porfirina o con el fulereo; en caso de utilizar un disolvente polar, el sistema formaría agregados de cromóforos solvofóbicos, promoviendo así su interacción. De modo que la observación del reconocimiento en disolución se considera una prueba contundente de atracción espontánea.

Los espectros de absorción ultravioleta de las disoluciones de fulereo/porfirina son la suma de los espectros de los componentes por separado con la excepción de la desaparición de la banda de absorción de la porfirina de alrededor de 460 nm, banda que se relaciona con la formación de agregados de porfirinas tipo J por el efecto de la dilución, lo que sugiere que la interacción es débil con el fulereo (figura 8). De cualquier modo, los estudios por RMN de las disoluciones, muestran el desplazamiento de las señales de  $^1\text{H}$  de N-H como de  $^{13}\text{C}$  de las señales de fullerenos a campos altos en ambos espectros. Por ejemplo en un

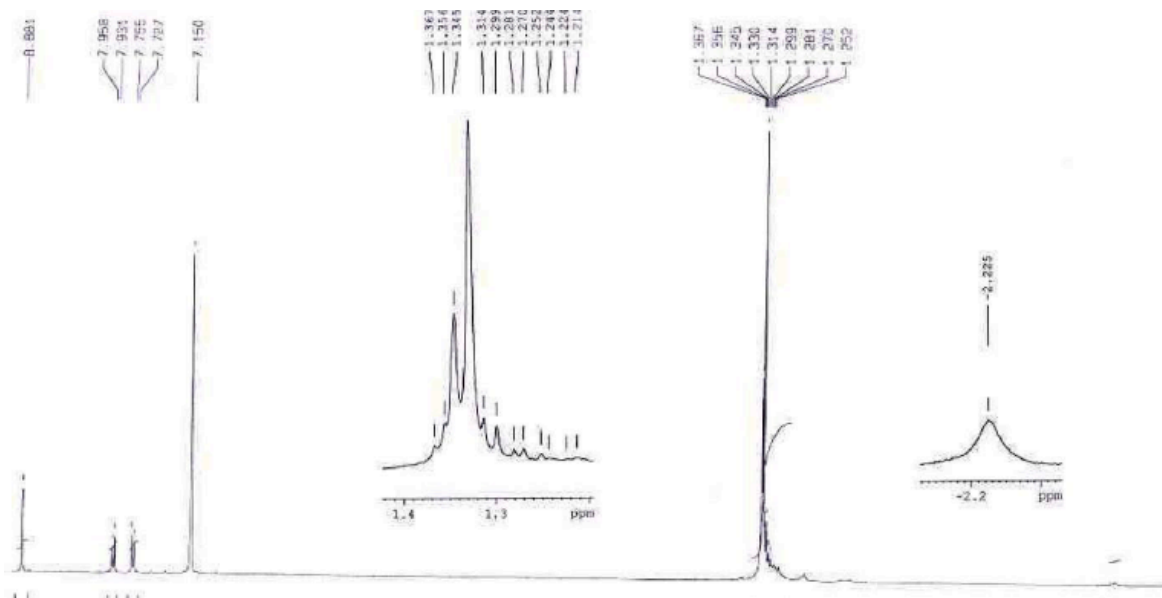


estudio de un complejo 1:1 de  $C_{60}/H_2TPP$   $3.3 \times 10^{-2} M$  en tolueno genera desplazamientos de 0.04 y 0.09 respectivamente.<sup>25</sup> Estos desplazamientos son pequeños pero responden a una perturbación del entorno de los cromóforos debido a su interacción. Ninguna otra señal se ve afectada, de modo que los desplazamientos no pueden ser asociados a un efecto del disolvente o debido a un apantallamiento por colisiones.

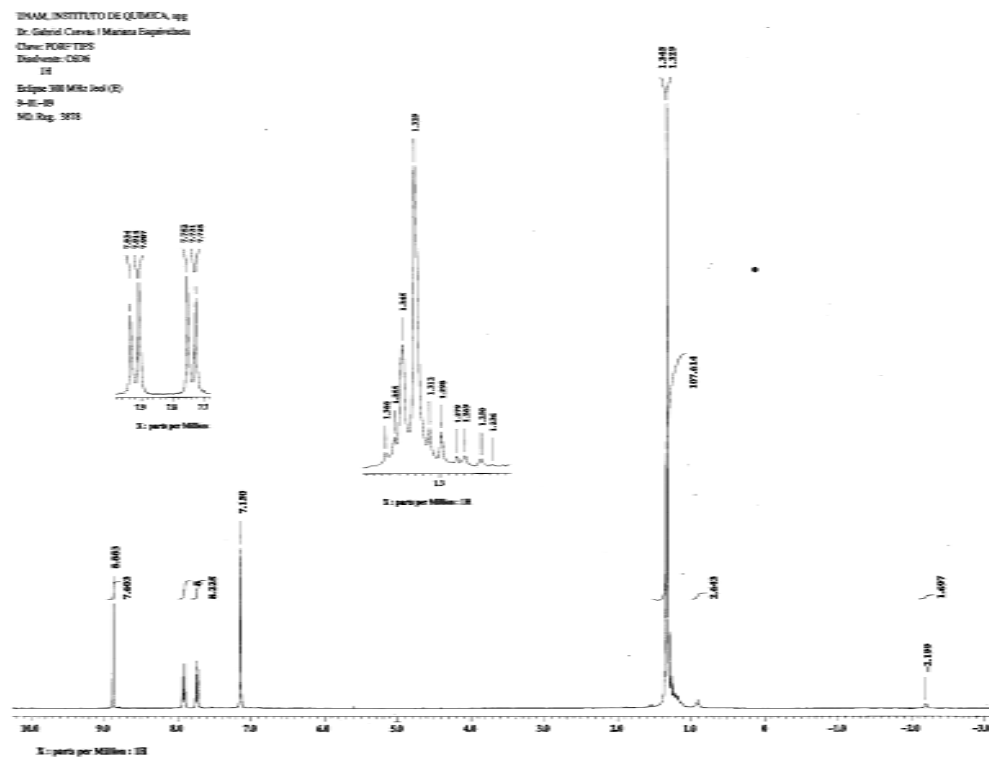


**Figura 8** Espectro de Absorción ultravioleta de **1:C<sub>60</sub>** en benceno

La titulación de una disolución de  $C_{60}$  en benceno con **1** lleva a un cambio monótono en el espectro de  $^{13}C$  en función de la porfirina agregada (1:1 a 1:5). El desplazamiento químico promedio para  $C_{60}$  en la proximidad de una porfirina puede calcularse utilizando el desplazamiento químico de protón de la porfirina y aquel de la porfirina en presencia del fullereno. Esto lleva a un desplazamiento máximo a campos altos de 0.026 ppm, apenas perceptible, figura 9. Todos los átomos de carbono del fullereno se encuentran desplazados a campos altos debido a que se encuentran a valores menores al ángulo mágico con respecto a la normal del plano de la porfirina.



**Figura 9 a.** Espectro de resonancia nuclear magnética de hidrógeno en benceno deuterado de una disolución 1:5 de **1** y C<sub>60</sub>.



**Figura 9b** Espectros de resonancia nuclear magnética de hidrógeno para **1** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

## **Conclusiones**

Este trabajo estudia los contactos entre porfirinas y fulerenos en el estado sólido los cuales surgen de una atracción entre la superficie  $\pi$  curva del fulereno y la superficie  $\pi$  de la porfirina. Estos resultados muestran una mayor superficie de contacto del fulereno  $C_{70}$  al orientarse horizontalmente con respecto al plano de la porfirina. La inspección de las estructuras revela una solvatación favorable de los fulerenos por medio de los grupos alifáticos del triisopropilsilano que pertenece a la porfirina, así como por parte de moléculas de disolvente que presentan desorden, lo que es consistente con su solubilidad relativa en este tipo de disolventes.

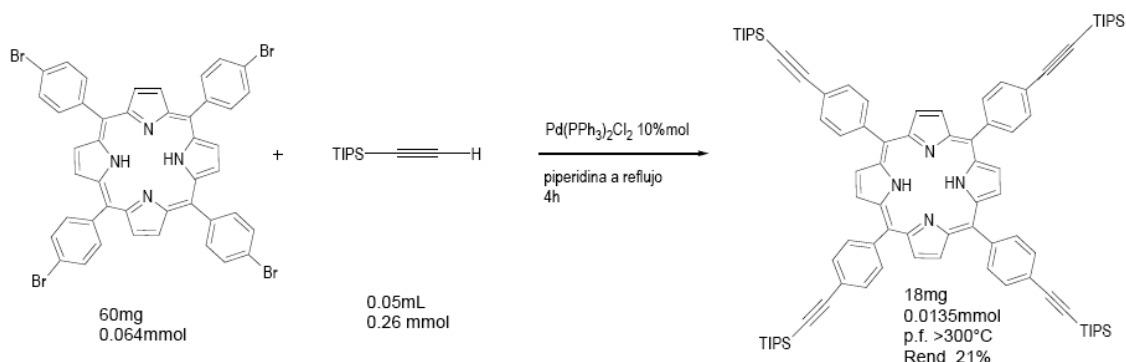
La superficie  $\pi$  curva del fulereno presenta un tipo de elemento de reconocimiento molecular en presencia de las porfirinas, sin la necesidad de obtener un par cóncavo complementario. Esto podría ser posible debido a que el entono al anillo de cinco miembros del fulereno es especialmente rico en densidad electrónica, y compensa la disminución de la interacción asociada con la pérdida de la planaridad. Es posible obtener materiales con distribuciones definidas de los cromóforos en sus estructuras. En contraste con las moléculas covalentemente unidas, moléculas como éstas pueden presentar un enlace no covalente entre el fulereno y la porfirina.

## **Metodología**

Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN ( $\delta$  en ppm), se obtuvieron en un espectrómetro de 300 MHz o 200 MHz.

Los cristales de los agregados  $1 \cdot 2C_{70}$ ,  $1 \cdot C_{70}$  y  $1 \cdot 2C_{60}$ , se suspendieron en aceite PARATONE (Hampton Research) y se seleccionaron los cristales adecuados por medio de un lazo de nylon, y se colocaron inmediatamente en una corriente protectora de vapor de nitrógeno (100 K). Se midieron las intensidades en un difractómetro APEX II DUO utilizando un tubo sellado de molibdeno con monocromador de grafito y un colimador capilar en el caso de las muestras con  $C_{60}$  o con una micro fuente de cobre con óptica especular INCOATEC ImS para ambas muestras con  $C_{70}$ . En todos los casos se utilizaron barridos omega. Los datos se integraron utilizando SAINT (v. 7.68, BRUKER AXS, Madison, USA), se aplicó la corrección de absorción multiscan (SADABS v2008/1, G.M. Sheldrick, University of Göttingen) y los grupos espaciales se determinaron utilizando XPREP (Bruker AXS, Madison, USA, 2010). Las estructuras se resolvieron por medio de SHELXS, para ambos agregados con  $C_{70}$  o SHELXD en el caso del agregado con  $C_{60}$  y se refinaron utilizando un refinamiento por mínimos cuadrados con SHELXL. Aunque por el desorden, los datos del agregado  $1 \cdot 2C_{60}$  son de una calidad pobre y por lo tanto sólo se presenta como un modelo 3D.

### Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis(4-(2-isopropilsililetinil)fenil)porfirina (1).



En un sistema seco bajo atmósfera de argón se disolvieron 0.06 mmol de mesotetrakis(p-bromofenil)porfirina y 10% mol de diclorobistrifenilfosfina paladio (II) en 5 mL de piperidina y se desgasificó, posteriormente se agregaron 0.26 mmol de trisopropilsililacetileno y se agitó durante 2 días a reflujo. Al terminar, la mezcla se lavó con una disolución de bicarbonato de sodio saturada y se extrajo con diclorometano (3 × 200 mL). El crudo se purificó por cromatografía en columna utilizando sílica gel (malla 230-400) como fase estacionaria, y como fase móvil un gradiente de hexano: diclorometano, 1:0 a 1:1; para obtener un producto sólido de color morado en un 20 % de rendimiento; el producto fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C, así como espectrometría de masas. Datos espectros: RMN <sup>1</sup>H, 300 MHz CDCl<sub>3</sub> δ (ppm); bs, -2.82, 2 H, NH; m, 1.134, 12H, CH(TIPS); s, 1.25, 72 H, CH<sub>3</sub>(TIPS); d, 7.88 (J<sub>o</sub>=7.8), 8 H, CH(3',5'); d, 8.15 (J<sub>o</sub>=8.1), 8 H, CH(2',6'); s, 8.84, 8 H, CH(pirrol). RMN <sup>13</sup>C, 300 MHz CDCl<sub>3</sub> δ (ppm), 11.446 CH (TIPS); 18.79 CH<sub>3</sub>(TIPS); 91.99 ≡C-Si; 106.98 Ph-C≡; 119.659 C(6') ≡; 123.11 C(meso); 129.36 C(1')-PORF 130.46 C(3',5') Ph, 131.09 CH(pirrol), 134.36, CH(2',6') Ph, 142.1, C(2,5) pirrol. EM FAB+ m/z, M<sup>+</sup> 1337.

## Difracción de rayos X

La detección se llevó a cabo a -173°C

**Complejo 1:2 2 C<sub>88</sub>H<sub>110</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> 2 C<sub>70</sub> 3 CHCl<sub>3</sub> 3 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,**

Triclínico, *P*-1, reflexiones medidas, R=0.1143 para 27899 Fo > 4σ(Fo) y 0.1224 para todas 31778 datos medidos, 3742 parámetros refinados utilizando 6327 restricciones.

$D_c=1.54178 \text{ g/cm}^3$ ,  $a=15.6398\text{\AA}$ ,  $b= 23.2492\text{\AA}$ ,  $c=27.8941\text{\AA}$ ,  $\alpha=111.609^\circ$ ,  $\beta=90.707^\circ$   
 $\gamma=99.216^\circ$

**Complejo 1:2 2 C<sub>88</sub>H<sub>110</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> 2 C<sub>60</sub> 3 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,**

Triclínico, *P*-1, reflexiones medidas,  $R=0.1143$  para 27899  $F_o > 4\sigma(F_o)$  y 0.1224 para todas 31778 datos medidos, 3742 parámetros refinados utilizando 6327 restricciones.

$D_c=1.54178 \text{ g/cm}^3$ ,  $a=15.6398\text{\AA}$ ,  $b= 23.2492\text{\AA}$ ,  $c=27.8941\text{\AA}$ ,  $\alpha=111.609^\circ$ ,  $\beta=90.707^\circ$   
 $\gamma=99.216^\circ$

**Complejo 1:1 4 C<sub>88</sub>H<sub>110</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> 4 C<sub>70</sub> 16C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,**

Monoclinico, *P*2(1)/*c*, reflexiones medidas,  $R=0.1715$  para 15060  $F_o > 4\sigma(F_o)$  y 0.2096 para todas 22334 datos medidos, 1820 parámetros refinados utilizando 780 restricciones.

$D_c=1.54178 \text{ g/cm}^3$ ,  $a=22.7987\text{\AA}$ ,  $b= 24.0736 \text{\AA}$ ,  $c=24.7848 \text{\AA}$ ,  $\alpha=90.000^\circ$ ,  $\beta=108.018^\circ$ ,  
 $\gamma=90.000^\circ$

### **Cocrystalización porfirina/fulereno**

Se preparó una disolución de porfirina en cloroformo 11.09 mM, 1 mL de esta disolución es depositado en la superficie de 2.8 mL de una disolución de fullereno C<sub>60</sub> o C<sub>70</sub> en benceno con relaciones estequiométricas C<sub>60</sub>:PORF, 1:1.3, 1:1.9, y 1:3; C<sub>70</sub>:PORF 1:1, 1:1.9, 1:2.9. Las disoluciones se dejaron evaporar lentamente a temperatura ambiente. Los cocristales se formaron a partir de estas disoluciones de manera cuantitativa, generando cristales adecuados para estudios de difracción de rayos X. Se determinó el espectro ultravioleta visible de cristales seleccionados al azar disueltos en benceno, y en ambos

casos se observó la presencia las bandas de absorción correspondientes a ambos espectros, tanto el de la porfirina como el del fullereno.

## Rotational Diffusion of Dihydroxy Coumarins: Effect of OH Groups and Their Relative Position on Solute–Solvent Interactions

Mariana Esquivelzeta-Rabell,\* Jorge Peon, and Gabriel Cuevas

Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F., México

Received: February 3, 2009; Revised Manuscript Received: May 8, 2009

The rotational dynamics of 6,7- and 5,7-dihydroxy-4-methylcoumarin in a series of linear alcohols have been studied by time-resolving their fluorescence anisotropy decay with the frequency up-conversion method. Through estimations of their rotational diffusion coefficients in a series of linear alcohols, it was verified that these two coumarins keep nearly the same hydrodynamic contributions to friction, which accounts for only about 35% of the observed reorientational times. Whereas the former compound has the two –OH groups bonded to adjacent carbon atoms in the aromatic frame, in the latter compound, the two hydroxyl groups are separated by enough space to develop more stable interactions involving a network of several solvent molecules. These findings show that this structural difference results in significantly slower rotational relaxation for the 5,7-dihydroxylated coumarin as a result of specific hydrogen-bonding networks as determined at B3LYP/6-311G(d,p) level of theory.

### Introduction

Solute–solvent interactions play a central role in chemistry. Although these interactions individually are about an order of magnitude weaker than covalent bonds, they are often crucial in determining the rate and overall energy of molecular processes.<sup>1–4</sup> Because specific solute–solvent interactions play a role in the molecular recognition process, they are of great importance in biological systems and, indeed, essential for life. That is why it is relevant to study in depth the phenomena associated with the solvation of a solute and its dynamics.<sup>5</sup> A physicochemical parameter that offers information concerning the dynamics of solvation is the orientational diffusion relaxation time. Measurements of the rotational diffusion of a probe molecule in solution<sup>6–8</sup> can be useful in providing insight into the solute–solvent supramolecular chemistry, that is, the breakage and formation of supramolecular bonds.<sup>9–13</sup> This is particularly the case when similar probes are compared and the differences in rotational dynamics can be directly attributed to their structural differences and to specific solute–solvent interactions.<sup>14–20</sup>

A detailed description of the factors that influence rotational diffusion is of direct relevance in fields such as materials science, micelle science, liquid crystals, and the study of macromolecules, where fluorescent probes are used to characterize the degree of mobility of solutes in a local environment.<sup>21–25</sup> Also, recently, there has been much interest in understanding the solute–solvent dynamics occurring in cases where several interaction sites in the same system (solute) can give rise to hydrogen-bonding networks that can cause structural effects and, in some cases, even be a factor in molecular recognition events.<sup>26–29</sup>

In this regard, it is important to have a set of direct observations on simple model systems that can provide information about the way the solvation sphere develops around a solute molecule as a function of the number of

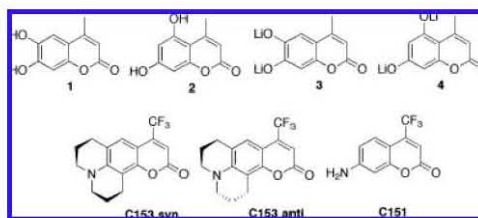
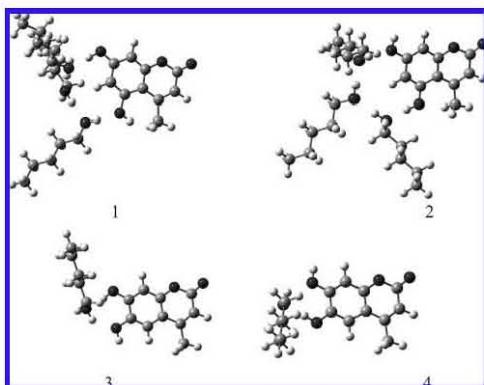


Figure 1. Molecular structures of the fluorescent probes considered in this study.

interaction sites and their relative positions in the solute. In this work, the rotational diffusion was compared for two rigid molecular probes with two different arrangements of –OH groups, where the two probes maintain only a discrete difference in their structures and, in particular, make practically the same hydrodynamic contributions to friction. Compounds 6,7-dihydroxy-4-methylcoumarin (1, Figure 1) and 5,7-dihydroxy-4-methylcoumarin (2) were studied, and their respective lithium salts (3, 4; see Figure 1) were synthesized and studied in a series of linear alcohols to assess the importance of solute–solvent hydrogen bonding in their diffusive motion. For the rotational diffusion measurements, we relied on the time resolution of the fluorescence anisotropy decay on the femtosecond and picosecond time scales. The two isomeric coumarins of our study differ only in the geometric relationship of their hydroxyl groups: Whereas the hydroxyl groups in coumarin 1 are bonded to adjacent carbon atoms and, therefore, are likely to interact with the solvent through a common solvation shell, in 2, the solvation of the hydroxyl groups can develop simultaneous interactions with several solvent molecules in a more complex network. As verified through the calculation of their rotational diffusion coefficients with slip boundary conditions, these molecules are predicted to make practically the same hydrodynamic contribution to their rotational diffusion. Therefore, it was

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: mer@exalimno.unam.mx.





**Figure 2.** Structures of the supramolecular complexes formed by the interaction between dihydroxylated coumarins and pentanol: (1) Cooperative hydrogen bond with O7 of coumarin 2 as the donor. (2) Cooperative hydrogen bond with O5 as the donor. (3) Cooperative hydrogen bond with O7 as the donor of the hydrogen bond of coumarin 1. (4) Cooperative hydrogen bond with O6 as the donor of the hydrogen bond of 1.

possible to interpret our results in terms of the way the solvent interacts specifically with the two hydroxyl groups. In addition, because of the difficulties in studying the probes in nonpolar solvents because of their low solubilities, the results were compared with the data available for coumarin 153 (C153, Figure 1), a frequently used probe for the study of solute–solvent interactions. Coumarin C153 is a highly dipolar molecule but without the two hydroxyl hydrogen-bonding sites of 1 and 2. Such a comparison allowed for the contribution of nonspecific versus specific solute–solvent interactions in the molecular mobilities in these associating solvents to be evaluated. Finally, we performed computational modeling of the solute–solvent interactions for the coumarins of this study at the density functional level of theory. The calculations of the probe’s interactions with a small number of alcohol molecules are consistent with our experimental results, revealing how the distances between the two hydroxyl groups define significantly different solvent interaction networks for the two probes (Figure 2).

The total friction experienced by a rotating molecule in solution in a polar solvent can be described in terms of contributions from hydrodynamic friction,  $\zeta_{\text{hd}}$ ; dielectric friction,  $\zeta_{\text{DF}}$ ; and finally, more specific interactions with the solvent,  $\zeta_{\text{solvation}}$ .<sup>12,30</sup> The molecular shape and size determines the hydrodynamic contribution to the rotational motion in a viscous media and is commonly characterized by a single reorientation time derived from the well-known Stokes–Einstein–Debye hydrodynamic theory<sup>31</sup>

$$\tau_{\text{hd}} = \frac{\eta V f C}{kT} \quad (1)$$

where  $V$  is the solute molecular volume,  $\eta$  is the macroscopic viscosity of the solvent,  $k$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is the absolute temperature. The factor  $f$  accounts for the asphericity of the molecule,<sup>32</sup> and  $C$  characterizes the hydrodynamic boundary conditions, with  $0 \leq C \leq 1$  for slip conditions and  $C = 1$  for stick boundary conditions.<sup>33</sup> Because our probes were highly asymmetric, we considered it important to model the

hydrodynamic contributions considering the most general case of asymmetric ellipsoids with different diffusion coefficients along the three axes. When there are no large differences in the different correlation times, a single reorientation time is observed experimentally, and the hydrodynamic contribution can be estimated from the diffusion coefficients according to the following equations<sup>14,15</sup>

$$\tau_{\text{hd}} = 3 \left[ \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \theta}{3(D + D_z)} + \frac{F + G}{4(6D - 2\Delta)} + \frac{F - G}{4(6D + 2\Delta)} \right] \quad (2)$$

$$D = (D_x + D_y + D_z)/3 \quad (3)$$

$$\Delta = (D_x^2 + D_y^2 + D_z^2 - D_x D_y - D_y D_z - D_z D_x)^{1/2} \quad (4)$$

$$F = \alpha_x^4 + \alpha_y^4 + \alpha_z^4 - \frac{1}{3} \quad (5)$$

$$G\Delta = D_x(\alpha_x^4 + 2\alpha_y^2\alpha_z^2) + D_y(\alpha_y^4 + 2\alpha_x^2\alpha_z^2) + D_z(\alpha_z^4 + 2\alpha_x^2\alpha_y^2) - D \quad (6)$$

where  $\theta$  is the angle between the optical transition dipole moment (in the molecular plane) and the long molecular axis. The  $\alpha_{x,y,z}$  values are the direction cosines between the transition dipole moment and the principal ellipsoid axes of rotation. The friction coefficients,  $\zeta_{x,y,z}$ , in the expression for the diffusion coefficients,  $D_{x,y,z} = kT/\zeta_{x,y,z}$ , can be obtained from interpolation of the dimensionless coefficients tabulated in the literature, which depend only on the relative sizes of the ellipsoid axes.<sup>34</sup> Because the goal of these theoretical calculations was to compare the hydrodynamic contributions to friction of the two coumarins, we considered that the slip-boundary conditions provide a valid method for this comparison.

### Experimental Methods

**Preparation of 3 and 4.** All materials were purchased from Aldrich and used as received; 6,7-dihydroxy-4-methylcoumarin and the 5,7-dihydroxy-4-methylcoumarin were purchased as 98% purity compounds. <sup>1</sup>H NMR spectra were obtained on a 300 MHz NMR spectrometer. Electrospray ionization-mass spectrometric (ESI-MS) analysis was performed with an ion trap Mass Spectrometer Bruker Esquire 6000, equipped with electrospray ionization. The synthesis of the lithium salts of 6,7- and 5,7-dihydroxy-4-methylcoumarin were carried out as follows:<sup>35</sup> In a dry purged system under argon atmosphere, 0.79 mmol of the coumarin was dissolved in 20 mL of dry tetrahydrofuran, distilled from Na/benzophenone. This solution was stirred at  $-78^\circ\text{C}$  for 15 min, and 2.1 equiv of lithium hydride powder was added. The reaction mixture was stirred for 8 h, and the precipitated material was filtered and recrystallized from dry methanol. Yield of 6,7-OLi-4-methylcoumarin: 104 mg (97%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO, 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  1.75 ppm (bs, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 5.55 ppm (bs, 1H, H3), 6.09 ppm (bs, 1H, H5), 6.65 ppm (bs, 1H, H8). UV, MeOH,  $\lambda_{\text{max}} = 385$  nm ( $\epsilon = 11886$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) IR:  $\nu_{\text{actone}}$  1662 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C-O}}$  3272 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS (–) *m/z*: 449.1 [2M + H<sub>2</sub>O + Na], 407 [2M – H], 391 [2M + H<sub>2</sub>O – CO – Li]. Yield of 5,7-OLi-4-methylcoumarin 147 mg (90%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO,

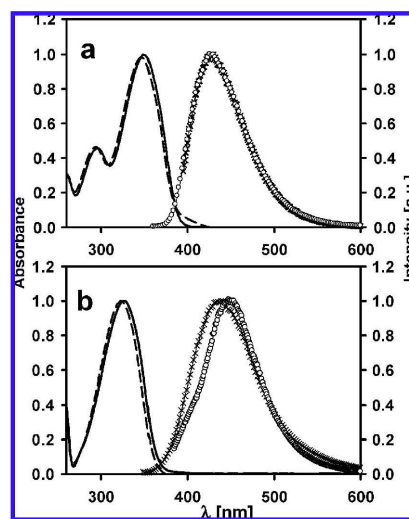
20 °C):  $\delta$  1.36 ppm (bs, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 5.68 ppm (bs, 1H, H3), 5.99 ppm (d,  $J = 2.3$  Hz, H6), 6.16 ppm (d,  $J = 2.3$  Hz, H8). UV, EtOH,  $\lambda_{\text{max}} = 326$  nm ( $\epsilon = 8140$  L mol $^{-1}$  cm $^{-1}$ ) IR:  $\nu_{\text{lactone}}$  1669 cm $^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  3155 cm $^{-1}$ . ESI-MS (–)  $m/z$ : 394.9 [2M – 2Li + H], 191.5 [M – 2Li + H].

**Steady-State and Time-Resolved Spectroscopy.** Absorption and steady-state fluorescence spectra were recorded in 1-cm quartz cells with Cary-50 and Cary Eclipse spectrophotometers (Varian), respectively. Measurements were performed at (20  $\pm$  0.5 °C) in high-performance-liquid-chromatography-(HPLC-) quality solvents (Aldrich).

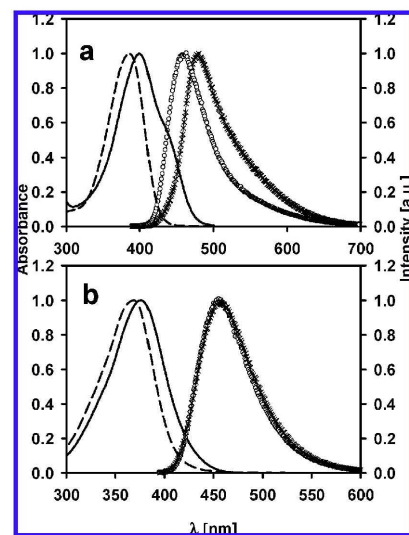
The femtosecond fluorescence up-conversion setup has been described in detail previously.<sup>36</sup> It is based on a Ti:sapphire oscillator pumped by a 5 W, Verdi V5 laser (Coherent Inc.). The 100 MHz femtosecond pulse train traveled through a fused silica prism compressor before being frequency-doubled in a 0.5-mm BBO ( $\beta$ -BaB $_2$ O $_4$ ) crystal. The second harmonic was separated from the remaining fundamental, and its polarization was adjusted with a half-wave plate before being focused into the 1-mm-path-length flow cell containing the sample. The average power at the sample was 5 mW, and the focused spot was about 0.05 mm in diameter. This low pulse energy ensures a minimal disruption of the ground-state concentration even with the 100 MHz pulse train.<sup>13</sup> The fluorescence was refocused with a pair of parabolic mirrors, and at the focal point, it was crossed at another 0.5-mm BBO crystal with a vertically polarized, focused, and temporally delayed gate pulse from the remaining fundamental. The resulting sum frequency mixing signal was then focused to the entrance slit of a 10-cm-focal length double monochromator (Oriel) and detected with a photomultiplier tube and analyzed with the help of a lock-in amplifier referenced to an optical chopper in the path of the pump beam operating at a frequency of 200 Hz. The time resolution of the apparatus was measured through a cross-correlation scheme between the gate pulses and the Raman scattering of the pump beam in methanol using the same 1-mm flow cell. The instrument response function (IRF) was determined to have a 200  $\pm$  10 fs full width at half-maximum (fwhm). For the different samples of this study, it was necessary to tune the fundamental oscillator wavelength because the first absorption band of these molecules varies significantly. For the solutions of coumarin 2, we used an excitation wavelength of 370 nm for dissolutions with a concentration of 8  $\times$  10 $^{-3}$  M, and for 1, we used 390 nm for dissolutions with a concentration of 2  $\times$  10 $^{-3}$  M. For both of the lithium salts (3, 4) and for C153, we used a 405-nm excitation wavelength for a dissolution concentration of 5  $\times$  10 $^{-4}$  M. Steady-state absorption and fluorescence spectra for 1–4 are shown in Figures 3 and 4.

Fluorescence anisotropy decays were calculated directly from the up-conversion traces (an example for 1 in methanol is shown in Figure 5) and were modeled as exponential decays. In Figure 6, we show an example for 1 and 2 in ethanol. The errors in the exponential time constants are about 10% for the measurements of 2 and 3% for coumarins 1, 3, and 4. These errors were assessed from the time constants obtained from different data sets of the same experiment. Time-resolved emission traces were measured in solutions with an optical absorbance of 1  $\pm$  0.1 at the respective excitation wavelength in the flow cell. In each case, the fluorescence was time-resolved at the wavelength of maximum intensity in the steady-state spectra.

**Computational Methods.** Several properties required for the estimation of the molecular diffusion coefficients were obtained from the results of configuration interaction singles (CIS) computations for the first singlet excited states of the three

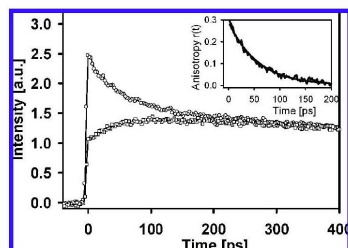


**Figure 3.** (a) Absorption spectra of 1 in methanol (---) and in butanol (—) and fluorescence spectra of 1 in methanol (×) and in butanol (○). (b) Absorption spectra of 2 in methanol (---) and in butanol (—) and fluorescence spectra of 2 in methanol (×) and in butanol (○).

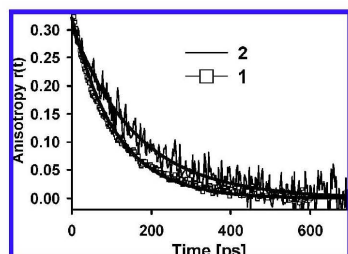


**Figure 4.** (a) Absorption spectra of 3 in methanol (---) and in butanol (—) and fluorescence spectra of 4 in methanol (×) and in butanol (○). (b) Absorption spectra of 4 in methanol (---) and in butanol (—) and fluorescence spectra of 4 in methanol (×) and in butanol (○).

neutral coumarins of our study. For all calculations, the Gaussian 03 program was used.<sup>37</sup> First, the ground-state geometry of 1, 2, and C153 was optimized at the B3LYP/6-311G(d,p) level of theory. Using these geometries and the CIS/6-311G(d,p) method, the molecular dimensions were calculated (see Results and Discussion), as well as the direction of the S $_1$  emission transition



**Figure 5.** Femtosecond fluorescence up-conversion measurements of **1** in methanol with polarizations parallel ( $\circ$ ) and perpendicular ( $\square$ ) to the exciting pulse. Inset: Fluorescence anisotropy decay for **1** in methanol.



**Figure 6.** Fluorescence anisotropy decay curves for **1** ( $\square$ ) and **2** ( $\circ$ ) solutions in ethanol. The thick solid lines correspond to single-exponential fits to the data.

dipole moment and the magnitude of the molecular dipole moment in the fluorescent state of each molecule. Because each of these coumarins is highly rigid, we do not expect significant differences between the excited- and ground-state geometries. For the optimized structures, we verified that all vibrational frequencies of the system were real. In every case, the default options<sup>37</sup> were kept for the convergence and optimization thresholds.

The geometries of solute–solvent supramolecules were optimized without geometry constraints using density functional theory (DFT) hybrid method with B3LYP. The triplet split valence polarized and diffuse 6-311++G(d,p) basis set was used for geometry optimization. All energies are reported without zero-point energy corrections. For the solute–solvent systems, molecular volumes were calculated as defined in the Gaussian program, that is, the volumes inside contour densities of 0.0001 and 0.0035 electrons/bohr<sup>3</sup> were both computed to an accuracy of about 10%.

## Results and Discussion

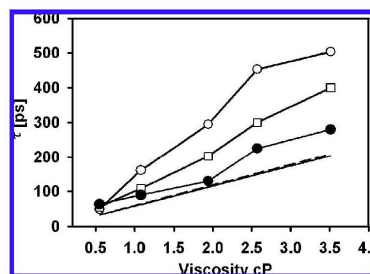
The fluorescent solutes of this study were chosen to determine the effect of  $-OH$  substitutions on the rotational relaxation time in hydrogen-bonding solvents. To be able to make valid comparisons, it was important to evaluate the extent to which the observed variations were trivially related to differences in their molecular size and shape.

The respective ellipsoid parameters for coumarins **1** and **2** were estimated from measurements of the molecular dimensions on electronic density isosurfaces from excited-state CIS calculations and are included in Table 1. Following the work of Kubinyi et al.,<sup>11</sup> we chose a value of 0.0035 e/Bohr<sup>3</sup> to build the isosurfaces. With these dimensions, the resulting  $V = 4\pi abc/3$

**TABLE 1: Geometric Parameters for the Hydrodynamic Rotational Diffusion Calculations**

compound	axial radii ( $\text{\AA}$ )	ellipsoid volume ( $\text{\AA}^3$ )	incremental method volume <sup>a</sup> ( $\text{\AA}^3$ )	$\theta^b$ (deg)
<b>1</b>	$4.94 \times 3.99 \times 1.90$	156.87	155.8	2.1
<b>2</b>	$4.96 \times 3.90 \times 1.90$	153.95	155.8	11.8
<b>C153</b>	$5.75 \times 5.19 \times 1.95$	243.75	245.5	16.1

<sup>a</sup> Calculated according to ref 38. <sup>b</sup> Calculated with the CIS method at the ground-state optimized geometry.



**Figure 7.** Anisotropy decay time,  $\tau$ , as a function of solvent viscosity for **1** ( $\square$ ), **2** ( $\circ$ ), and **C153** ( $\bullet$ ) and theoretically calculated times with slip boundary condition for **1** (—) and **2** (---). The data for **C153** correspond to the weighted average anisotropy relaxation time taken from ref 20.

ellipsoid volumes are nearly identical to the van der Waals volumes computed with the Edwards increment method, which is most commonly considered for these purposes.<sup>38</sup> The transition dipole moment directions ( $\theta$ ) were taken from the CIS calculations. Although the CIS excitation energies are known to have significant systematic errors, it has been seen that, in coumarins, the nature of the excited state is well described by this method because of the single-excitation character of the transition. Therefore, the directions of the transition moments are expected to be a good approximation. In this regard, we also calculated the  $\theta$  values with the time-dependent density functional theory (TD-DFT) using the same basis set and found that they differ from the CIS values by less than 10°. Using the TD-DFT values for  $\theta$  changes the (slip boundary conditions, SBCs) calculated reorientation time by less than 5 ps; therefore, the conclusions in these regards are not dependent on the method used for the excited-state calculations.

In Figure 7, we include the hydrodynamic estimates for **1** and **2** as a function of the solvent viscosity (lines without symbols). As can be seen, although the two dihydroxylated coumarins differ somewhat in molecular shape, they have practically the same estimated hydrodynamic reorientation times ( $\tau_{\text{hd}}$ , SBCs), and therefore, the observed differences in their reorientation time (see below) must be explained by the specific way they interact with the solvent shells. Next, we discuss the experimental findings in this context.

### Experimental Measurements of the Rotational Dynamics.

Measurements of the fluorescence up-conversion signals were made with the pump beam having parallel and perpendicular polarizations with respect to the sum-frequency mixing crystal's acceptance axis (vertical). With these traces, the fluorescence anisotropy was directly calculated as a function of delay time with the equation

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (7)$$

The rotational reorientation times of these two probes and their lithium salts are summarized in Table 2 and in Figures 7 and 8. Whereas most of the  $r(t)$  curves can be effectively described as single-exponential decays, only for the cases of **3** in *n*-pentanol and **4** in *n*-butanol are two-exponential decays required to fit the traces. In these two cases, the weighted average decay time was considered in our analysis. Comparing the results between **1** and **2**, it is clear that the rotational diffusion of the 5,7-dihydroxylated coumarin is slower than that of the 6,7-dihydroxylated one by up to about 45%. This trend is maintained from ethanol to pentanol, and the behavior is illustrated in Figure 6 for the case of the ethanol solutions. Because of the solvent molecular size, these differences appear to be absent for the particular case of methanol. As can be seen, the SBC hydrodynamic estimate accounts for only a small fraction of the observed rotational relaxation time (lines without symbols in Figure 7). More importantly, the hydrodynamic theory does not predict any difference between the two molecules.

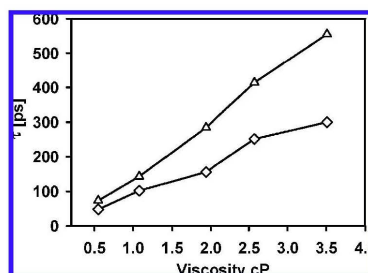
To consider the influence of the molecular dipole moment in the excited state in these observations and also to establish a comparison with a probe of larger size that retains the benzo-2-pyrone nucleus but without the two -OH sites of **1** and **2**, the reorientational data for **C153** were reviewed. The rotational relaxation of this molecule in linear alcohols has been studied previously, and here, these data are employed to put our results into context. We repeated some of the **C153** measurements and found excellent agreement with the most recently published results, which are included in Figure 7.<sup>20</sup> As can be seen, despite the larger molecular dimensions of **C153** (see Table 1), the rotational relaxations of both **1** and **2** are significantly slower. It should be also noted that the fluorescent state of **C153** has an appreciably large dipole moment [ $\mu_{S1} = 12.8$  D (syn structure) or 13.1 (anti structure)] by the TD-DFT method with the PBE0 functional and the 6-311G(d,p) basis set at the B3LYP/6-311G(d,p) geometry.<sup>39</sup> From this analysis, it is clear that the existence of nonspecific dipolar interactions with the linear alcohols does not result in anisotropy decay times longer than for compounds **1** and **2**. This observation is significant because it indicates that the slower orientational relaxations (in comparison with the **C153** times) are more directly related to localized hydrogen-bonding-type interactions. Importantly, the small differences in the calculated excited-state dipole moments (CIS method) of **1** ( $\mu_{S1} = 5.6$  D) and **2** ( $\mu_{S1} = 6.7$  D) are unlikely to be the main source for the differences observed between these two probes and are much more likely to be due to the way the solvent shells develop around the two hydroxyl groups (see below).

Comparisons of our results with the reorientation times of other coumarins with a single substitution contributes to a clearer understanding of the differences between the 6,7- and 5,7-dihydroxylated coumarins: The reorientation times of coumarin 151 (which is similar to coumarin 153 except it has only a primary amino group as a substituent in the benzenic ring) are within 10% of those of the 6,7-dihydroxylated species (**1**) but significantly faster than those for the 5,7-dihydroxylated coumarin (**2**) (see data for methanol, ethanol, and *n*-propanol for coumarin 151 in ref 20; the average times are considered). The very similar rotational diffusion behaviors of **1** and coumarin 151 can be understood if one considers that the proximity of the two -OH substitutions in **1** makes these two groups develop a partially shared solvation shell around them,

**TABLE 2: Experimental Rotational Reorientation Times in Various Solvents (ps)**

compound	methanol	ethanol	<i>n</i> -propanol	<i>n</i> -butanol	<i>n</i> -pentanol
<b>1</b>	55	109	203	300	400
<b>2</b>	49	162	295	453	504
<b>3</b>	48	103	178	251	349 (0.85) 23 (0.15) [300] <sup>a</sup>
<b>4</b>	73	143	333	88 (0.25) 523 (0.75) [414] <sup>a</sup>	550
<b>C153</b> <sup>b</sup>	49	72	110	225	280

<sup>a</sup> Coefficient of each exponential component included in parentheses, and weighted average included in brackets. <sup>b</sup> Average anisotropy decay time taken from ref 20.



**Figure 8.** Anisotropy decay time as a function of solvent viscosity for **3** ( $\diamond$ ) and **4** ( $\triangle$ ).

instead of acting like two separate interaction sites as in the case of **2**. In this regard, it is also possible that, for **1**, the formation of an intramolecular hydrogen bond between the two -OH groups impedes the development of all of the hydrogen-bonding interactions with the solvent, thereby acting similarly to a single interaction site. This possibility is further explored in the Energy Calculations of Solute-Solvent Complexes section.

The anisotropy decays of the double lithium salts of the coumarins were also studied, and the results are included in Figure 8. For the two salts, the trends observed for **1** and **2** are maintained (**3** versus **4**). That is, the anisotropy decay of the coumarin with 5,7 substitution is clearly slower than that of the coumarin with the 6,7 substitution. Also, the reorientation times of the lithium salt with 6,7 substitution are systematically shorter than for the respective parent coumarin (**1**). For the 5,7-substituted coumarin, there appears not to be a clear trend with respect to the differences in comparison with the dihydroxylated compound, as the rotational times are within experimental error. Several conductance and other electrochemical studies have pointed out the predominance of ion pairing in organic lithium salts, even in polar solvents, and particularly in systems with several interaction sites in the anion.<sup>40-43</sup> Therefore, it is expected that, in the solute-solvent interactions in **3** and **4**, to some extent, the lithium cation mediates or participates in any networking of dipolar interactions. The role of ion pairing in rotational dynamics has been studied by means of optically heterodyned polarization spectroscopy, fluorescence anisotropy, and conductivity measurements of ionic solutes in electrolyte solutions. The results showed an enhancement of mechanical friction due to the existence of solvent interactions with the ion pairs, which can exist as entities for times comparable to the rotational time scale of the solutes.<sup>44-47</sup> Although, in this study, the role of the ions in the rotational dynamics was not established with precision, we consider that the observation that, even in

TABLE 3: Volume, Total Energy, and Interaction Energy of 1 as a Function of Solvent

donor	solvent	volume ( $\text{\AA}^3$ )		total energy (hartree)	$\Sigma E^a$	IE <sup>b</sup> (kcal/mol)
		0.0001 e/bohr <sup>3</sup>	0.0035 e/bohr <sup>3</sup>			
O7	methanol	274.703	193.603	-802.76721	-802.75660	-6.7
	ethanol	350.639	206.801	-842.09780	-842.08728	-6.6
	propanol	346.687	232.444	-881.42251	-881.41200	-6.6
	butanol	375.166	230.780	-920.74726	-920.73677	-6.6
	pentanol	349.560	249.572	-960.07223	-960.06170	-6.6
O6	methanol	232.608	192.412	-802.76593	-802.75613	-6.1
	ethanol	354.475	218.383	-842.09785	-842.08681	-6.9
	propanol	339.946	217.782	-881.42256	-881.41153	-6.9
	butanol	339.580	237.936	-920.74734	-920.73630	-6.9
O6 O7	pentanol	350.390	244.873	-960.07233	-960.06123	-7.0
	methanol	277.018	188.874	-802.52326	-802.75660	146.4
	ethanol	267.690	181.924	-841.84539	-842.08728	151.8
	propanol	346.936	230.488	-881.16188	-881.41200	157.0
	butanol	311.700	253.523	-920.47824	-920.73677	162.2
	pentanol	350.091	249.238	-959.79481	-960.06170	146.4

<sup>a</sup> Energy of the noninteracting molecules. <sup>b</sup> Interaction energy.

TABLE 4: Volume, Total Energy and Interaction Energy of 2 as a Function of the Solvent

donor	solvent	volume ( $\text{\AA}^3$ )		total energy (hartree)	$\Sigma E^a$	IE <sup>b</sup> (kcal/mol)	IE/molecule <sup>c</sup> (kcal/mol)
		0.0001 e/bohr <sup>3</sup>	0.0035 e/bohr <sup>3</sup>				
O7	methanol	461.215	274.466	-1034.33013	-1034.28214	-30.1	-10
	ethanol	364.887	314.665	-1152.32018	-1152.27418	-28.9	-9.6
	propanol	535.922	379.017	-1270.29422	-1270.24834	-28.8	-9.6
	butanol	576.340	414.518	-1388.26881	-1388.22265	-29.0	-9.7
	pentanol	725.274	440.236	-1506.24365	-1506.19744	-29.0	-9.7
O5	methanol	333.652	246.122	-1034.33483	-1034.28673	-30.2	-10.1
	ethanol	496.169	312.882	-1152.32432	-1152.27877	-28.6	-9.5
	propanol	539.858	353.409	-1270.29845	-1270.25293	-28.7	-9.5
	butanol	510.134	419.246	-1388.27277	-1388.22724	-28.6	-9.5
	pentanol	723.547	444.046	-1506.24748	-1506.20203	-28.5	-9.5

<sup>a</sup> Energy of the noninteracting molecules. <sup>b</sup> Interaction energy. <sup>c</sup> Interaction energy per molecule of solvent.

the salts, the probe with 5,7 substitution has significantly slower rotational dynamics than the salt with 6,7 substitution corroborates the notion that the larger distance between the two interaction sites (in **4**) allows a more stable configuration of the solvent shell. Further insight into how these interactions might come from the following theoretical calculations on the neutral compounds.

**Energy Calculations of Solute–Solvent Complexes.** The simplest description of the solvation spheres of **1** and **2** can be made if one considers that a small number of fluctuating hydrogen bonds, to a first approximation, control the rotational dynamics in alcohol solution. Tables 3 and 4 summarize the interaction energies of the systems under study, and Figure 2 shows the structures of the supramolecular systems for the case of pentanol. First, we describe the solute–solvent complexes of **1**. For this coumarin, we observed that a single alcohol molecule can develop a simple hydrogen-bonding network that involves both –OH groups of the coumarin and that, because of the cooperative effects in the simplest network (see below), the addition of a larger number of solvent molecules does not significantly improve the overall stability of the system. Moreover, the geometry optimization showed no intramolecular hydrogen-bond formation. The interaction energy for **1** with the series of alcohols varies between 6.5 and 7.0 kcal/mol. This implies that the equilibrium is displaced toward the bonded system. The structures are similar for the series of alcohols from methanol to pentanol, introducing in the homologous series the new group in anti arrangement in relation to the chain. For the arrangement of 6,7-dihydroxy-4-methylcoumarin, **1**, the fundamental interaction would be expected to appear with the

solvent through the formation of a five- or six-membered ring because its formation originates in kinetic or thermodynamic features.<sup>46</sup> In the case of six-membered rings, this implies the existence of two cooperative hydrogen bonds. For the present study, the conformational minimum of the alcohol molecule that adopts the all-anti conformation was considered. There is no significant energy difference between the arrangements where the oxygen atom at position 7 is the donor or the acceptor (Table 3). When the hydrogen bridge is not cooperative, the system loses a significant amount of its stability, and therefore, its participation in the equilibrium can be disregarded (Table 3). Thus, the solvation in the hydroxylic region of the molecule is generated by the interaction energy of an alcohol molecule where the two donor–acceptor arrangements are highly populated. The molecular volume, considering the error associated with the method, has an anomalous behavior if one considers that it is not increased proportionally when additional methylene groups are added to the chain. However, this can be explained if we consider that some of the new methylenes better occupy the available space. Because of the anti conformation of the alkylic residue of the alcohol, it is located out of the plane of the coumarin, thus generating an angular system that should have an impact on the global solvation dynamics. Moreover, the volumes of the supramolecular aggregates of **1** and **2** with the solvent were calculated at the density isosurface values of 0.0001 e/Bohr<sup>3</sup> as the default value for the Gaussian calculation and 0.0035 e/Bohr<sup>3</sup> as the value at which the calculated parameters of the ellipsoids for the hydrodynamic estimations were obtained. It has been observed that, at the latter electron density value, the hydrodynamic molecular volume of a solute

calculated in this contribution from the geometrical parameters of an asymmetric ellipsoid containing the molecule is in agreement with the result obtained from the incremental method of Edwards, based on the van der Waals radii. For the supramolecular systems, it also shows better agreement when it is compared to the value obtained at  $0.0001 e/\text{Bohr}^3$  and therefore is best-suited for drawing comparisons between the supramolecular systems. For the systems that form six-membered rings, the angles (H)O–H–O–alkyl vary, depending on the substituent, between  $133^\circ$  and  $137^\circ$ , while the alkyl angle –OHO varies around  $168$ – $170^\circ$ .

On the other hand, the 5,7-dihydroxy-4-methylcoumarin (**2**)–alcohol systems cannot be stabilized by one or two solvent molecules because the additivity that strengthens the hydrogen bridge is lost. A minimum of three molecules is required to form cooperative hydrogen bridges that stabilize the system. This has an impact on the interaction energy that reaches values varying between 28 and  $30 \text{ kcal mol}^{-1}$ , depending on the type of alcohol used. This implies a contribution of  $9.5$ – $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  for each alcohol molecule that participates (Table 4). This energy is larger than that produced by the same alcohols in the coumarin derivative **1**. This is because, in the 12-membered rings, the cooperative hydrogen bridges reach O–H–O bond angles on the order of  $179^\circ$ . This strengthens the whole system. The magnitude of this energy for each molecule, 10 versus  $7 \text{ kcal mol}^{-1}$ , makes this evident.

It would be expected that, because of the stability of both aggregates, most of the time, the systems would remain bonded even when they formed part of a dynamic system. The disposition of the alkyl substituents in the complexes is of great interest. The central molecule is located in the coumarin plane, whereas those associated with the hydroxyl groups of the coumarin are positioned with one above and the other below the aforementioned plane.

## Conclusions

These results indicate that, when the hydroxy groups are separated by enough space to form networking solvation shells as in the case of coumarin **2**, the specific hydrogen-bonding interactions result in longer rotational relaxation times. Comparisons with the previously reported results for **C153** indicate that the nonspecific dielectric interactions with these associating solvents is not a significant source of friction because this coumarin with a larger excited-state dipole moment actually shows faster rotational dynamics than the less dipolar and smaller coumarins **1** and **2**.

Both the differences between **1** and **2** and the comparisons with **C153** indicate that specific interactions and particular hydrogen-bonding networks connected through the –OH sites are dominant in determining the rotational diffusion of small solutes in these protic solvents. The differences observed between **1** and **2** indicate that simply considering the number of hydrogen-bonding sites is not sufficient to quantitatively account for this behavior, as their relative positions can also influence the overall diffusion because of the specific ways the solvent can interact with the solute.

**Acknowledgment.** We are thankful to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, Grants 49921-Q and 42663-Q) and DGAPAIN209600 for financial support and also to DGSCA for CPU time. We are also grateful to the reviewers for their useful comments that led to the improvement of this article.

**Supporting Information Available:** Optimized geometries of the supramolecular complexes formed by the interaction between dihydroxylated coumarins **1** and **2** and *n*-alcohols  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ,  $n = 1$ – $5$ .  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of **4** in DMSO. ESI-MS (–) analyses of **3** and **4**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## References and Notes

- (1) Liu, M.; Ito, N.; Maroncelli, M.; Waldeck, D. H.; Oliver, A. M.; Paddon-Row, M. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17867–17876.
- (2) Mente, S.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3860–3876.
- (3) Crimmins, M. T.; Choy, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10237–10238.
- (4) Peon, J.; Polshakov, D.; Kohler, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6428–6438.
- (5) Bautista-Ibáñez, L.; Ramírez-Gualito, K.; Quiroz-García, B.; Rojas-Aguilar, A.; Cuevas, G. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 849–857.
- (6) Kurnikova, M. G.; Balabai, N.; Waldeck, D. H.; Coalson, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6121–6130.
- (7) Wiemers, K.; Kauffman, J. F. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 451–457.
- (8) Dutt, G. B. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 413–418.
- (9) Pereira, M. A.; Share, P. E.; Sarisky, M. J.; Hochstrasser, R. M. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2513–2522.
- (10) Moog, R. S.; Bankert, D. L.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1496–1501.
- (11) Kubinyi, M.; Grofcsik, A.; Papai, I.; Jones, W. *J. Chem. Phys.* **2003**, *286*, 81–96.
- (12) Srivastava, A.; Doraiswamy, S. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6197–6205.
- (13) Horng, M.-L.; Gardecki, J. A.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1030–1047.
- (14) Hartman, R. S.; Konitsky, W. M.; Waldeck, D. H.; Chang, Y. J.; Castner, E. W., Jr. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 7920–7930.
- (15) Dutt, G. B.; Singh, M. K.; Sapre, A. V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5994–6003.
- (16) Dutt, G. B.; Ghanty, T. K.; Singh, M. K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10845–10851.
- (17) Dutt, G. B.; Krishna, G. R.; Raman, S. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4732–4741.
- (18) Dela Cruz, J. L.; Blanchard, G. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10718–10724.
- (19) Dutt, G. B.; Ghanty, T. K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 4768–4774.
- (20) Kim, T. G.; Topp, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7653–7659.
- (21) Mondal, S.; Sahu, K.; Ghosh, S.; Sen, P.; Bhattacharyya, K. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13646–13652.
- (22) Gulmen, T. S.; Thompson, W. H. *Langmuir* **2006**, *22*, 10919–10923.
- (23) Massari, A. M.; Finkelstein, I. J.; Fayer, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3990–3997.
- (24) Yamaguchi, A.; Amino, Y.; Shima, K.; Suzuki, S.; Yamashita, T.; Teramae, N. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3910–3916.
- (25) Satoshi, H.; Haeng-Boo, K.; Noboru, K. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 366–372.
- (26) Nosenko, Y.; Kunitski, M.; Thummel, R. P.; Kyrchenko, A.; Herlich, J.; Waluk, J.; Riehn, C.; Brutschy, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10000–10001.
- (27) Suzuki, T.; Sota, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12603–12611.
- (28) Suzuki, T.; Kawashima, H.; Kotoku, H.; Sota, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12997–13005.
- (29) Ball, P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 74–108.
- (30) Dutt, G. B.; Doraiswamy, S. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2475–2491.
- (31) Fleming, G. R. *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*; Oxford University Press: London, 1986.
- (32) Perrin, F. *J. Phys. Radium* **1934**, *5*, 497–511.
- (33) Hu, C. M.; Zwanzig, R. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 4354–4357.
- (34) Sensior, R. J.; Hochstrasser, R. M. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2490.
- (35) Ferrando-Miguel, G.; Wu, P.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 193–204.
- (36) Morales-Cueto, R.; Esquivelzeta-Rabell, M.; Saucedo-Zugazagoitia, J.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 552–557.
- (37) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich,

- S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (38) Edward, J. T. *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 261–270.
- (39) Cave, R. J.; Castner, E. W., Jr. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12117–12123.
- (40) Krishnam, R.; Manaiiah, V.; Sethuram, B.; Mavaneeth Rao, T. *Phys. Chem. Liq.* **1990**, *22*, 163–167.
- (41) Kerdpaiboon, N.; Tomapatanaget, B.; Chailapakul, O.; Tuntulani, T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4797–4804.
- (42) Wain, A. J.; Wildgoose, G. G.; Heald, C. G. R.; Jiang, L.; Jones, T. G. J.; Compton, R. G. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3971–3978.
- (43) Neudörffer, A.; Fleury, M.-B.; Desvergne, J.-P.; Largeton, M. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 715–722.
- (44) Hartman, R. S.; Konitsky, W. M.; Waldeck, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9692–9700.
- (45) Balabai, N.; Waldeck, D. H. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2339–2347.
- (46) Balabai, N.; Kurnikova, M. G.; Coalson, R. D.; Waldeck, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7944–7951.
- (47) Dutt, G. B.; Ghanty, T. K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3257–3264.
- (48) Eliel, E. L.; Wilen, S. H. *Stereochemistry of Organic Compounds*; Wiley: New York, 1994; pp 678–682.

JP9010058

## Congresos

24-28 Septiembre 2006 XLI Congreso Mexicano de Química , D.F, México, sesión de posters **“Dinámica de difusión rotacional de 6,7-dihidroxi-4-metilcumarina y 5,7-dihidroxi-4-metilcumarina en n-alcoholes (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n=0-4</sub>OH). Estudios por fluorescencia con resolución temporal de femtosegundos“**. Constanca

22-26 Septiembre 2007 XLII Congreso Mexicano de Química , Guadalajara, Jalisco, sesión de posters **“Síntesis y propiedades de transferencia de energía de oligofenilacetilenos sustituidos“** Constanca

9-11 Abril 2008, 4ª Reunión de la Academia de Química Orgánica, Pátzcuaro, Michoacán sesión de posters **“Síntesis de olifenilacetilenos sustituidos“** Constanca.

15-19 Octubre 2008, 6<sup>th</sup> International Congress of Young Chemists “YoungChem 2008” Cracovia, Polonia, sesión de posters **“Synthesis of substituted oligophenylacetylenes”**

## Referencias

- (1) Lehn, J. M. *Chem Soc Rev* **2007**, 36, 151.
- (2) Yatsimirsky, A. K. *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry* **2004**, 809
- (3) Jonathan W. Steed, D. R. T., Karl J. Wallace *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry* John Wiley & Sons, Ltd: West Sussex, England, 2007.
- (4) van der Boom, T.; Hayes, R. T.; Zhao, Y.; Bushard, P. J.; Weiss, E. A.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **J. Am. Chem. Soc.** , 124,, 9582.
- (5) Smith, K. M. In *The Porphyrin Handbook*; Suslick, K. S., Kadish, K. M., Smith, K. M., Guilard, R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1972; Vol. 6.
- (6) Gouterman, M.; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, 1978; Vol. 3, p 1.
- (7) Alstrum-Acevedo, J. H.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6802.
- (8) Wasielewski, M. R. *J. Org. Chem.* **2006** 71, 5051.
- (9) Byrn, M. P.; Curtis, C. J.; Hsiou, Y.; Khan, S. I.; Sawin, P. A.; Tendick, S. K.; Terzis, A.; Strouse, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993** 115 9480.
- (10) Shmilovits, M.; Vinodu, M.; Goldberg, I. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2004**, 48 165.
- (11) Vinodu, M.; Goldberg, I. *New J. Chem.* **2004** 28 1250.
- (12) Abrahams, B. F.; Hoskins, B. F.; Michail, D. M.; Robson, R. *Nature* **1994**, 369, 727.
- (13) Fleischer, E. B.; Shachter, A. M. *Inorg. Chem.* **1991**, 3763–3769. .
- (14) Goldberg, I. *Chem. Commun.* **2005** 1243.
- (15) Goldberg, I. *CrystEngComm* **2008**, 10, 637.



- (16) Percec, V.; Ungar, G.; Peterca, M. *Science* **2006**, *313* 55.
- (17) Ercolani, G. *Struct. Bonding* **2006**, *121* 167.
- (18) Swiegers, G. F.; Malefetse, T. J. *Chem. Rev.* **2000** *100* 3483.
- (19) Samaroo, D.; Vinodu, M.; Chen, X.; Drain, C. M. *J. Comb. Chem.* **2007**, *9* 998.
- (20) Samaroo, D., City University of New York, 2007.
- (21) Callari, F. L.; Sortino, S. *Chem. Commun.* **2008**, 6179.
- (22) Kottas, G. S.; Clarke, L. I.; Horinek, D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105* 1281.
- (23) Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev* **2002**, *31*, 22.
- (24) Boyd, P. D. W.; Reed, C. A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 235.
- (25) Boyd, P. D. W.; Hodgson, M. C.; Chaker, L.; Rickard, C. E. F.; Oliver, A. G.; Brothers, P. J.; Bolskar, R.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10487.
- (26) Hosseini, A.; Hodgson, M. C.; Tham, F. S.; Reed, C. A.; Boyd, P. D. W. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 397.
- (27) Bonifazi, D.; Enger, O.; Diederich, A. F. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 390.
- (28) Imahori, H.; Fukuzumi, A. S. *Adv. Funct. Mater* **2004**, 525.
- (29) Sgobba, V.; Giancane, G.; Conoci, S.; Casilli, S.; Ricciardi, G.; Guldi, D. M.; Prato, M.; Valli, L. J. A. C. S., *129*, 3148–3156. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3148.
- (30) Liu, M.; Ito, N.; Maroncelli, M.; Waldeck, D. H.; Oliver, A. M.; Paddon-Row, M. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17867.
- (31) Mente, S.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem. A.* **1998**, *102* 3860.
- (32) Crimmins, M. T.; Choy, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10237.
- (33) Peon, J.; Polshakov, D.; Kohler, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 6428.
- (34) Bautista-Ibáñez, L.; Ramírez-Gualito, K.; Quiroz-García, B.; Rojas-Aguilar, A.; Cuevas, G. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 849.
- (35) Pereira, M. A.; Share, P. E.; Sarisky, M. J.; Hochstrasser, R. M. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2513.
- (36) Moog, R. S.; Bankert, D. L.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1496.
- (37) Kubinyi, M.; Grofcsik, A.; Papai, I.; Jones, W. *J. Chem. Phys.* **2003**, *286*, 81.
- (38) Srivastava, A.; Doraiswamy, S. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6197.
- (39) Horng, M.-L.; Gardecki, J. A.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem. A.* **1997**, *101*, 1030.
- (40) Hartman, R. S.; Konitsky, W. M.; Waldeck, D. H.; Chang, Y. J.; Castner, E. W. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 7920.
- (41) Dutt, G. B.; Singh, M. K.; Sapre, A. V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5994.
- (42) Dutt, G. B.; Ghanty, T. K.; Singh, M. K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10845.
- (43) Dutt, G. B.; Krishna, G. R.; Raman, S. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4732.
- (44) Dutt, G. B.; Ghanty, T. K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 4768.
- (45) Dela Cruz, J. L.; Blanchard, G. J. *J. Phys. Chem. A.* **2002**, 10718.
- (46) Kim, T. G.; Topp, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7653.
- (47) Mondal, S.; Sahu, K.; Ghosh, S.; Sen, P.; Bhattacharyya, K. *J. Phys. Chem. A.* **2006**, *110*, 13646.
- (48) Gulmen, T. S.; Thompson, W. H. *Langmuir* **2006**, *22*, 10919.
- (49) Massari, A. M.; Finkelstein, I. J.; Fayer, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3990.

- (50) Yamaguchi, A.; Amino, Y.; Shima, K.; Suzuki, S.; Yamashita, T.; Teramae, N. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3910.
- (51) Satoshi, H.; Haeng-Boo, K.; K., N. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 366.
- (52) Nosenko, Y.; Kunitski, M.; Thummel, R. P.; Kyrychenko, A.; Herbich, J.; Waluk, J.; Riehn, C.; Brutschy, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10000.
- (53) Suzuki, T.; Sota, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12603.
- (54) Suzuki, T.; Kawashima, H.; Kotoku, H.; Sota, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12997.
- (55) Ball, P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 74.
- (56) Dutt, G. B.; Doraiswamy, S. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2475.
- (57) Fleming, G. R. *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*; Oxford University Press: London, 1986.
- (58) Perrin, F. *J. Phys. Radium* **1934**, *5*, 497.
- (59) Hu, C. M.; Zwanzig, R. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 4354.
- (60) Costa, J. M. *Diccionario de Química Física*, 2005.
- (61) Morales-Cueto, R.; Esquivelzeta-Rabell, M.; Saucedo-Zugazagoitia, J.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 552.
- (62) Edward, J. T. *J. Chem. Ed.* **1970**, *47*, 261.
- (63) Cave, R. J.; Castner, E. W. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12117.
- (64) Krishnam, R.; Maniaiah, V.; Sethuram, B.; Mavaneeth Rao, T. *Phys. Chem. Liq.* **1990**, *22*, 163.
- (65) Kerdpaiboon, N.; Tomapatnaget, B.; Chailapakul, O.; Tuntulani, T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4797.
- (66) Wain, A. J.; Wildgoose, G. G.; Heald, C. G. R.; Jiang, L.; Jones, T. G. J.; Compton, R. G. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3971.
- (67) Neudörffer, A.; Fleury, M.-B.; Desvergne, J.-P.; Largeron, M. *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 715.
- (68) Jones, G.; Jackson, W. R.; Choi, C.; Bergmark, W. R. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 294.
- (69) Rechthaler, K.; Köhler, G. *Chem. Phys.* **1994**, *189*, 99.
- (70) Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- (71) Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11024.
- (72) Eliel, E. L.; Wilen, S. H. *Stereochemistry of Organic Compounds.*; Wiley: New York, 1994.
- (73) Frisch, M. J. e. a.; Gaussian, Inc., Wallingford CT: 2004. .
- (74) Ferrando-Miguel, G.; Wu, P.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G.; New *New J. Chem.* **2005**, *29*, 193.
- (75) Karrasch, S.; Bullough, P. A.; Ghosh, R. *The EMBO Journal* **1995**, *14*, 631.
- (76) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198.
- (77) Hayashi, T.; Ogoshi, H. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 355.
- (78) Lee, C.; Lee, D. H.; Hong, J.-I. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8665.
- (79) Silvo, A.; Mauro, B.; Eliana, G.; Enzo, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 747.
- (80) Takemura, T.; Ohta, N.; Nkajima, S.; Sakata, I. *Photochem. Photobiol.* **1991**, *54*, 683.
- (81) Jiang, D.-L.; Aida, T. *Nature* **1997**, *388*, 454.
- (82) Mukamel, S. *Nature* **1997**, *388*, 425.

- (83) Adronov, A.; Fréchet, J. M. *J. Chem. Commun.* **2000**, 1701.
- (84) Gilat, S. L.; Andronov, A.; Fréchet, J. M. *J. Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 142.
- (85) Adronov, A.; Gilat, S. L.; Fréchet, J. M. J.; Ohta, K.; Neuwahl, F. V. R.; Fleming, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1175.
- (86) Hania, P. R.; Heijs, D. J.; Bowden, T.; Pugzlys, A.; van Esch, J.; Knoester, J.; Duppen, K. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 71.
- (87) Lor, M.; De, R.; Jordens, S.; De Belder, G.; Schweitzer, G.; Cotlet, M.; Hofkens, J.; Weil, T.; Herrmann, A.; Müllen, K.; Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2083.
- (88) Maus, M.; Mitra, S.; Lor, M.; Hofkens, J.; Weil, T.; Herrmann, A.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3961.
- (89) Maus, M.; De, R.; Lor, M.; Weil, T.; Mitra, S.; Wiesler, U.-M.; Herrmann, A.; Hofkens, J.; Vosch, T.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7668.
- (90) Karni, Y.; Jordens, S.; De Belder, G.; Schweitzer, G.; Hofkens, J.; Gensch, T.; Maus, M.; De Schryver, F. C.; Hermann, A.; Müllen, K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 73
- (91) Karni, Y.; Jordens, S.; De Belder, G.; Hofkens, J.; Schweitzer, G.; De Schryver, F. C.; Herrmann, A.; Müllen, K. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9378.
- (92) De Belder, G.; Schweitzer, G.; Jordens, S.; Lor, M.; Mitra, S.; Hofkens, J.; De Feyter, S.; Van der Auweraer, M.; Herrmann, A.; Weil, T.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 49.
- (93) De Schryver, F. C.; Boens, N.; Put, T. *Adv. Photochem.* **1977**, *10*, 359.
- (94) Becker, H. D.; Sandors, K. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *55*, 458.
- (95) Mataga, N.; Kubota, T. *Molecular Interactions and Electronic Spectra*; Dekker: New York, 1970.
- (96) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Plenum: New York, 1983.
- (97) Förster, T. *Ann. Phys.* **1948**, *2*, 55.
- (98) Clegg, R. M. In *Fluorescence Imaging Spectroscopy and Microscopy*; Wang, X. F., Herman, B., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1996, p 179.
- (99) Levy, S. T.; Speiser, S. J. *Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3585.
- (100) Jortner, J.; Rice, S. A.; Katz, J. L.; Choi, S.-I. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 309.
- (101) Smith, T. A.; Shipp, D. A.; Scholes, G. D.; Ghiggino, K. P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *80*, 177.
- (102) Hoffmann, R.; Imamura, A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *90*, 1499.
- (103) Hoffmann, R. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 19.
- (104) Paddon-Row, M. N. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 245.
- (105) Paddon-Row, M. N.; Wong, S. S.; Jordan, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1710.
- (106) Shephard, M. J.; Paddon-Row, M. N.; Jordan, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5328.
- (107) Monberg, E. M.; Kopelman, R. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *58*, 492.
- (108) Klafter, J.; Jortner, J. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *60*, 5.

- (109) Closs, G. L.; Calcaterra, L. T.; Green, N. J.; Penfield, K. W.; Miller, J. R. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3673.
- (110) Oevering, H.; Paddon-Row, M. N.; Heppener, M.; Oliver, A. M.; Cotsaris, E.; Verhoeven, J. W.; Hush, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3285.
- (111) McConnell, H. M. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 508.
- (112) Newton, M. D. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767
- (113) Jordan, K. D.; Paddon-Row, M. N. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 395.
- (114) Todd, M. R.; Nitzan, A.; Ratner, M. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 29.
- (115) Reimers, J. R.; Hush, N. S. *Chem. Phys.* **1989**, *134*, 323.
- (116) Reimers, J. R.; Hush, N. S. *Chem. Phys.* **1990**, *146*, 89.
- (117) Geiger, F.; Stoldt, M.; H., S.; P., B.; Umbach, E. *Advan. Mater.* **1993** *5* 922.
- (118) Gamier, F.; Horowitz, G.; Peng, X.; Fichou, D. *Advan. Mater.* **1990** *2* 592.
- (119) Emele, P.; Meyer, D. U.; Holl, N.; Port, H.; Wolf, H. C.; Würthner, F.; Bäuerle, P.; Effenberger, F. *Chem. Phys.* **1994**, *181*, 417.
- (120) Würthner, F.; Vollmer, M. S.; Effenberger, F.; Emele, P.; Meyer, D. U.; Port, H.; Wolf, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8090.
- (121) Gust, D.; Moore, T. A. *Science* **1989**, *244* 35.
- (122) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Devadoss, C.; Liddell, P. A.; Hemant, R.; Nieman, R. A.; Demanche, L. J.; De Graziano, J. M.; Gouni, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3590.
- (123) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Macpherson, A. N.; Lopez, A.; DeGraziano, J. M.; Gouni, I.; Bittermann, E.; Seely, G. R.; Gao, F.; Nieman, R. A.; Ma, X. C.; Demanche, L. J.; Hung, S.-C.; Luttrull, D. K.; Lee, S.-J.; Kerrigan, P. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11141.
- (124) Effenberger, F.; Wolf, H. C. *New J. Chem.* **1991**, *15*, 117.
- (125) O'Neil, M. P.; Niemczyk, M. P.; Svec, W. A.; Gosztola, D.; Gaines, G. L., III; Wasielewski, M. R. *Science* **1992**, *257*, 63.
- (126) Lehn, J.-M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- (127) Holl, N.; Port, H.; Wolf, H. C.; Strobel, H.; Effenberger, F. *Chem. Phys.* **1993**, *176*, 215.
- (128) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- (129) Diedrich, F. *Metal-catalyzed cross coupling reactions*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany.
- (130) Suzuki, A. *Pure Appl. Chem* **1994**, *66*, 213.
- (131) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett* **1975**, 4467.
- (132) Hu, J. S.; Guo, Y. G.; Liang, H. P.; Wan, L. J.; Jiang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17090
- (133) Kadish, K.; Smith, K. M.; Guiard, R.; Press, A., Ed. New York, 2000, 2003; Vol. 1-20.
- (134) Stang, P. J.; Olenyuk, B. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502.
- (135) Lipstman, S.; Muniappan, S.; Golberg, I. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1682.
- (136) Hasobe, T.; Imahori, H.; Kamat, P. V.; Ahn, T. K.; Kim, S. K.; Kim, D.; Fujimoto, A.; Hirakawa, T.; Fukuzumi, S. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *127*, 1216.
- (137) Tong, L. H.; Wietor, J.-L.; Clegg, W.; Raithby, P. R.; Pascu, S. I.; Sanders, J. K. M. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3035.
- (138) Olmstead, M. M.; Nurco, D. *J. Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 109.

- (139) Imahori, H.; Fujimoto, A.; Kang, S.; Hotta, H.; Yoshida, K.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Isoda, S.; Isosomppi, M.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H. *Chem.Eur. J.* **2005**, *11*, 7265.
- (140) Sato, H.; Tashiro, K.; Shinmori, H.; Osuka, A.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13086.
- (141) Yanagisawa, M.; Tashiro, K.; Yamasaki, M.; Aida, T. *J. Am. Chem.Soc.* **2007**, *129*, 11912.
- (142) Sun, K.; Mauzerall, D. C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1996**, *93*, 10758.
- (143) Hwang, K. C.; Mauzerall, D. C. *Nature* **1993**, *361*, 138.
- (144) Steinberg-Yfrach, G.; Rigaud, J. L.; Durantini, E. N.; Moore, A. L.; Gust, D.; Moore, T. A. *Nature* **1998**, *392*, 479.
- (145) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- (146) Atwood, J. L.; Barbour, L. J.; Raston, C. L.; Sudria, I. B. N. *Angew.Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 981.
- (147) Yoshida, Z.; Takekuma, H.; Takekuma, S.; Matsubara, Y. *Angew.Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1597.
- (148) Steed, J. W.; Junk, P. C.; Atwood, J. L.; Barnes, M. J.; Raston, C. L.; Burkhalter, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10346.
- (149) Balch, A. L.; Lee, J. W.; Noll, B. C.; Olmstead, M. M. *J. Chem.Soc., Chem. Commun.* **1993**, 56.
- (150) Crane, J. D.; Hitchcock, P. B.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. M. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1764.
- (151) Olmstead, M. M.; Hao, L.; Balch, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 85.
- (152) Olmstead, M. M.; Ginwalla, A. S.; Noll, B. C.; Tinti, D. S.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7737.
- (153) Ikeda, A.; Fukuhara, C.; Shinkai, S. *Chem. Lett.* **1997**, 407.
- (154) Drovetskaya, T.; Reed, C. A.; Boyd, P. D. W. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7971.
- (155) Imahori, H.; Hagiwara, K.; Akiyama, T.; Taniguchi, S.; Okada, T.; Sakata, Y. *Chem. Lett.* **1995**, 265.
- (156) Imahori, H.; Sakata, Y. *Chem. Lett.* **1996**, 199.
- (157) Liddell, P. A.; Kuciauskas, D.; Sumida, J. P.; Nash, B.; Nguyen, D.; Moore, A. L.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 1400.
- (158) Imahori, H.; Yamada, K.; Hasegawa, M.; Taniguchi, S.; Okada, T.; Sakata, Y. *Angew.Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2626.
- (159) Imahori, H.; Sakata, Y. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 537.
- (160) Kuciauskas, D.; Lin, S.; Seely, G. R.; Moore, A. L.; Gust, D.; Drovetskaya, T.; Reed, C. A.; Boyd, P. D. W. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15926.
- (161) Sun, Y.; Drovetskaya, T.; Bolskar, R. D.; Bau, R.; Boyd, P. D. W.; Reed, C. A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3642.
- (162) Dietel, E.; Hirsch, A.; Eichhorn, E.; Rieker, A.; Hackbarth, S.; Röder, B. *Chem. Commun.* **1998**, 1981.
- (163) Xiao, J.; Savina, M. R.; Martin, G. B.; Francis, A. H.; Meyerhoff, M. E. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 9341.
- (164) Sun, Y.; Drovetskaya, T.; Bolskar, R. D.; Bau, R.; Boyd, P. D. W.; Reed, C. A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3642.

- (165) Boyd, P. D. W.; Hodgson, M. C.; Rickard, C. E. F.; Oliver, A. G.; Chaker, L.; Brothers, P. J.; Bolskar, R. D.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 10487.
- (166) Roethlisberger, U. 2000 - 2002.
- (167) Sun, D.; Tham, F. S.; Reed, C. A.; Chaker, L.; Boyd, P. D. *J Am Chem Soc* **2002**, *124*, 6604.
- (168) Boyd, P. D. W.; Hodgson, M. C.; Chaker, L.; Rickard, C. E. F.; Oliver, A. G.; Brothers, P. J.; Bolskar, R.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *J. Am. Chem.Soc.* **1999**, *121*, 10487.
- (169) Collins, C.; Foulkes, J.; D. Bond, A.; Klinowski, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 5323.