



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS
COMPUESTOS DENDRIMÉRICOS CON GRUPOS
PIRENO Y FULERENO C₆₀**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

P R E S E N T A:

JULIO CÉSAR GONZÁLEZ ORTEGA



MÉXICO, D.F. A 25 DE NOVIEMBRE DE 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Sofía Guillermina Burillo Amezcua

VOCAL: Yolanda Caballero Arroyo

SECRETARIO: Ernesto Rivera García

1er. SUPLENTE: José Manuel Méndez Stivalet

2° SUPLENTE: Juan Gómez Dueñas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**Laboratorio de Síntesis de Polímeros E-105 del Instituto De
Investigaciones En Materiales U.N.A.M.**

ASESOR DEL TEMA: DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA

SUPERVISOR TÉCNICO: DRA. MIREILLE VONLANTHEN

SUSTENTANTE: JULIO CÉSAR GONZÁLEZ ORTEGA

ÍNDICE

ÍNDICE	i
ABREVIATURAS	iii
RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. ANTECEDENTES	5
2.1. Luminiscencia	5
2.1.1. Transiciones Electrónicas	6
2.1.2. Fluorescencia.....	9
2.1.2.1. Tiempo de Vida de Fluorescencia.....	11
2.1.2.2. Rendimiento Cuántico.....	12
2.1.2.3. Disminución de la Intensidad de la Fluorescencia: Quenching.....	13
2.2. Transferencia de Energía.....	15
2.3. Dendrímeros.....	17
2.3.1. Estructura	18
2.3.2. Síntesis.....	19
2.3.2.1. Síntesis Divergente	20
2.3.2.2. Síntesis Convergente	21
2.4. Pireno	22
2.4.1. Fotofísica	23
2.4.2. Excímeros	25
2.5. Fulereo	27
2.5.1. Fulereo C ₆₀	28
2.5.1.1. Propiedades Electrónicas	28
2.5.1.2. Estados Excitados	29
2.6. Diadas Pireno-Fulereo.....	30
3. OBJETIVOS.....	33
3.1. Objetivo General	33
3.2. Objetivos Particulares	33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
4.1. Síntesis.....	35
4.2. Caracterización de los Compuestos Obtenidos.....	38

4.2.1.	Caracterización del Compuesto (3)	38
4.2.2.	Caracterización del Compuesto (4)	40
4.2.3.	Caracterización del compuesto (5).....	43
4.3.	Propiedades Ópticas de los Compuestos	48
4.3.1.	Propiedades Ópticas del Compuesto (4).....	48
4.3.2.	Propiedades Ópticas del Compuesto (5).....	51
4.3.3.	Determinación del Rendimiento Cuántico	54
5.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	57
5.1.	Condiciones Generales.....	57
5.2.	Síntesis de los Dendrones Marcados con Pireno	58
5.2.1.	Síntesis de Py_1-G_0Br (2).....	58
5.2.2.	Síntesis de Py_2-G_1OH (3)	59
5.3.	Síntesis del Dendrímero de Primera Generación Marcado con Pireno	60
5.3.1.	Síntesis de Py_2MPy_2 (4).....	60
5.4.	Síntesis del Dendrímero de Primera Generación con Unidades Pireno y Fullerenos... 61	
5.4.1.	Síntesis de Py_2FPy_2 (5)	61
5.5.	Estudios de Absorción y de Emisión de los Productos Finales.....	62
5.5.1.	Compuesto (4).....	62
5.5.2.	Compuesto (5).....	63
6.	CONCLUSIONES	64
7.	REFERENCIAS	65
8.	ANEXOS	73
8.1.	Py_1-G_0Br	73
8.2.	Py_2-G_1OH	74
8.3.	Py_2MPy_2	75
8.4.	Py_2FPy_2	78
8.5.	Absorción-Emisión Pireno	81

ABREVIATURAS

18-Corona-6	1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano
δ	Desplazamiento químico
d	Señal doblete en RMN
DBU	1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-7-undeceno
DCM	Diclorometano
DEPT	Mejora sin distorsión por transferencia de polarización
DPTS	p-toluensulfonato de dimetilaminopiridinio
EM	Espectrometría de masas
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier
m	Señal multiplete en RMN
m/z	Relación masa/carga en EM
MALDI-TOF	Desorción / ionización láser asistida por matriz-Tiempo de vuelo
Py	Pireno
Py₁-G₀Br	1-(4-bromobutil)pireno
PyFC₁₂	5-bis(dodeciloxi)bencil-4-(piren-1-il)butilmalonato-Fulereo C ₆₀
PyFN	Fuleropirrolidina
PyFPy	bis(4-(piren-1-il)butil)malonato-Fulereo C ₆₀
PyMC₁₂	3,5-bis(dodeciloxi)bencil-4-(piren-1-il)butilmalonato
PyMCOOH	Ácido 3-oxo-3-(4-piren-1-il)butoxi)propanoico
PyMPy	bis(4-(piren-1-il)butil)malonato

Py₂CHO	3,5-bis(4-piren-1-il)butoxi)benzaldehído
Py₂FC₁₂	3,5-bis(4-(piren-4-il)butoxi)bencil-3,5-bis(dodeciloxi)bencilmalonato-Fulereno C ₆₀
Py₂FPy₂	bis(3,5-bis(4-(piren-1-il)butoxi)bencil)malonato-Fulereno C ₆₀
Py₂-G₁OH	(3,5-bis(4-(piren-1-il)butoxi)fenil)metanol
Py₂MC₁₂	3,5-bis(4-(piren-4-il)butoxi)bencil-3,5-bis(dodeciloxi)bencilmalonato
Py₂MPy₂	bis(3,5-bis(4-(piren-1-il)butoxi)bencil)malonato
RMN ¹³C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono-13
RMN ¹H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
s	Señal singulete en RMN
t	Señal triplete en RMN
UV-Vis	Ultravioleta-visible
THF	Tetrahidrofurano

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se reporta la síntesis, mediante el método convergente, de dos nuevos compuestos dendríticos de primera generación tipo Fréchet (Py_2MPy_2 y Py_2FPy_2) con 4 unidades pireno en la periferia y en el segundo caso incorporando una unidad fulereno en el núcleo del dendrímico. El dendrón de primera generación tipo Fréchet ($\text{Py}_2\text{-G}_1\text{OH}$) se obtuvo mediante la reacción de condensación entre 1-pirenbutanol y alcohol 3,5-dihidroxibencílico. Posteriormente, este dendrón se acopló a un núcleo de bismalonato a través de una reacción de esterificación en estado fundido con ácido de Meldrum.

Para estudiar la potencial transferencia de energía desde las unidades pireno periféricas (grupos donadores) se incorporó en el núcleo una unidad que pudiera actuar como grupo aceptor. Así una unidad fulereno fue adicionada mediante una reacción de Bingel-Hirsch sobre el núcleo bismalonato. Los compuestos dendríticos finales fueron caracterizados mediante espectroscopía de FT-IR, RMN- ^1H y ^{13}C y sus propiedades ópticas fueron estudiadas mediante espectroscopía de absorción y espectroscopía de fluorescencia.

Mediante los estudios de fluorescencia se determinó que la incorporación de la unidad fulereno en el núcleo del dendrón provoca una casi total desactivación de la emisión de excímero del compuesto dendrítico precursor. Lo anterior se atribuye a una transferencia de energía (RET) desde las unidades pireno en estado excitado hacia la unidad fulereno en su estado basal.

1. INTRODUCCIÓN

La síntesis racional de polímeros con arquitecturas moleculares controladas representa uno de los principales logros de los químicos en la búsqueda de materiales que posean nuevas propiedades para su aplicación práctica. Tras el descubrimiento de los dendrímeros^{1,2}, éstos han llamado la atención de la comunidad científica debido a que sus complejas arquitecturas los proveen de propiedades únicas, tanto físicas como químicas. Así, su estructura ha sido aprovechada para añadir diferentes grupos funcionales en cada una de sus regiones. Dichas unidades pueden ser enlazadas de manera covalente o coordinativa, además de poder contenerse de manera no covalente entre las cavidades de la estructura dendrítica. Se han obtenido una amplia gama de dendrímeros, pero la investigación de éstos conteniendo unidades fotoactivas, en cualquiera de sus regiones, es particularmente interesante y ha crecido velozmente en los últimos años. Un par de puntos importantes en este campo de investigación son sus funciones como sensores³ y de recolectores de luz (light harvesting)^{4,5}. Estos tipos de dendrímeros han sido utilizados en dispositivos foto y electroactivos con aplicaciones en química, medicina y ciencia de materiales⁶. Dependiendo de la naturaleza de los cromóforos adicionados y su ubicación dentro de la estructura del dendrímero, se pueden presentar procesos de formación de excímero, transferencia de energía de resonancia y transferencia de carga. Cabe mencionar que la eficiencia de las tecnologías fotovoltaicas existentes ha sido mejorada debido al conocimiento derivado del estudio de dendrímeros fotoactivos⁷⁻¹⁰. Entre los muchos compuestos dendríticos fotoactivos que han sido preparados a la fecha, sólo unos cuantos contienen pireno, el cual es un cromóforo ampliamente usado como marcador fluorescente.

El pireno es un cromóforo muy atractivo debido a sus propiedades ópticas intrínsecas tales como alto rendimiento cuántico, larga vida de la fluorescencia y su capacidad para formar excímeros¹¹. Precisamente esta última característica ha hecho que se tenga un amplio uso del pireno como marcador fluorescente para la caracterización de macromoléculas de diversos tamaños y arquitecturas. De hecho, esta molécula ha sido reportada como “la sonda

fluorescente más ampliamente usada en el estudio de polímeros mediante espectroscopia de fluorescencia”¹¹. Se han incorporado unidades pireno a diferentes sistemas con el fin de llevar a cabo diversos estudios: dinámica de cadenas poliméricas¹²⁻¹⁶, dinámica interna de dendrímeros^{15,17} y estudios de formación micelar^{18,19}, por mencionar algunos. También se ha utilizado al pireno como cromóforo antena en diadas en aplicaciones de conversión de energía solar²⁰. En nuestro grupo de trabajo se han llevado a cabo estudios sobre las propiedades fotofísicas de algunos compuestos modelo conteniendo pireno²¹, se ha incorporado pireno en varias arquitecturas macromoleculares con el fin de diseñar nuevos materiales funcionales con comportamientos ópticos interesantes^{22,23} y se han llevado a cabo estudios de las propiedades fotofísicas de una nueva familia de porfirinas dendronizadas marcadas con unidades pireno²⁴ para conocer los procesos dinámicos del pireno en macromoléculas. En la literatura sólo unos cuantos compuestos dendríticos que presentan unidades pireno y fullereno enlazados covalentemente a su arquitectura han sido reportados.²⁵⁻²⁹

Tras el descubrimiento de los fullerenos, en 1985³⁰, se generó una amplia e importante rama de investigación debido a las propiedades únicas presentadas por este tipo de compuestos. Así, la energía fotovoltaica con base en derivados de fullereno C₆₀ es una de las áreas de investigación más activas en la ciencia de materiales, debido a la gran actuación de estas moléculas en las tecnologías emergentes para la conversión de energía solar³¹. Si bien el fullereno C₆₀ presenta propiedades electrónicas únicas e interesantes, también posee una desventaja importante al igual que otros alótopos del carbono, su escasa solubilidad en disolventes orgánicos. Es por ello que uno de los principales objetivos de cualquier funcionalización realizada al fullereno C₆₀ es el de brindarle solubilidad en disolventes orgánicos. Otro objetivo importante de dichas modificaciones consiste en mejorar su absorción en la región del UV-Vis ya que este aspecto es deseable para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos orgánicos³². Ambas metas deben lograrse sin afectar las propiedades fotofísicas y/o electroquímicas del fullereno C₆₀. Se han realizado modificaciones al fullereno C₆₀ tales como la incorporación de tetratiofulvalenos^{33,34}, unión de diferentes porfirinas³⁵ e introducción de

azobencenos³⁶. Si bien la ciencia de los polímeros está hoy en día bien desarrollada y se puede considerar perfectamente establecida, esto no es el caso de los polímeros que contienen fullereno, ya que sólo han sido reportados durante la última década³⁷.

2. ANTECEDENTES

2.1. Luminiscencia

La luminiscencia es el proceso de emisión de fotones, en los rangos del ultravioleta-visible o infrarrojo del espectro electromagnético, proveniente de una especie electrónicamente excitada. Existen diversos tipos de luminiscencia y su clasificación se basa en el modo de excitación.

Tabla 1 Tipos de luminiscencia

Fenómeno	Modo de excitación
Fotoluminiscencia (Fluorescencia, fosforescencia, fluorescencia retardada)	Absorción de luz (fotones)
Radioluminiscencia	Radiación ionizada (Rayos X, α , β , γ)
Catodoluminiscencia	Rayos catódicos
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Termoluminiscencia	Calentamiento posterior a un almacenamiento de energía (Irradiación radiactiva, por ejemplo)
Quimiluminiscencia	Proceso químico (Oxidación, por ejemplo)
Bioluminiscencia	Proceso bioquímico
Triboluminiscencia	Fuerzas de fricción y electrostáticas
Sonoluminiscencia	Ultrasonido

Dos casos particulares de luminiscencia son la fluorescencia y la fosforescencia. Para estos dos casos, el modo de excitación es a través de la absorción de un fotón, esto provoca que la especie que absorbe dicho fotón alcance un estado electrónico excitado. La desactivación de ésta, acompañada de una emisión de fotones se conoce como fotoluminiscencia (fluorescencia, fosforescencia o fluorescencia retardada); uno de los posibles efectos físicos resultantes de la interacción entre luz y materia.

El tiempo de vida de una molécula orgánica excitada es del orden de 10^{-8} a 10^{-9} s. Este tiempo de vida representa la ventana de tiempo experimental en el cuál puede llevarse a cabo la observación de procesos dinámicos. Posterior a la excitación de la molécula por la absorción de un fotón, ésta puede regresar a

su estado basal presentando fluorescencia. Sin embargo otras vías de desactivación también son posibles: conversión interna, cruce intersistema. Estos procesos son usualmente ilustrados en un esquema llamado diagrama de Jablonski.³⁹

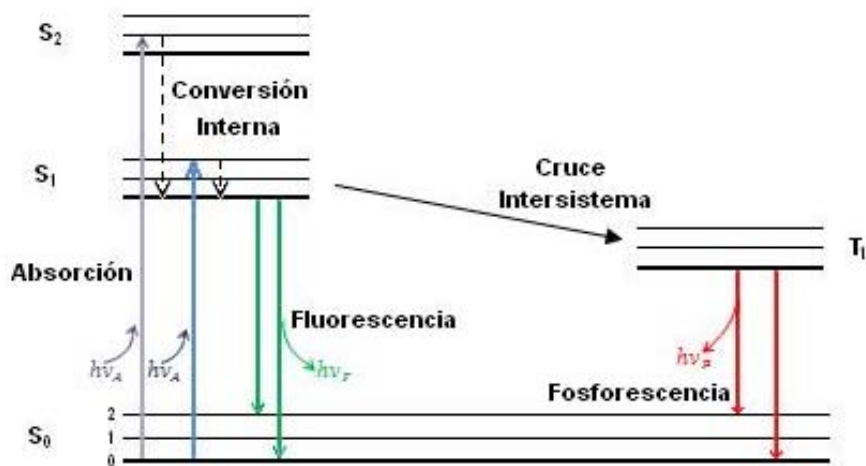


Figura 2.1 Diagrama de Jablonski

Puede existir una competencia entre las diversas vías de desactivación antes mencionadas con la emisión de fluorescencia si éstas se llevan a cabo en una escala de tiempo comparable con el tiempo de vida de la molécula excitada (nanosegundos).

2.1.1. Transiciones Electrónicas

Una transición electrónica consiste en la promoción de un electrón, mediante la absorción de un fotón, desde un orbital de una molécula en estado basal hacia un orbital desocupado. Una vez que dicha promoción se lleva a cabo se dice que la molécula se encuentra en un estado excitado.

La absorción de un fotón por parte de una molécula que posea un orbital σ y un orbital π puede resultar en una promoción de uno de los electrones del orbital π hacia un orbital de antienlace denotado como π^* , siempre que el fotón

absorbido sea de una energía apropiada. Esta transición electrónica se denota $\pi \rightarrow \pi^*$. Para llevar a cabo la promoción de uno de los electrones σ se requiere de una cantidad de energía mucho mayor.³⁸

Las moléculas con heteroátomos, como el oxígeno y el nitrógeno, pueden poseer electrones de no enlace y sus orbitales moleculares correspondientes son llamados orbitales n . Es posible llevar a cabo la promoción de un electrón de no enlace hacia un orbital de antienlace. La transición correspondiente se denota como $n \rightarrow \pi^*$.

La energía involucrada en estas transiciones sigue, generalmente, el siguiente orden:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

Dos tipos importantes de orbitales a considerar son el orbital molecular ocupado de mayor energía y el orbital molecular desocupado de menor energía (HOMO y LUMO, respectivamente, por sus siglas en inglés). Estos dos orbitales se refieren al estado basal de la molécula en cuestión.

Cuando uno de los dos electrones pertenecientes a un orbital molecular de una molécula en estado fundamental o basal es promovido a un orbital molecular de mayor energía, en principio, su spin no cambia por lo que el número cuántico de spin ($S = \sum s_i$, con $s = +\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$) permanece siendo igual a cero. Debido a que la multiplicidad tanto del estado basal como del estado excitado ($M = 2S + 1$) es igual a 1, ambos son llamados estados singulete (generalmente denotado S_0 para el estado basal y S_1, S_2, \dots para los estados excitados). En este caso la transición correspondiente se conoce como transición singulete-singulete. Cabe mencionar que existen casos en los que el estado fundamental no es un estado singulete.³⁸

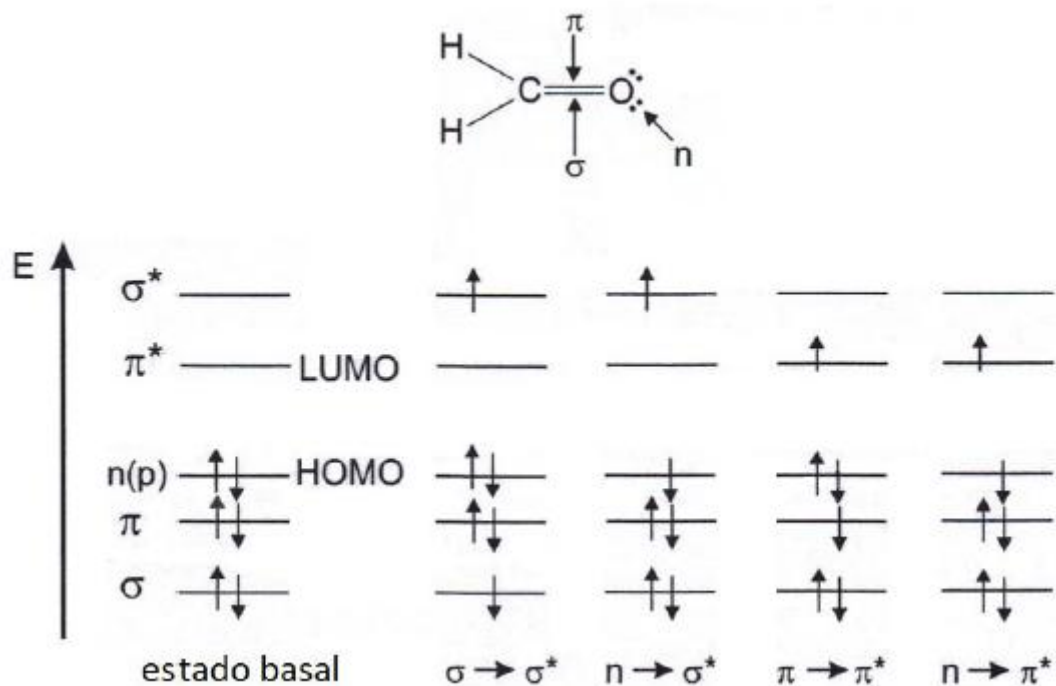


Figura 2.2 Niveles energéticos de los orbitales moleculares del formaldehído y sus posibles transiciones electrónicas

Una molécula en un estado excitado singulete puede experimentar una conversión a un estado donde el electrón promovido ha cambiado su spin; debido a que ahora se tienen dos electrones con spines paralelos, el número total cuántico de spin es 1 y la multiplicidad es 3. Dicho estado es llamado estado triplete debido a que corresponde a tres estados de igual energía. Esta conversión se conoce como cruce intersistema.

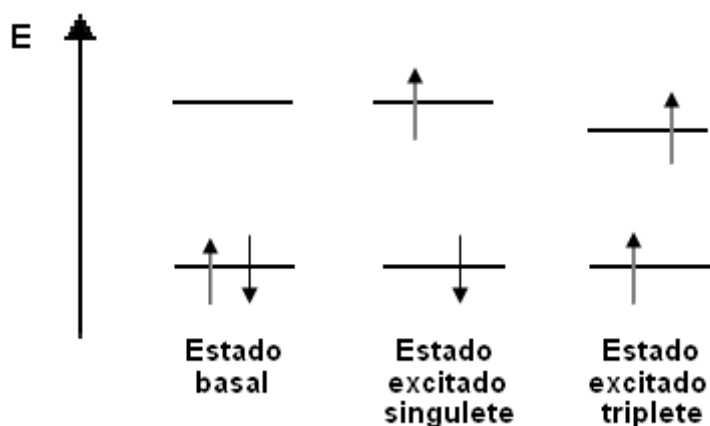


Figura 2.3 Distinción entre estados singulete y triplete

De acuerdo con la regla de Hund, el estado triplete tiene una energía menor que aquella del estado singlete de la misma configuración.³⁸

2.1.2. Fluorescencia

La relajación $S_1 \rightarrow S_0$ acompañada de una emisión de fotones se denomina fluorescencia.³⁸ Tras la absorción de un fotón por una molécula en su estado fundamental y la consiguiente ocupación de estados electrónicos excitados, la emisión radiativa, tanto fluorescencia como fosforescencia, se lleva a cabo desde el estado excitado de menor energía de dicha molécula (Figura 2.1). Lo anterior se conoce como regla de Kasha.⁴⁰ Tras la excitación a niveles electrónicos y vibracionales más altos, el exceso de energía es rápidamente disipado, dejando al fluoróforo en el estado vibracional más bajo de S_1 . Esta relajación ocurre en aproximadamente 10^{-12} s. Debido a esta rápida relajación, los espectros de emisión son usualmente independientes de la longitud de onda de excitación. Existen algunas excepciones, tales como fluoróforos que existen en dos estados de ionización, que exhiben distintos espectros de absorción y de emisión. También son conocidas algunas moléculas que emiten desde el nivel S_2 , sin embargo, dicha emisión es rara y generalmente no se observa en moléculas biológicas.³⁹

Otra característica mostrada por la mayoría de los fluoróforos es la llamada “regla del espejo”: el espectro de emisión es la imagen especular del espectro de la absorción $S_0 \rightarrow S_1$, más no del espectro de absorción completo. La naturaleza generalmente simétrica de estos espectros es un resultado de las mismas transiciones que se ven involucradas tanto en la absorción como en la emisión, y los similares niveles de energía vibracionales de S_0 y S_1 .³⁹

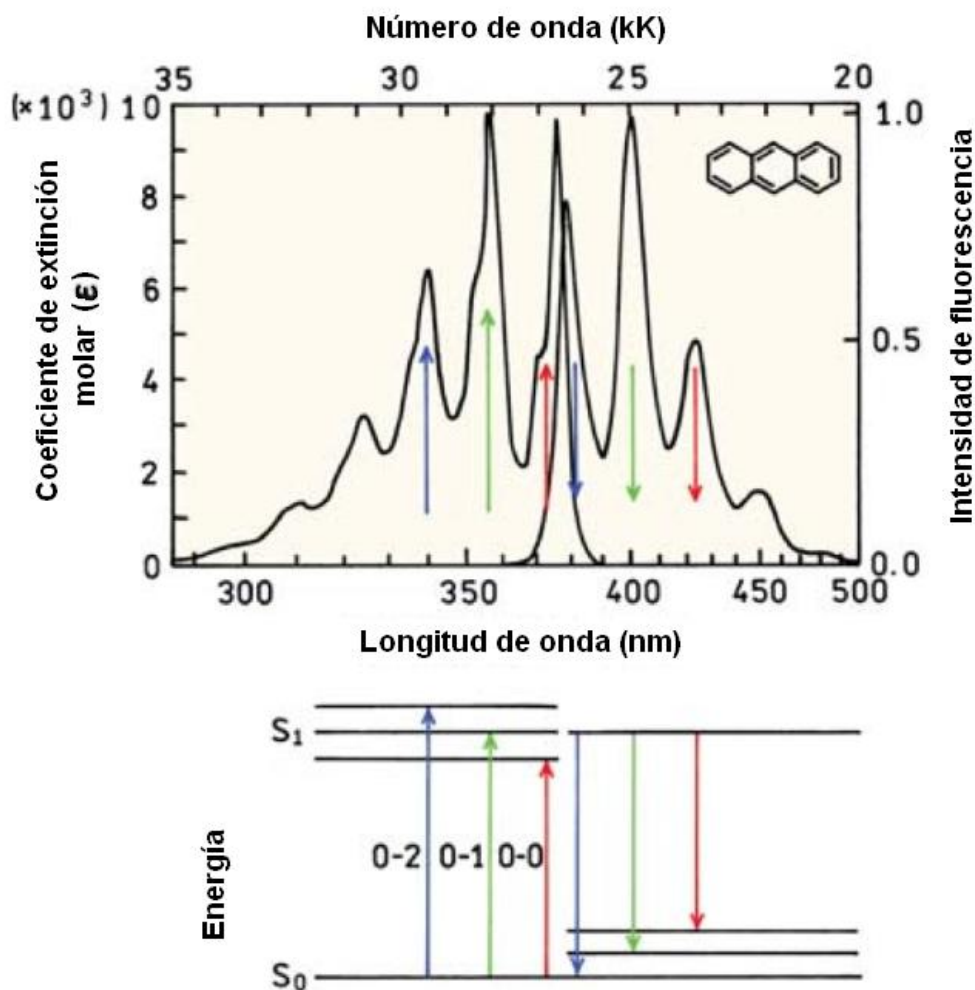


Figura 2.4 Regla del espejo. Los espectros de absorción y emisión son para *antraceno*. Los números 0, 1 y 2 se refieren a niveles de energía vibracionales.³⁹

De acuerdo con la regla de Stokes, la longitud de onda de la emisión de fluorescencia debería ser siempre mayor que aquella de la absorción. Sin embargo, en la mayoría de los casos, el espectro de absorción se encuentra parcialmente traslapado por el espectro de fluorescencia, es decir, una fracción de luz es emitida a longitudes de onda más cortas que la luz absorbida. A la distancia existente (expresada en número de onda) entre el máximo de la primera banda de absorción y el máximo de fluorescencia se le denomina “desplazamiento de Stokes”.³⁸

Es importante señalar que la emisión de un fotón ocurre tan rápido como la absorción de un fotón ($\approx 10^{-15}$ s). No obstante, las moléculas excitadas permanecen en el estado S_1 durante cierto tiempo (desde algunas decenas de

picosegundos hasta algunos cientos de nanosegundos, dependiendo del tipo de molécula y del medio) antes de emitir un fotón o someterse a otro proceso de desactivación.

2.1.2.1. Tiempo de Vida de Fluorescencia

Dos características de interés y quizás las más importantes de un fluoróforo son el tiempo de vida de fluorescencia así como el rendimiento cuántico. El tiempo de vida es un valor promedio del tiempo que pasa una molécula en el estado excitado y su importancia reside en el hecho de que éste determina el tiempo disponible del fluoróforo para interactuar con su entorno y por tanto la información relacionada con su emisión.³⁹ El tiempo de vida de fluorescencia se encuentra definido por la siguiente expresión:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad (1)$$

En donde Γ es la constante de velocidad para la desactivación radiativa y k_{nr} es la constante de velocidad total para la desactivación no radiativa la cual considera la suma de las constantes de velocidad de los diferentes procesos de desactivación no radiativa para el nivel energético S_1 .³⁸

El tiempo de vida de un fluoróforo en ausencia de procesos no radiativos se conoce como tiempo de vida natural (τ_n) o intrínseco y está dado por:

$$\tau_n = \frac{1}{\Gamma} \quad (2)$$

También puede ser calculado a partir del tiempo de vida medido y el rendimiento cuántico:

$$\tau_n = \frac{\tau}{\phi} \quad (3)$$

Para moléculas orgánicas, el tiempo de vida del estado singulete abarca desde decenas de picosegundos hasta cientos de nanosegundos, mientras que para un estado triplete es mucho mayor (de microsegundos a segundos).

2.1.2.2. Rendimiento Cuántico

El rendimiento cuántico se refiere a la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos. Las sustancias que poseen los mayores rendimientos cuánticos, acercándose a la unidad, muestran las emisiones más brillantes³⁹. Para el cálculo del rendimiento cuántico de fluorescencia es necesario conocer tanto la constante de velocidad del decaimiento radiativo (Γ) así como la constante de velocidad correspondiente a todos los procesos de decaimiento no radiativos que se llevan a cabo desde el estado excitado (k_{nr}); así el rendimiento cuántico está dado por la siguiente expresión:

$$\phi_F = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (4)$$

Después de una perturbación externa, el rendimiento cuántico de fluorescencia puede permanecer proporcional al tiempo de vida del estado excitado. Sin embargo, dicha proporcionalidad puede no ser válida si existen procesos de desactivación resultado de interacciones con otras moléculas. Un caso típico de donde el rendimiento cuántico de la fluorescencia se ve afectado sin percibir un cambio en el tiempo de vida del estado excitado es la formación de un complejo en el estado basal que resulta no fluorescente.

Las características de la fluorescencia (espectro, rendimiento cuántico, tiempo de vida) proveen información sobre el microambiente cercano a la molécula excitada; esto debido a que se ven afectadas por cualquier proceso de excitación de estado que implique interacciones entre la molécula excitada y dicho microambiente.³⁸

2.1.2.3. Disminución de la Intensidad de la Fluorescencia: Quenching

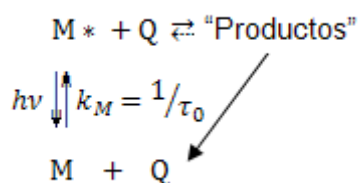
La intensidad de la fluorescencia puede verse disminuida por una amplia variedad de procesos. Dicho decremento en la intensidad es conocido como *quenching*. Existen diversos mecanismos por los que puede llevarse a cabo este proceso (Tabla 2.2).

Tabla 2.2 Principales procesos fotofísicos responsables del *quenching* de la fluorescencia

Proceso fotofísico	$M^* + Q \rightarrow$ Productos
Colisión con un átomo pesado o especies para magnéticas Transferencia de electrón	$M^* + Q \rightarrow M + Q + \text{calor}$ ${}^1D^* + A \rightarrow D^{\cdot+} + A^{\cdot-}$ ${}^1A^* + D \rightarrow A^{\cdot-} + D^{\cdot+}$
Formación de excímero Formación de exciplejo	${}^1M^* + {}^1M \rightarrow ({}^1MM)^*$ ${}^1D^* + A \rightarrow ({}^1DA)^*$ ${}^1A^* + D \rightarrow ({}^1DA)^*$
Transferencia de protón	$AH^* + B \rightarrow A^* + BH^+$ $B^* + AH \rightarrow BH^{*+} + A^-$
Transferencia de energía	${}^1D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^1A^*$ ${}^3D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^3A^*$ ${}^3D^* + {}^3A \rightarrow {}^1D + {}^3A^*$ ${}^1M^* + {}^1M \rightarrow {}^1M + {}^1M^*$

La mayoría de los procesos fotofísicos que generan un *quenching* en la fluorescencia involucran la interacción de una molécula en estado excitado (M^*) con otra molécula (Q) de acuerdo con el Esquema 1. La interacción del estado excitado de la molécula con Q produce una disminución más rápida en la ocupación del estado excitado M^* que en la ausencia de dicha molécula y consecuentemente en la intensidad de la fluorescencia.³⁸

Esquema 1



Un ejemplo, el *quenching* por colisión, ocurre cuando el fluoróforo estando en el estado excitado es desactivado debido al contacto con alguna otra molécula en disolución (conocida como *quencher*), llevando al fluoróforo de nuevo al estado fundamental. Las moléculas no se ven químicamente alteradas durante este proceso. En este tipo de proceso, una amplia variedad de moléculas pueden actuar como *quenchers* siendo algunos ejemplos de ello oxígeno, halógenos, aminas y moléculas deficientes en electrones. El mecanismo de *quenching* varía con el par fluoróforo-*quencher*.

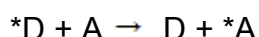
Además del *quenching* por colisión, los fluoróforos pueden formar complejos no fluorescentes con moléculas *quencher*. Este proceso es conocido como *quenching* estático debido a que ocurre en el estado fundamental y no depende de la difusión o colisiones moleculares.³⁹

Existen dos tipos de interacción entre un fluoróforo y un *quencher* con una gran importancia y son aquellas que llevan a una transferencia de energía o a una transferencia de carga. En ambos casos sucede que la luminiscencia del fluoróforo disminuye o se extingue. Ambos procesos antes mencionados pueden ocurrir entre moléculas cercanas en un arreglo supramolecular, por ejemplo, entre grupos funcionales contenidos en una arquitectura dendrímica.

Debido a la cercanía entre estas unidades funcionales (en cualquier lugar de la estructura), puede ocurrir una interacción entre ellas mismas o entre una de ellas y una molécula contenida en alguna cavidad del dendrímero o unida a la superficie del mismo. Existe un caso especialmente interesante en el cual una unidad presenta absorción de luz seguida de una transferencia de energía hacia una segunda molécula ubicada en otra locación dentro de la estructura del dendrímero.⁷

2.2. Transferencia de Energía

Cuando el espectro de emisión de un fluoróforo (donador) presenta un traslape con el espectro de absorción de una segunda molécula (aceptor) ocurre un proceso conocido como transferencia de energía.³⁹ Puede darse entre especies de diferente naturaleza química (heterotransferencia) o entre especies idénticas (homotransferencia).



El proceso se puede repetir por sí mismo en una formación de cromóforos generando una migración de la excitación a través de varias moléculas; esto es conocido como *transporte de excitación* o *migración de energía*. Es importante mencionar que la homotransferencia no resulta en una disminución de la fluorescencia (*quenching*).³⁸

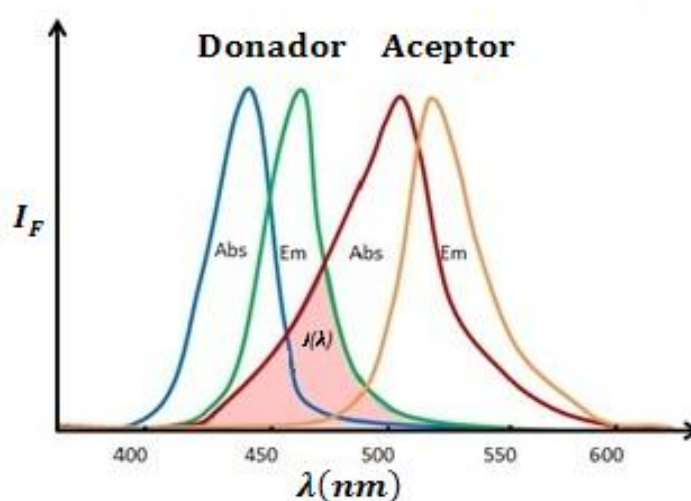


Figura 2.5 Superposición espectral (J) entre los espectros de emisión y absorción de las especies donador y aceptor en un proceso RET.

Existen dos tipos de transferencia: radiativa y no radiativa. La transferencia radiativa corresponde a la absorción, por parte de una molécula A (o D), de un fotón emitido por una molécula D y ocurre cuando el promedio de la distancia entre las especies D y A (o D) es mayor que la longitud de onda. Este tipo de transferencia no requiere interacción alguna entre ambas especies. La

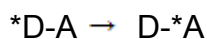
transferencia no radiativa, por el contrario, sin que se lleve a cabo la emisión de un fotón y ocurre a distancias menores que la longitud de onda; es resultado de interacciones de corto y largo alcance entre moléculas. La transferencia no radiativa generada por interacciones dipolo-dipolo puede ocurrir a distancias de 80-100 Å.³⁸

La transferencia de energía de excitación requiere de alguna interacción entre la molécula donadora y la molécula aceptora y justo esto es lo que ocurre si el espectro de emisión de la primera se superpone o traslapa con el espectro de absorción de la segunda tal que varias transiciones vibracionales presentes en el donador tienen prácticamente la misma energía que las correspondientes al aceptor. Dichas transiciones se encuentran acopladas, esto es, en resonancia. De aquí viene el uso del término *transferencia de energía de resonancia* (RET por sus siglas en inglés).³⁸

Es importante recalcar que en el proceso RET no existe la emisión de luz por parte de la molécula donadora. A su vez, el aceptor no necesita ser de naturaleza fluorescente. El proceso RET no es el resultado de la emisión del donador siendo absorbida por el aceptor. Al ser del tipo no radiativa, no hay un fotón intermediario en esta transferencia.³⁹ El acrónimo FRET (*fluorescence resonance energy transfer*) es de uso común. Sin embargo es recomendado el uso del término RET debido a que la fluorescencia del donador no es lo que es transferido, sino la energía electrónica de este.

La transferencia de energía requiere de interacciones electrónicas y es por ello que su velocidad decrece con la distancia (r). De acuerdo al mecanismo de interacción electrónica, la dependencia de la distancia estará dada por $1/r^6$, para el caso de un mecanismo de tipo Förster, o por e^{-r} , para un mecanismo de tipo Dexter.⁷ El mecanismo de Förster alude a interacciones coulómbicas dipolo-dipolo de largo alcance, mientras que el mecanismo de Dexter abarca las interacciones debidas al traslape intermolecular de orbitales, el cual incluye intercambio de electrones.³⁸ Las moléculas reportadas en esta investigación presentan procesos gobernados por el mecanismo de Förster.

La transferencia de energía de resonancia puede presentarse entre moléculas asociadas tanto de manera supramolecular como de manera covalente formando un sistema D-A.⁷



2.3. Dendrímeros

Dendrímero (del griego *dendrón* = árbol y *meros* = parte) es el nombre asociado a una familia de macromoléculas caracterizada por su estructura ramificada en forma de árbol. Estas pertenecen al subgrupo de los polímeros hiperramificados. Los dendrímeros son arquitecturas moleculares de tamaño y número de grupos terminales bien definidos, comenzando desde una unidad multifuncional núcleo y creciendo las ramificaciones en tres dimensiones hacia el exterior. Generalmente este crecimiento ocurre en capas regulares. Estas capas (generaciones) pueden servir para caracterizar el tamaño molecular del dendrímero. La particular estructura de este tipo de moléculas les confiere interesantes propiedades no presentes en los polímeros convencionales.⁴¹

El desarrollo de macromoléculas con arquitectura ramificada puede considerarse en tres etapas históricas: de 1860 a 1940, etapa en la cual las estructuras ramificadas fueron consideradas como responsables de la formación de materiales insolubles en las reacciones de polimerización; de inicios de 1940 a finales de 1970, en esta etapa se realizaron los primeros intentos de preparación de estructuras ramificadas; y, finalmente, a partir de finales de 1970 e inicios de 1980 se obtuvieron los primeros progresos en la síntesis de macromoléculas iniciándose así la química de los dendrímeros. Específicamente, en 1978 fue reportado por Vögtle *et al.*⁴² una serie de “moléculas cascada” como los primeros representantes tangibles de compuestos con crecimiento potencial de su ramificación. El método de crecimiento repetitivo con ramificaciones, utilizado en la síntesis de estos compuestos, fue llamado método en cascada. A partir de esto, la repetición de

pasos sintéticos similares y complementarios ha sido usada para la preparación de muchos nuevos e interesantes materiales.⁴¹

En 1985 Tomalia¹ desarrolló una serie de poli(amidoaminas) ramificadas (PAMAM), a las que designó como “dendrimeros de estrella” y así comenzó a propagar el nombre “dendrimer”.

2.3.1. Estructura

Las moléculas dendríticas pueden ser divididas estructuralmente en tres partes diferentes: El núcleo, las ramas o brazos y los grupos terminales o periferia (Figura 2.6).

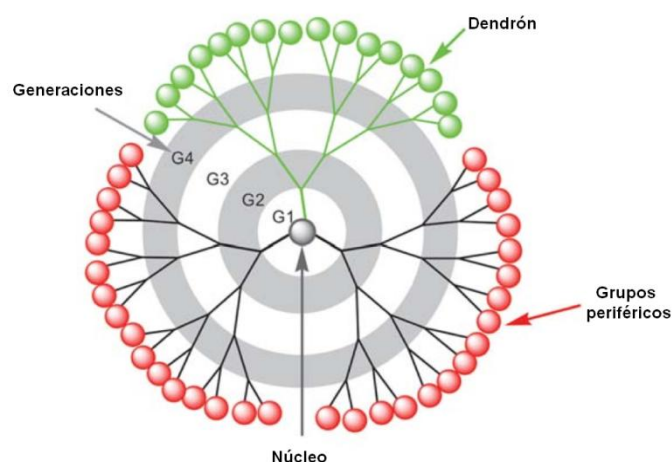


Figura 2.6 Estructura dendrimerica⁴¹

- Núcleo: Es una molécula oligo- o multifuncional responsable de la conectividad de la macromolécula. Asimismo, juega un rol en determinar el espacio ocupado por un dendrimer. Dependiendo del tipo de núcleo presente en la arquitectura, éste puede llevar a cabo ciertas funciones. Un ejemplo de esto lo demuestran los llamados metalodendrímeros, en los cuales un ión metálico funge como núcleo al estar coordinado con las ramas circundantes y de esta manera puede influir en procesos catalíticos o fotoquímicos.

- **Ramas o brazos:** Proporcionan la estabilidad mecánica del dendrímtero ya que ésta depende de su flexibilidad/rigidez conformacional. De su naturaleza también dependen el volumen y morfología de la macromolécula. Estas unidades son las que dan origen a las generaciones del dendrímtero. Si estas partes de la estructura dendrítica actúan como sustituyentes o grupos funcionales de otras moléculas previa unión con el núcleo, es decir, si se consideran de manera independiente, entonces son llamadas *dendrones*.
- **Periferia:** Los grupos terminales, que pueden a su vez ser grupos funcionales, se encuentran localizados en la superficie del dendrímtero. Dependen de su naturaleza varias características del dendrímtero: forma, estabilidad, solubilidad, rigidez/flexibilidad conformacional, y viscosidad. Al aumentar el número de generaciones del dendrímtero también se incrementa el número de grupos terminales. Esto puede llevar a un refuerzo de ciertos fenómenos tales como efectos de captación de luz (*light-harvesting*).

Fréchet *et al.*⁴³ definieron el grado de ramificación (GR) dando así un criterio para la clasificación de dendrímteros respecto a su perfección (entiéndase perfección como grado de ramificación del 100%).

Así los polímeros que presentan entre 50 y 85% de grado de ramificación son clasificados como polímeros hiperramificados. Entre 85 y 99% de grado de ramificación se conocen como dendrímteros, y aquellos dendrímteros cuyo grado de ramificación alcanza el 100% son conocidos como *cascadanos*.

2.3.2. Síntesis

Existen dos rutas sintéticas para la obtención de moléculas dendriméricas: la síntesis divergente y la síntesis convergente. La síntesis divergente de dendrímteros fue reportada por primera vez por Tomalia *et al.* en 1985,¹ en la cual el crecimiento del dendrímtero se lleva a cabo a partir del núcleo. La

síntesis convergente fue desarrollada por el grupo de Fréchet en 1990⁴⁴ y consiste en la reacción entre los dendrones, previamente sintetizados, y el núcleo multifuncional.

2.3.2.1. Síntesis Divergente

El método divergente consiste en inducir el crecimiento del dendrímero desde el núcleo hacia la superficie macromolecular. El núcleo representa la generación cero del dendrímero y contiene al menos dos sitios reactivos. El número de unidades ramificadas que pueden ser añadidas es dependiente del número de sitios reactivos en el núcleo. Las unidades ramificadas son unidas al núcleo vía las terminales reactivas funcionalizadas del mismo. Una serie de pasos repetidos de protección-activación es seguida a lo largo de esta síntesis: en un primer paso se protegen grupos funcionales de las unidades ramificadas y posteriormente son activados, sirviendo así como nuevos grupos reactivos (aumentando a su vez el número de los mismos) para siguientes unidades que serán agregadas. Estos dos pasos son repetidos consecutivamente para la obtención de dendrímeros de mayores generaciones ya que cada vez que una ramificación es adicionada a la estructura, el dendrímero crece en una nueva generación (Figura 2.7).

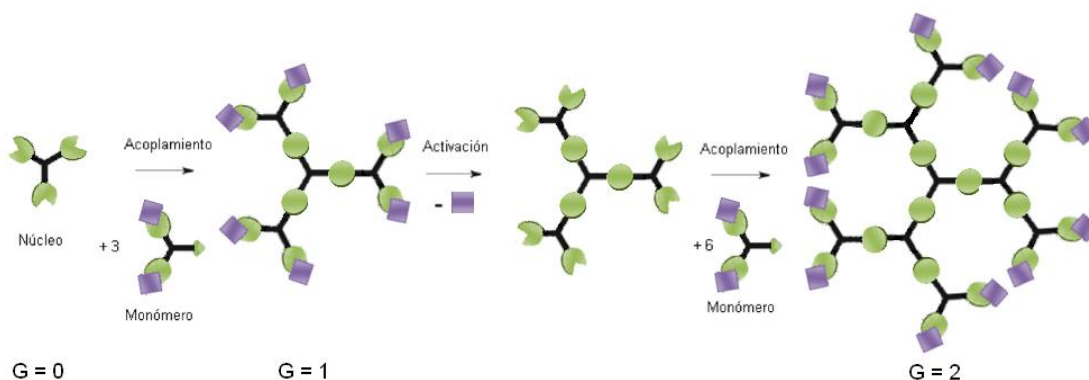


Figura 2.7 Método divergente para la obtención de dendrímeros.

La principal ventaja de este método es la obtención de dendrímeros de generaciones mayores. Sin embargo, el método divergente presenta una fuerte desventaja: el uso de una cantidad en exceso de reactivos es necesario.

Con cada aumento en la generación el número de sitios reactivos aumenta exponencialmente por lo tanto una mayor cantidad de reactivos es requerida para forzar a que se lleve a cabo la reacción en su totalidad. Además de que la gran cantidad de reactivos puede llevar a la formación de subproductos dendríticos. Así, el crecimiento “defectuoso” o la reacción incompleta conlleva a imperfecciones en la ramificación; no se lleva a cabo la incorporación completa de las ramificaciones.

2.3.2.2. Síntesis Convergente

El método de síntesis convergente procede en la dirección contraria a la del método divergente. Consiste en el crecimiento desde la periferia hacia el núcleo. Se lleva a cabo mediante el acoplamiento de los grupos terminales en cada una de las ramas de un monómero dado conteniendo un único sitio funcional en un punto focal. Este sitio funcional es activado y acoplado a cada una de los grupos terminales de otro monómero, obteniéndose un dendrón de mayor generación. Estos pasos se repite subsecuentemente. De manera posterior, el dendrón es unido a un núcleo multifuncional formando así el dendrímero.

A través de este método, la cantidad de sitios activos que son funcionalizados es pequeña, teniéndose a su vez, un número muy pequeño de reacciones secundarias en cada paso de la síntesis (Figura 2.8).

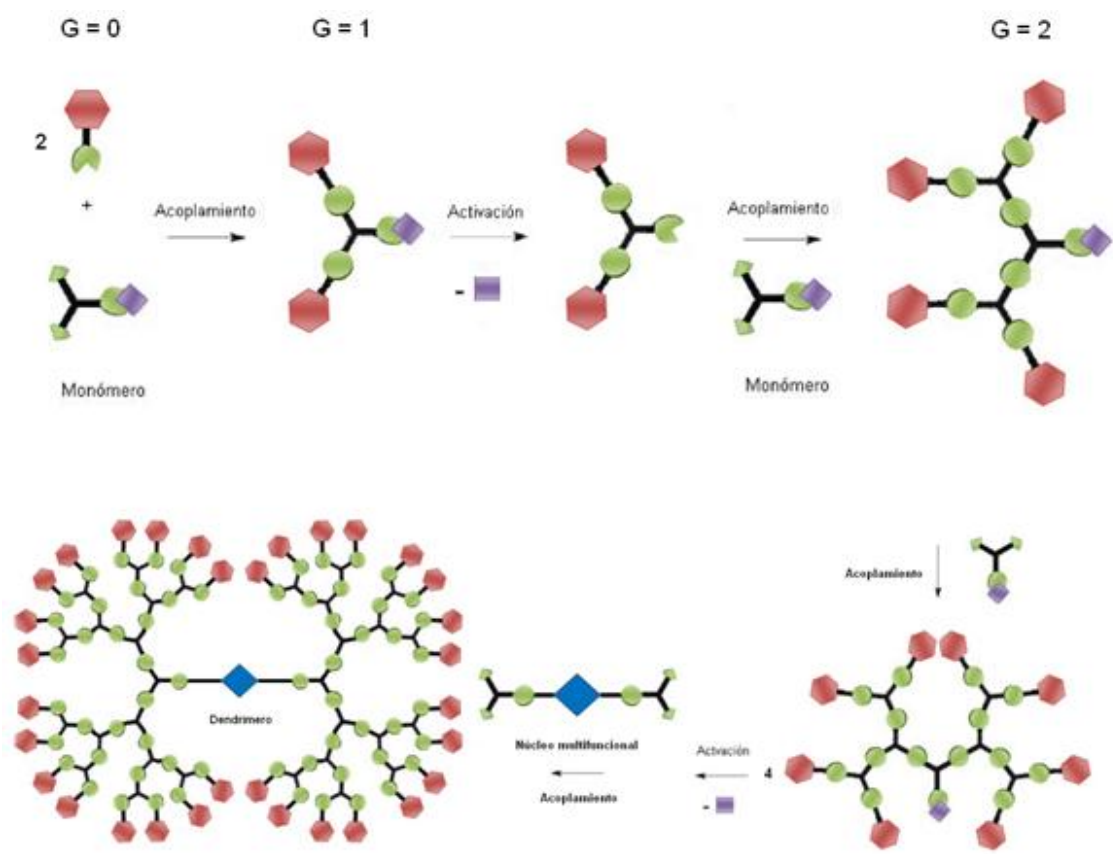


Figura 2.8 Método convergente para la síntesis de dendrímeros.

La mayor desventaja de este método radica en la dificultad de obtener dendrímeros de generaciones superiores, debido a limitaciones relacionadas con el impedimento estérico presentado por los dendrones. Se conocen dendrímeros de hasta sexta generación obtenidos a partir de este método.^{41,45}

2.4. Pireno

El pireno es un cromóforo muy atractivo debido a sus propiedades ópticas únicas tales como el largo tiempo de vida en el estado excitado, alto rendimiento cuántico de fluorescencia⁴⁶, excepcional distinción entre las bandas de fluorescencia de monómero y excímero, y la alta sensibilidad de su espectro de excitación a cambios en su microambiente.⁴⁷ Gracias a esta atractiva combinación de propiedades, el pireno se ha convertido una de las moléculas orgánicas más estudiadas en términos de sus propiedades

fotofísicas; ha sido ampliamente utilizado como sonda molecular para el marcado de macromoléculas.

Las propiedades de fluorescencia del pireno han sido utilizadas durante los últimos 50 años en la investigación de polímeros solubles en agua, haciendo del pireno la molécula más usada en el mercado de polímeros y su estudio mediante espectroscopía de fluorescencia.¹¹

El pireno también se emplea frecuentemente como sonda para medir propiedades de micelas surfactantes,^{18,47,48} vesículas de fosfolípidos, agregados surfactante/polímero y el empaquetamiento en dendrímeros.¹⁷ La tendencia del pireno y sus derivados para formar excímeros ha sido ampliamente empleada en la obtención de estructuras supramoleculares y para analizar las propiedades estructurales de sistemas macromoleculares. Los marcados con pireno han sido utilizados extensivamente en estudios estructurales de proteínas y péptidos,^{49,50} así como en reconocimiento de ADN⁵¹⁻⁵³ e investigación de membranas lipídicas.⁵⁴

El cambio en la intensidad de la fluorescencia de excímero refleja cambios en el microambiente de la molécula marcada. Además, puede ser utilizada para detectar moléculas huésped tales como gases (O₂ o N₂), moléculas orgánicas, metales, u otros analitos diversos.⁵⁵⁻⁵⁸

2.4.1. Fotofísica

El pireno presenta un espectro de absorción con tres señales características: la primera de ellas alrededor de 243 nm, la segunda alrededor de 270 nm y la tercera alrededor de 335 nm. Estas señales corresponden a las transiciones S₀→S₄, S₀→S₃ y S₀→S₂, respectivamente. Una última señal puede ser observada en 372 nm. Esta señal corresponde a la transición S₀→S₁. Sin embargo, dicha transición se encuentra prohibida por simetría y por tanto sólo es apreciada a concentraciones muy elevadas (Figura 2.9).

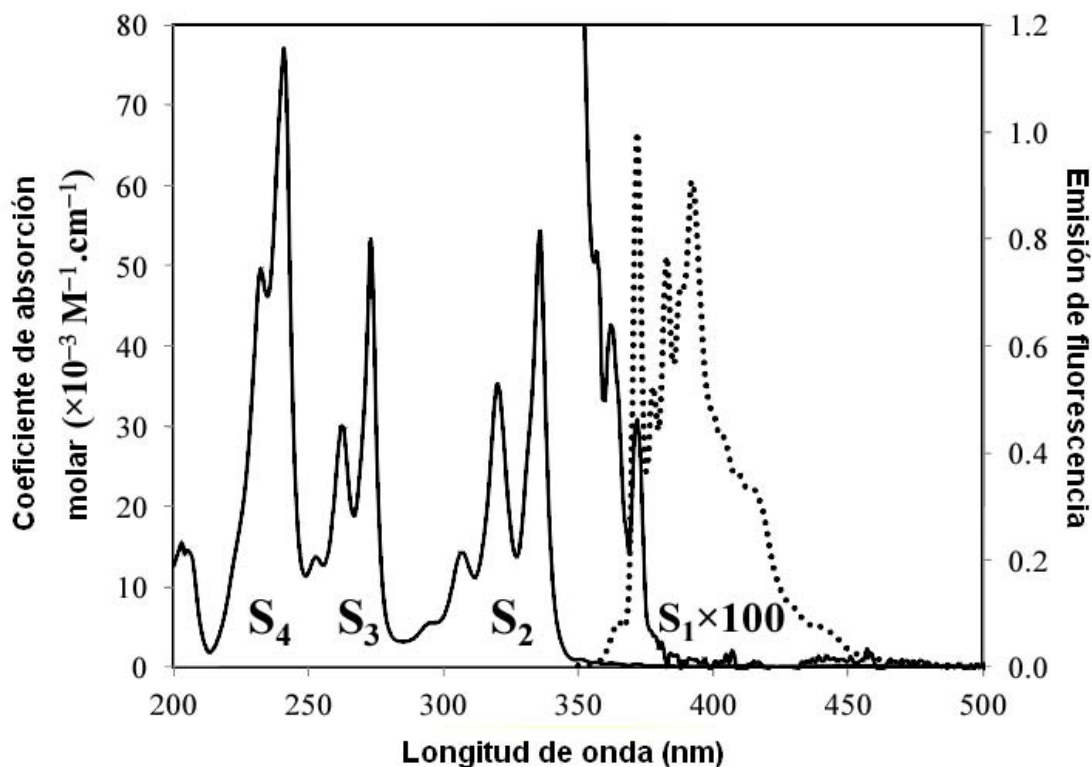


Figura 2.9 Espectro de absorción y de fluorescencia del pireno en THF ($[Py]=2.5 \times 10^{-6} M$ y $\lambda_{ex}=335 nm$).¹⁵

A pesar de su bajo coeficiente de extinción molar (ϵ_{Py}) a la longitud de onda correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_1$, el pireno muestra un valor relativamente grande de ϵ_{Py} para la transición $S_0 \rightarrow S_2$ en su espectro de absorción, generalmente alrededor de $45,000 (\pm 10,000) M^{-1} cm^{-1}$ dependiendo del disolvente y del derivado de pireno que se trate. Considerando estos dos mismos factores, la banda correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ usualmente se encuentra localizada entre 335 y 345 nm y la excitación a esas longitudes de onda, alejadas de la emisión del pireno, minimiza la distorsión en el espectro de fluorescencia del mismo debida a la dispersión de luz. Lo anterior se convierte en un punto benéfico cuando se trata de macromoléculas marcadas con pireno que debido a su gran tamaño presentan, precisamente, dispersión de luz.^{11,15}

El pireno usualmente exhibe una banda de emisión en 390 nm ($\lambda_{ex}=345 nm$) correspondiente a la transición $S_1 \rightarrow S_0$. Dicha transición se lleva a cabo con un rendimiento cuántico de alrededor del 32% ($\phi=0.32$ para una disolución de pireno en ciclohexano).

El pireno y sus derivados poseen tiempos de vida de varios cientos de nanosegundos, mucho mayores que cualquier otro fluoróforo conjugado. Gracias a este tiempo de vida, relativamente largo, se tiene una ventana de tiempo suficientemente amplia para probar fenómenos fotofísicos que ocurren desde algunas decenas de picosegundos hasta varios cientos de nanosegundos. Hablamos de un rango de cobertura de cinco órdenes de magnitud.

El amplio uso del pireno y sus derivados como marcador fluorescente para la caracterización de macromoléculas de diversos tamaños y arquitecturas se debe, principalmente, a su habilidad para formar excímeros.

2.4.2. Excímeros

Cuando un fluoróforo en estado excitado entra en contacto con un fluoróforo en estado fundamental (ambos de la misma naturaleza) el resultado es la formación de un complejo excitado llamado *excímero* (de la contracción de las palabras inglesas *excited dimer*).⁴⁶ Si los fluoróforos en contacto son diferentes entre ellos, entonces el complejo excitado generado se denomina *exciplejo* (de la contracción de las palabras inglesas *excited complex*). Muchas moléculas cíclicas conjugadas pueden presentar formación de excímeros. Sin embargo, de entre ellos el pireno es considerado uno de los más sobresalientes.

La formación de excímeros y exciplejos son procesos controlados por difusión. Por lo tanto, los efectos fotofísicos son detectados a relativamente altas concentraciones de las especies fluoróforas tales que un número suficiente de colisiones puedan ocurrir durante el tiempo de vida del estado excitado (Figura 2.10).³⁸

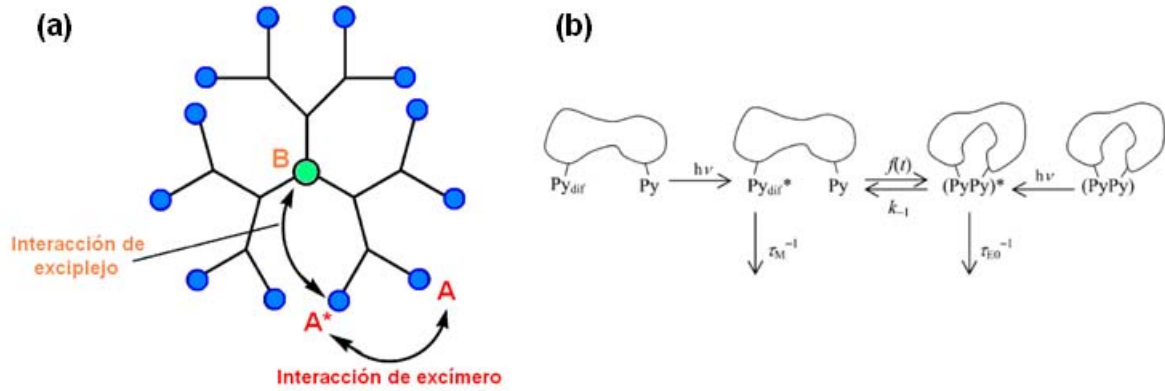


Figura 2.10 a) Diagrama esquemático de las interacciones de excímero y exciplejo en un dendrímero; b) formación de excímero entre grupos pireno unidos covalentemente a una macromolécula.¹⁶

Para que pueda llevarse a cabo la formación de un excímero, es necesario que los dos fluoróforos se encuentren distanciados lo suficiente en el momento en que la absorción de luz se lleve a cabo, así la energía de excitación se encontrará localizada en uno de ellos. Esta molécula excitada da lugar a una emisión de “monómero”. Si es observada una emisión de excímero, esto indica que se ha llevado a cabo un encuentro por difusión entre ambos fluoróforos y el dímero excitado es denominado “excímero dinámico”. Existen ocasiones en que se observa una emisión similar a la emisión de excímero, pero no existe evidencia que los fluoróforos se encontraran separados cuando se llevó a cabo la absorción de luz. Esto es, dos fluoróforos se encontraban previamente asociados en el estado basal. Estas especies se conocen como “excímeros estáticos”. Ambas emisiones pueden parecer idénticas, no obstante, si se realiza un experimento de resolución temporal, se puede distinguir entre ambas emisiones ya que se observa el crecimiento de la emisión correspondiente a los excímeros dinámicos, pero no hay aumento en la emisión de excímero estático.³⁸

Cuando dos monómeros se encuentran unidos por una cadena flexible, pueden formarse excímeros intramoleculares. Este proceso requiere de una aproximación estrecha entre las dos moléculas vía rotaciones internas durante el tiempo de vida del estado excitado.³⁸ Fue en 1954 que Förster y Kasper reportaron la primera observación de excímeros intramoleculares en una disolución de pireno.⁵⁹

Debido a que la formación de excímeros requiere que dos fluoróforos entren en contacto, la magnitud y velocidad de la formación de excímeros refleja la dinámica interna de la macromolécula a la que se encuentran unidos covalentemente los fluoróforos.

2.5. Fulereo

Los fulerenos (también llamados buckminsterfullerenos o *bucky balls*), reportados por primera vez por Curl, Kroto y Smalley en 1985,³⁰ son formas alotrópicas del carbono que forman moléculas en forma de jaula. En 1970 Osawa ya había predicho lo que llamó la “super aromaticidad” de los fullerenos⁶⁰. Sin embargo, fue 15 años después que Kroto et al. demostraron la existencia de este tipo de compuestos. A pesar de todo, fue hasta 1990 que los fulerenos fueron compuestos realmente manejables y químicamente modificables gracias al método de preparación multigramo desarrollado por Krätschmer et al.⁶¹ A partir de esta apertura hacia la química del fulereo, una amplia variedad de fulerenos modificados han sido obtenidos y, a su vez, una gran cantidad de estudios se han realizado en torno a estos compuestos, reportándose fascinantes propiedades estructurales⁶², magnéticas⁶³, de superconductividad⁶⁴, electroquímicas⁶⁵ y fotofísicas³².

En la actualidad, los derivados del fulereo tienen un amplio rango de aplicaciones, desde sensores químicos,⁶⁶ sondas biológicas⁶⁷ y en fotocátalisis^{68,69}, por citar algunos ejemplos. Especialmente prometedores son los dispositivos ópticos y electrónicos que contienen fulereo tanto como aceptor como sensibilizador, debido a sus propiedades electroquímicas y fotofísicas únicas.

La energía fotovoltaica con base en derivados de fulereo C_{60} es una de las áreas de investigación más activas en la ciencia de materiales, debido a la gran actuación de estas moléculas en las tecnologías emergentes para la conversión de energía solar.³¹

2.5.1. Fullereno C₆₀

El fullereno C₆₀ es un compuesto constituido por 60 átomos de carbono, con un diámetro aproximado de 8.8 Å y forma esférica. Su estructura está formada por 6 unidades de piracileno (o piracleno). Con cuatro de estas unidades enlazadas se forma un cinturón y dos unidades más se encuentran localizadas en las partes superior e inferior.^{70,71} El fullereno C₆₀ cuenta con 30 sitios reactivos (enlaces dobles) siendo los más reactivos de ellos aquellos que se encuentran en el centro de la unidad piracileno (Figura 2.11).

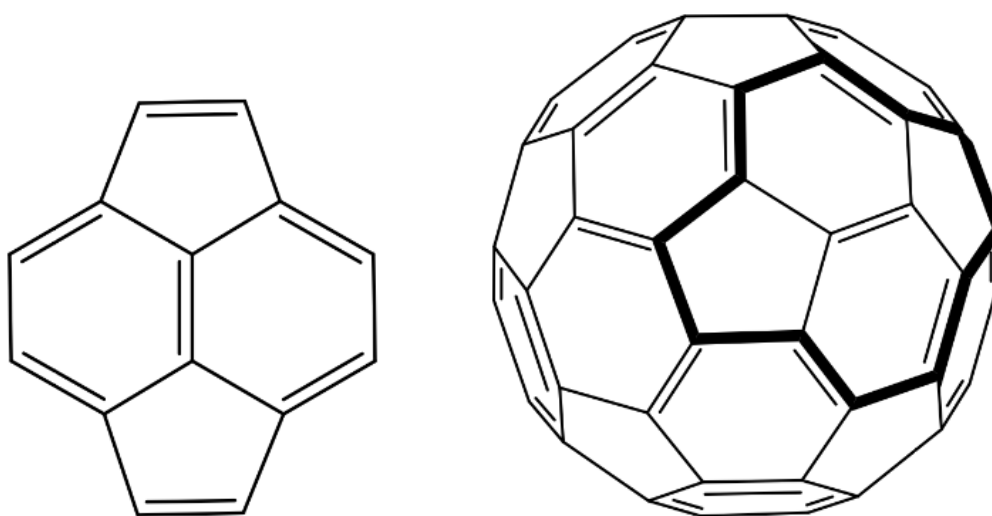


Figura 2.11 Piracileno; unidad básica del fullereno C₆₀.

En general, los fullerenos son electrófilos y poseen la capacidad de aceptar hasta 6 electrones.

2.5.1.1. Propiedades Electrónicas

La corta distancia HOMO-LUMO del fullereno C₆₀ es directamente responsable de las propiedades electrónicas que hacen única a esta especie. Presenta una compleja banda de absorción con la señal más intensa en $\lambda_{\text{max}} = 540$ nm, seguida de otras señales de menor intensidad, presumiblemente vibracionales, con $\lambda_{\text{max}} = 568, 591, 598$ y 621 nm.⁷²

Utilizando voltamperometría cíclica, pueden ser observadas seis reducciones reversibles, correspondientes a cada uno de los electrones que pueden ser aceptados (Figura 2.12).

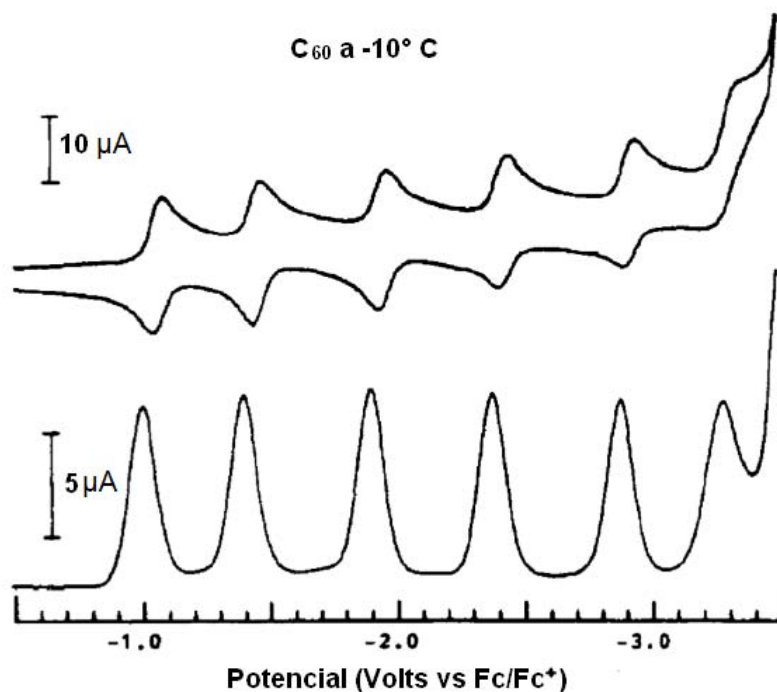


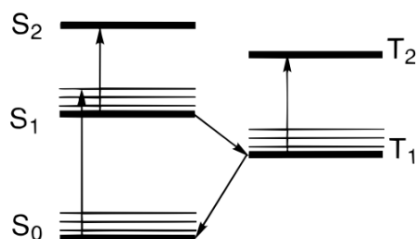
Figura 2.12 Voltamperograma cíclico (arriba) y voltamperograma de pulso diferencial (abajo) del fulereno C₆₀ en disolución de MeCN/tolueno.⁶⁵

En interacción con varios compuestos donadores electrónicos típicos, el fulereno C₆₀ forma complejos débiles de transferencia de carga⁷³. Con donadores electrónicos más fuertes, por ejemplo metales de la familia I, se forman sales de aniones radicales; varias de ellas presentan superconductividad entre 1 y 40 K.

2.5.1.2. Estados Excitados

El fulereno C₆₀ se caracteriza por presentar fuertes absorciones en la región del UV y bandas más débiles pero significativas en la región del visible. Si este compuesto es funcionalizado continúa presentando estas características, aunado a esto, la absorción de los derivados se extiende hasta la región del IR cercano. Así, el fulereno C₆₀ y sus derivados pueden presentar excitación absorbiendo luz de baja energía.⁷⁴

Esquema 2 Estados fundamental y excitados para el fullereno C₆₀.



El fullereno C₆₀ en su estado fundamental absorbe radiación UV o luz visible tras lo cual favorece una transición hacia un estado singulete excitado. El fullereno C₆₀ y la mayoría de sus derivados, una vez habiendo ocupado el estado excitado S₁, pasan rápidamente de manera cuantitativa a un estado triplete excitado de mayor tiempo de vida (Esquema 2). Esto se lleva a cabo mediante un proceso de cruce intersistema con una tasa de $5.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Ambos estados excitados (singulete y triplete) conducen a absorciones transitorias en el IR cercano presentando máximas alrededor de 900 y 700 nm, correspondientes a las transiciones S₁→S₂ y T₁→T₂, respectivamente. Si se lleva a cabo una funcionalización del fullereno C₆₀, esto provoca una perturbación del sistema π, debido a la remoción de un doble enlace C=C, que a su vez desplaza a las señales máximas hacia el azul quedando en 920 y 750 nm, respectivamente.³²

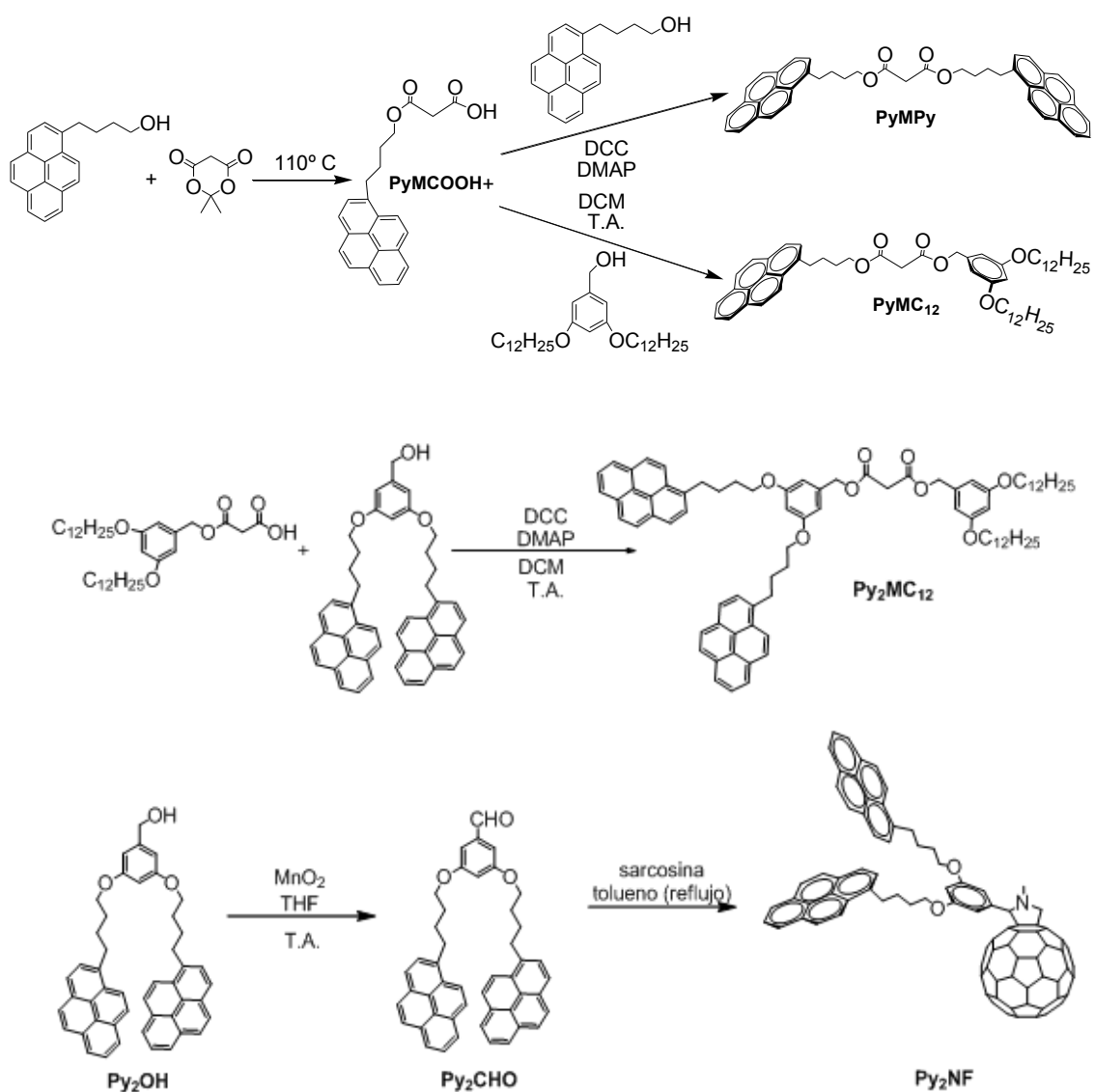
2.6. Diadas Pireno-Fulereno

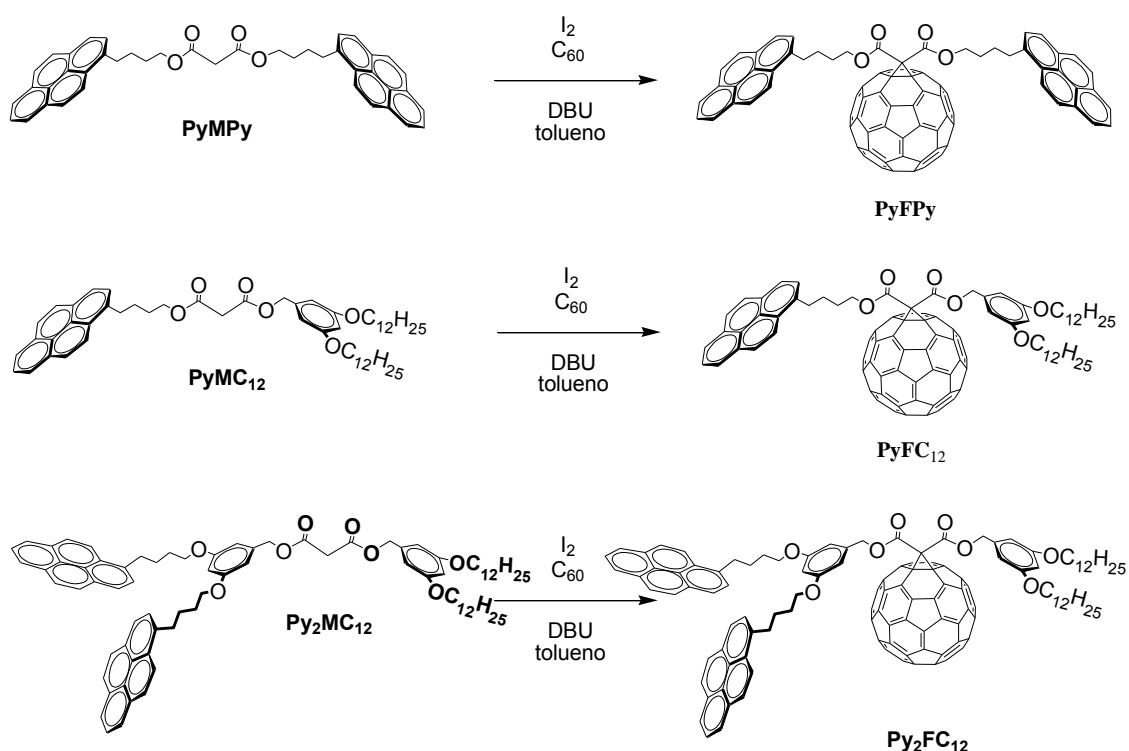
Existen diversos estudios sobre las interacciones entre el pireno y el fullereno contenidos en la constitución de algunas macromoléculas²⁵⁻²⁹. Sin embargo, han sido pocos los dendrímeros reportados conteniendo unidades pireno y fullereno en su arquitectura. En trabajo previo de nuestro grupo de trabajo, Zaragoza *et al.*⁷⁵ reportaron una serie de compuestos dendriméricos híbridos de pireno-fulereno: PyFC₁₂, PyFPy, Py₂FC₁₂ y PyFN (Esquema 3).

Estas moléculas fueron diseñadas para estudiar la posible presencia de transferencia de energía desde las unidades pireno hacia el fullereno. Mediante

estudios de fluorescencia realizados, comprobaron la hipótesis sostenida: la energía de las moléculas de pireno excitadas se transfiere hacia el fulereno C₆₀, observándose un decremento en la intensidad de la fluorescencia de la primera molécula, esto es, del pireno excitado.

Esquema 3 Síntesis de la serie de dendrímeros híbridos pireno-fulereno reportada por Zaragoza et al.⁷⁵





La síntesis de los compuestos PyMPy y PyMC₁₂ fue la siguiente: se llevó a cabo la reacción entre 1-pirenbutanol y ácido de Meldrum para obtener el precursor PyMCOOH. Éste se esterificó utilizando 1-pirenbutanol y alcohol 3,5-bis-dodecilbencílico, mediante acoplamiento con DCC, obteniéndose así las moléculas PyMPy y PyMC₁₂ respectivamente. Para la obtención del compuesto Py₂MC₁₂ se realizó la esterificación del monomalonil éster C₁₂MCOOH utilizando alcohol 3,5-bis(4-piren-1-il)butoxi)bencílico, utilizando DCC. El compuesto Py₂NF se sintetizó mediante la reacción de 3,5-bis(4-piren-1-il)butoxi)benzaldehído y sarcosina a reflujo de tolueno. Los compuestos, PyFPy, PyFC₁₂ y Py₂FC₁₂, fueron sintetizados utilizando la reacción de Bingel-Hirsch entre los bismalonatos obtenidos previamente (PyMPy, PyMC₁₂ y Py₂MC₁₂) y fullereno C₆₀ en tolueno.

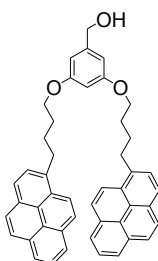
3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

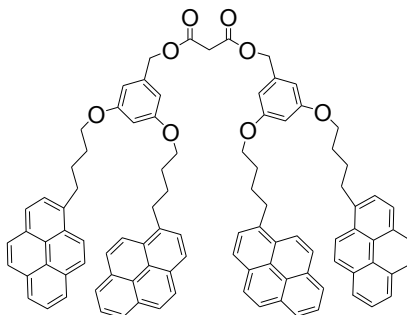
Sintetizar y caracterizar nuevos dendrímeros con unidades pireno y fulereno contenidas en su arquitectura para determinar su posible aplicación en transferencia de energía.

3.2. Objetivos Particulares

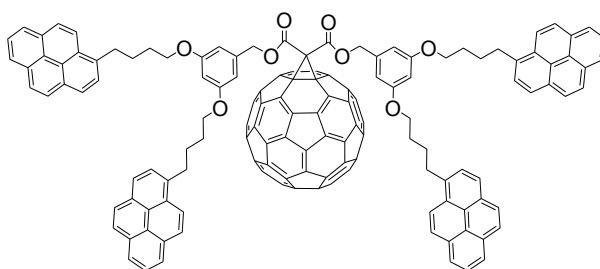
- Sintetizar el dendrón de primera generación (Py₂-G₁OH)



- Sintetizar el dendrímero de primera generación marcado con unidades pireno (Py₂MPy₂)



- Sintetizar el dendrímero de primera generación con unidades pireno y fulereno (Py₂FPy₂)



- Caracterizar los nuevos compuestos obtenidos mediante FTIR, RMN-¹H y ¹³C
- Caracterizar los compuestos Py₂MPy₂ y Py₂FPy₂ mediante espectrometría de masas y espectroscopía UV-vis
- Llevar a cabo los estudios correspondientes de fluorescencia a los compuestos Py₂MPy₂ y Py₂FPy₂

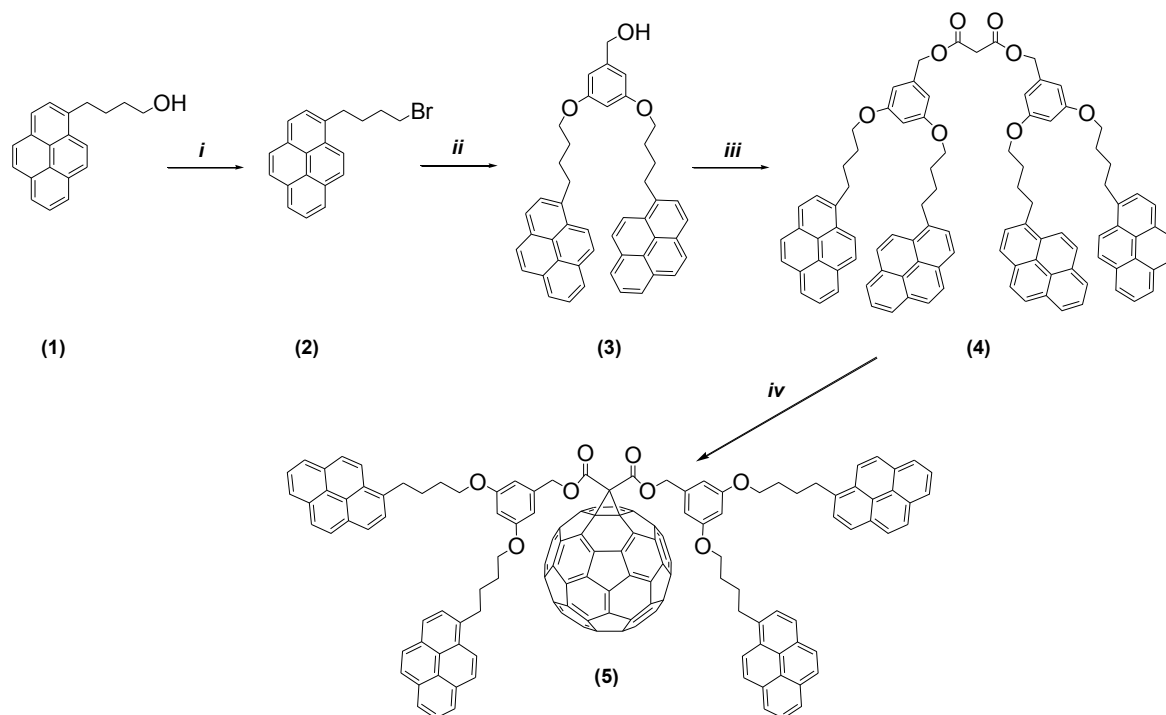
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis

En el presente trabajo de tesis se sintetizó una nueva serie de compuestos con dendrones de primera generación tipo Fréchet que contienen unidades de pireno. Estos compuestos presentan una unidad de malonato y en un caso, se incorporó una unidad de fullereno. Este tipo de sistemas fueron concebidos para la aplicación de transferencia de energía (RET). El grupo pireno funge como grupo donador mientras que el fullereno C₆₀ actúa como grupo aceptor.

El dendrímero de primera generación con unidades pireno y fullereno se obtuvo de acuerdo a la síntesis convergente mostrada en el Esquema 4. Se inició activando la unidad periférica, y para ello se llevó a cabo una reacción de bromación de Appel. Se hizo reaccionar 1-pirenbutanol (**1**) en presencia de CBr₄ y PPh₃ en THF anhidro para obtener el producto bromado (**2**). La purificación de este compuesto se llevó a cabo mediante cromatografía en columna en sílica gel con un rendimiento del 96%. Posteriormente, se realizó una reacción de Williamson entre el compuesto (**2**) y el alcohol 3,5-dihidroxibencílico, con cantidades catalíticas de 18-Corona-6, en acetona anhidra, para obtener el dendrón de primera generación (**3**). La purificación de este intermediario se realizó por recristalización a partir de una mezcla DCM/hexano. El rendimiento en esta etapa de la reacción fue del 77%.

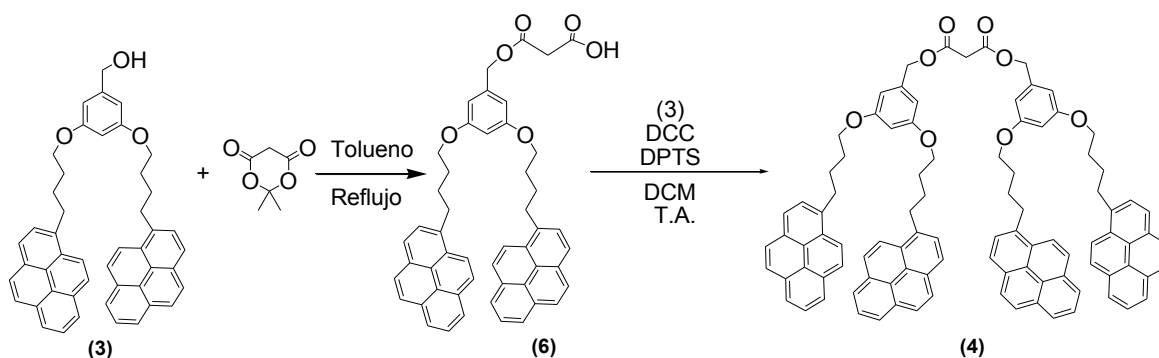
Esquema 4 Ruta general de síntesis para el dendrímero de primera generación con pireno y fullereno Py₂FPy₂ (5)



- i) CBr₄, PPh₃, THF, 0° C, 90%;
 ii) Alcohol 3,5-dihidroxibencílico, K₂CO₃, 18-Corona-6, acetona anhidra, reflujo, 77%;
 iii) Ácido de Meldrum, 130° C, 34%; iv) C₆₀, I₂, DBU, tolueno anhidro, T.A., 41%.

En este punto de la síntesis se siguieron dos rutas alternativas para la obtención del compuesto precursor (4). En primera instancia se realizó una variación al método reportado por Zaragoza *et al.*⁷⁵ (Esquema 5). Así, se hizo reaccionar el dendrón (3) con ácido de Meldrum a reflujo en tolueno durante 24 horas para obtener el ácido precursor Py₂MCOOH (6). Dicho compuesto se purificó mediante extracciones líquido-líquido (DCM-agua) y cromatografía en columna. Posteriormente, se llevó a cabo una reacción de esterificación de este intermediario con otro equivalente del compuesto (3), de acuerdo al método propuesto por Moore y Stupp,⁷⁶ utilizando DCC y DPTS en DCM para obtener el compuesto (4), que es un malonato con cuatro unidades de pireno.

Esquema 5 Primera ruta sintética seguida para la obtención del compuesto (4)



Sin embargo, después de realizar la cromatografía en capa fina del producto obtenido, se determinó la presencia de varios subproductos, los cuales no pudieron ser completamente identificados y su separación mediante cromatografía en columna presentó ciertas dificultades. Debido a esto, se procedió a buscar una técnica alternativa y se decidió utilizar la ruta sintética reportada por Felder *et al.*⁷⁷ para la preparación de dendrones que contienen unidades de fullereno (Esquema 8). Se hizo reaccionar el dendrón tipo Fréchet de primera generación (3) con ácido de Meldrum, a 130° C, obteniéndose después de 5 horas de reacción el intermediario (4). Este se purificó mediante cromatografía en columna en sílica gel eluyendo con una mezcla de DCM/hexano (primero 60:40 y posteriormente 70:30). Se obtuvo el producto con un rendimiento del 34%.

Este último método empleado mostró ser considerablemente mejor en comparación con el primero, ya que consiste en un solo paso, y a diferencia de la molécula preparada por Zaragoza *et al.*⁷⁵ con esta técnica, el compuesto deseado (4) es simétrico, por lo que es posible prescindir del segundo paso. Si se duplica la cantidad de equivalentes utilizados del compuesto (3) es posible llegar a la obtención del compuesto tipo bismalonato deseado. Además, el tiempo de reacción resultó ser mucho menor.

El compuesto dendrítico con unidades de pireno y fullereno (5) fue preparado vía una reacción de Bingel-Hirsch entre el compuesto (4) y el fullereno C₆₀ en tolueno anhidro en presencia de yodo y utilizando DBU como base. El producto

obtenido se purificó mediante cromatografía en columna en sílica gel usando como eluyente primero tolueno (100%) y después una mezcla de DCM-hexano (50:50). El producto (**5**) se obtuvo con un rendimiento del 41%.

Dado que los compuestos (**1**), (**2**) y (**3**) fueron previamente reportados por nuestro grupo de investigación en la literatura, en el presente trabajo sólo se incluye la caracterización por espectroscopía FT-IR, RMN-¹H y RMN-¹³C de los compuestos dendríticos (**3**), (**4**) y (**5**). Además se llevó a cabo la caracterización mediante espectrometría de masas (MALDI-TOF), espectroscopía de UV-Vis y espectroscopía de fluorescencia de los productos finales (**4**) y (**5**) que son los nuevos compuestos presentados en este trabajo.

4.2. Caracterización de los Compuestos Obtenidos

4.2.1. Caracterización del Compuesto (3)

El dendrón de primera generación tipo Fréchet (**3**) se caracterizó mediante espectroscopias FT-IR, RMN-¹H y RMN-¹³C. El espectro de FT-IR del compuesto mostró una serie de bandas a 3392 (OH), 3039 (CH aromáticos), 2931 (CH₂), 2867 (CH₂), 1594 (fenilo C=C), 1456 (fenilo C=C), 1162 (CO-O), 1064 (C-O-C), 842 cm⁻¹ (=C-H fuera de plano) debidas a los diversos grupos funcionales presentes en la molécula (Figura 4.1).

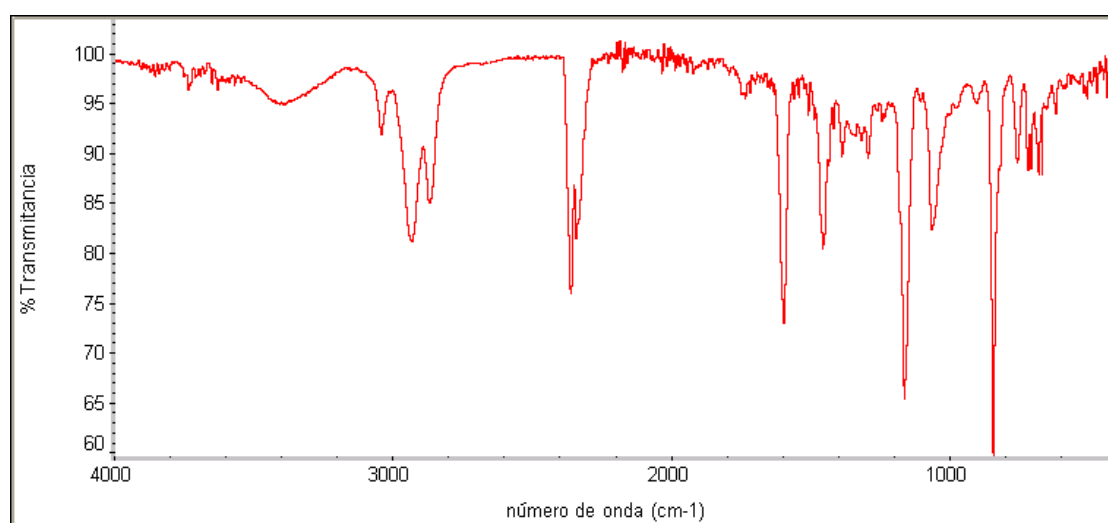


Figura 4.1 Espectro de FT-IR del compuesto Py₂-G₁OH

Este intermediario también se caracterizó por espectroscopia de RMN-¹H (Figura 4.2, Tabla 4.1). En la zona aromática dicho compuesto mostró un doblete a 8.25 ppm debido al protón de la posición 2 del pireno, seguido de un multiplete a 8.15-7.85 ppm debido a los demás protones aromáticos de las unidades de pireno. Posteriormente, se observa un doblete a 6.48 ppm y un triplete a 6.36 ppm debidos a los protones en posiciones *orto* y *para* al fenilo respectivamente. A 4.58 ppm se tiene un singulete correspondiente a los protones en posición bencílica seguido de dos tripletes, uno a 3.98 ppm debido a los protones base de oxígeno de los grupos éter y otro a 3.41 ppm perteneciente a los protones vecinos al grupo pireno. Finalmente se observa un multiplete a 2.04-1.93 ppm correspondiente a los protones de las cadenas alquílicas presentes en la molécula.

Tabla 4.1 Asignación de señales de RMN ¹H del compuesto (3)

δ (ppm)	Tipo de señal	Integración	Protón
8.29-7.85	m	18 H	1-9
6.48	d	2 H	Ho
6.36	t	1 H	Hp
4.58	s	2 H	10
3.98	t	4 H	11
3.41	t	4 H	12
2.04-1.93	m	8 H	13, 14

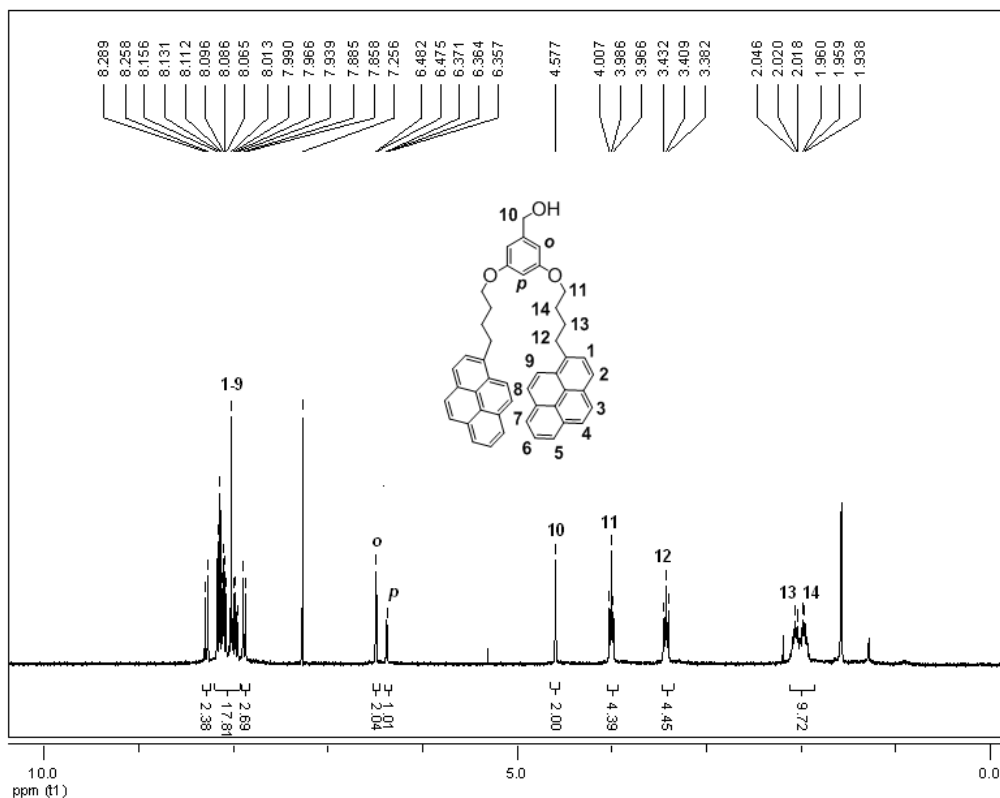


Figura 4.2 Espectro de $RMN\text{-}^1H$ ($CDCl_3$, 300 MHz) del compuesto (3)

4.2.2. Caracterización del Compuesto (4)

El espectro de FT-IR del compuesto mostró una serie de bandas a 3039 (CH aromáticos), 2927 (CH_2), 2867 (CH_2), 1731 (C=O), 1594 (fenilo C=C), 1456 (fenilo), 1160 (CO-O), 1066 (C-O-C), 844 cm^{-1} (=C-H fuera de plano), 744 ($(CH_2)_n$; $n \geq 4$), debidas a los diversos grupos funcionales presentes en la molécula (Figura 4.3). Cabe señalar la desaparición de la banda a 3392 cm^{-1} perteneciente al grupo OH observada en el espectro de FT-IR del compuesto (3).

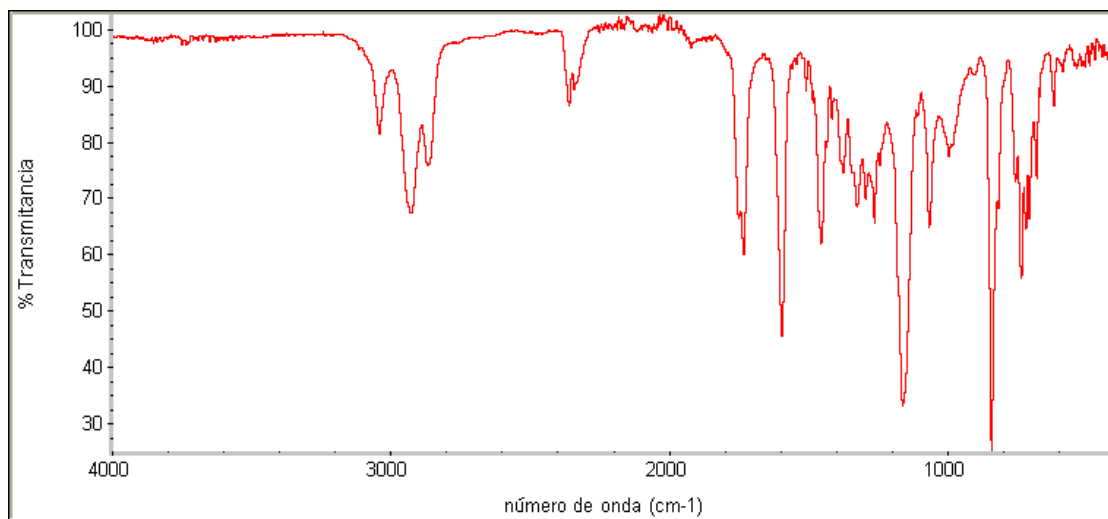


Figura 4.3 Espectro de FT-IR del compuesto (4)

Este compuesto también se caracterizó mediante espectroscopía de RMN-¹H. En la zona aromática se aprecia un multiplete a 8.25-7.82 ppm debido a los protones aromáticos de las unidades de pireno. Además, se observa un doblete a 6.42 ppm debido a los protones en posición *orto* así como un triplete a 6.35 ppm debido a los protones en posición *para* al fenilo en los anillos aromáticos. A 5.06 ppm se tiene un singulete correspondiente a los protones en posición bencílica. Ésta señal muestra una clara diferencia en el desplazamiento de la misma en comparación con la señal correspondiente a los protones bencílicos en el espectro del compuesto (3). Esta diferencia en el desplazamiento químico entre ambos espectros se explica debido a la transformación del grupo alcohol presente en el compuesto (3) en un grupo éster. Posteriormente, se observa un triplete a 3.90 ppm correspondiente a los protones base de oxígeno de los grupos éter seguido de un singulete a 3.46 ppm debido a los protones en posición α a los carbonilos del bismalonato. Se observa un triplete a 3.36 ppm debido a los protones vecinos a los grupos pireno. Por último, se observa un multiplete entre 2.02 ppm y 1.85 ppm correspondiente a los protones de las cadenas alquílicas presentes en la molécula (Figura 4.4, Tabla 4.2).

Tabla 3.2 Asignación de señales de RMN-¹H del compuesto (4)

δ (ppm)	Tipo de señal	Integración	Protón
8.25-7.82	m	36 H	1-9
6.42	d	4 H	Ho
6.35	t	2 H	Hp
5.06	s	4 H	10
3.90	t	8 H	11
3.46	s	2 H	12
3.36	t	8 H	13
2.02-1.85	m	16 H	14, 15

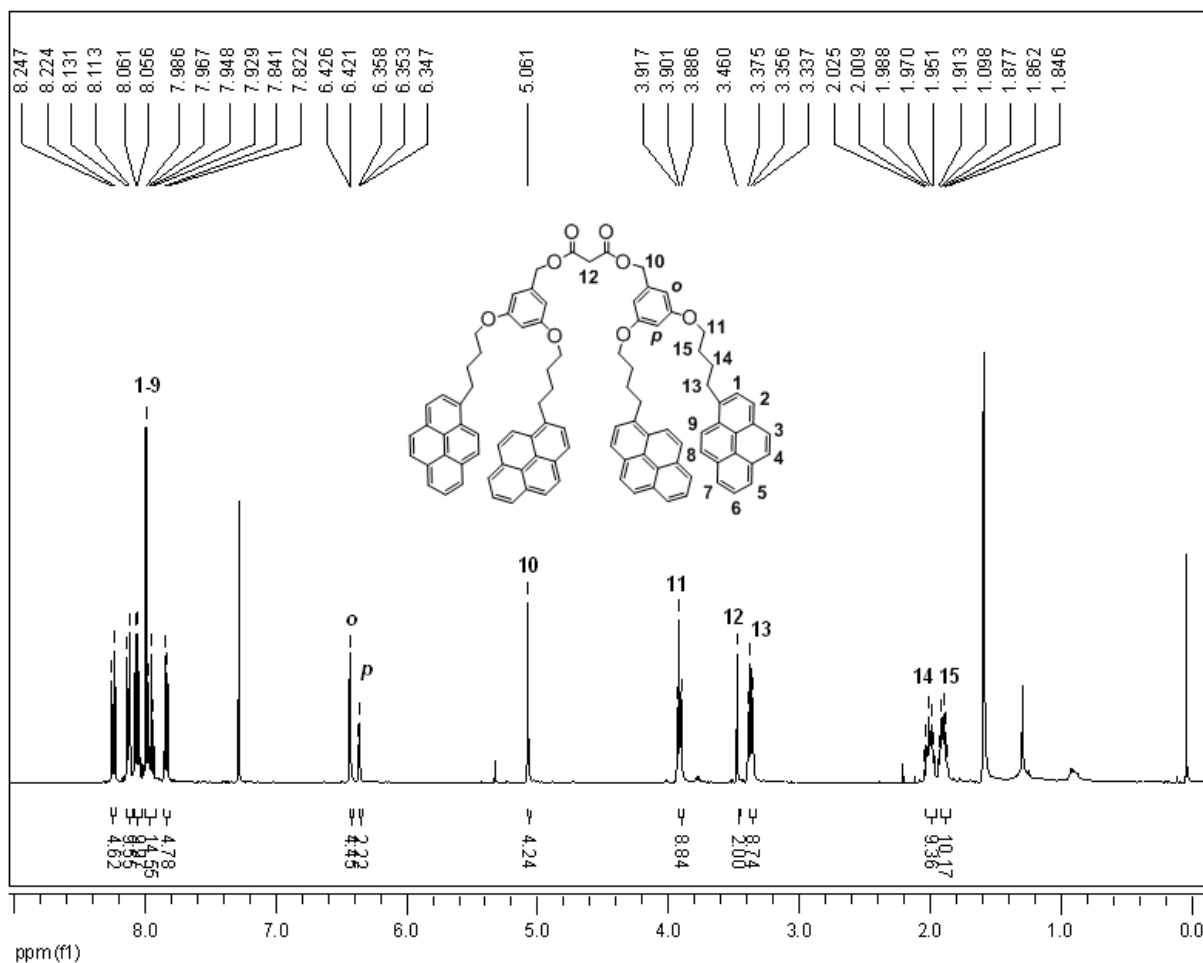


Figura 4.4 Espectro de RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz) del compuesto (4)

Finalmente, se verificó la estructura del compuesto bismalonato con cuatro grupos pireno (**4**) mediante espectrometría de masas MALDI-TOF, observándose el pico del ión molecular con el peso molecular esperado que fue de $m/z = 1375.95$ (Figura 4.5).

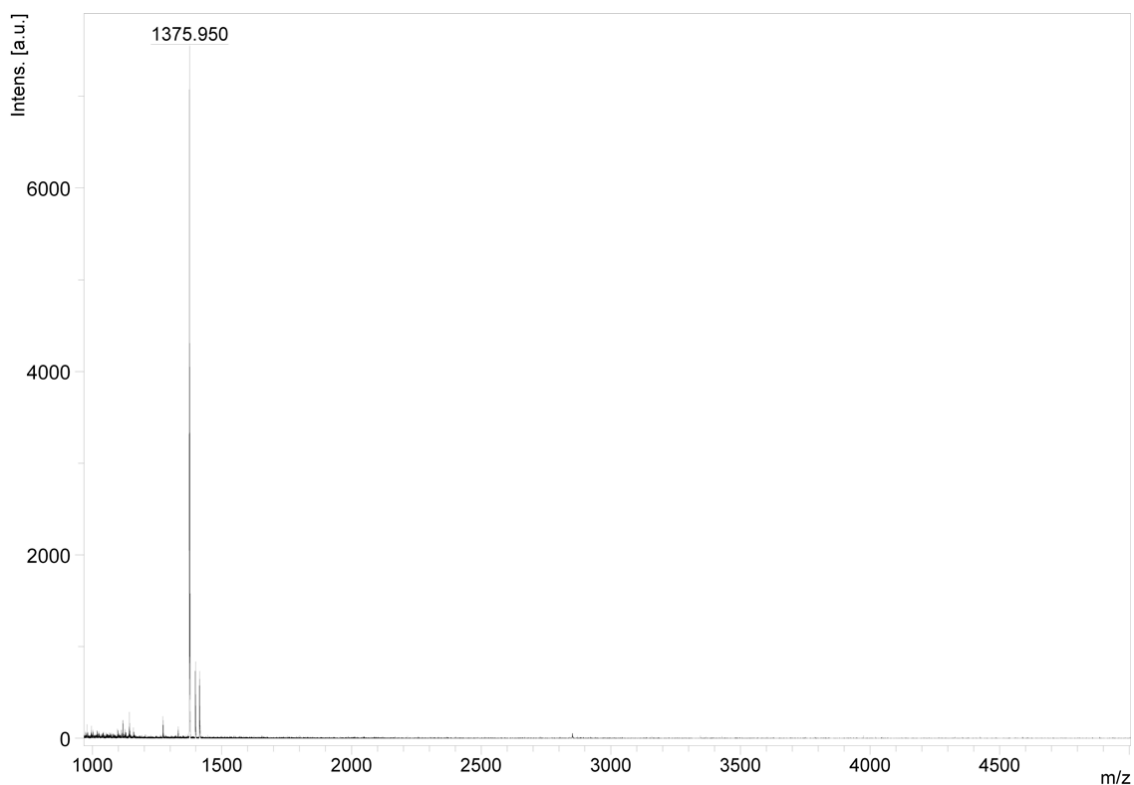


Figura 4.5 Espectro de MALDI-TOF del compuesto (**4**)

4.2.3. Caracterización del compuesto (**5**)

El espectro de FT-IR del compuesto mostró una serie de bandas a 3039 (CH aromáticos), 2929 (CH₂), 2865 (CH₂), 1743 (C=O), 1594 (fenilo C=C), 1452 (fenilo C=C), 1162 (CO-O), 1062 (C-O-C), 840 cm⁻¹ (=C-H fuera del plano), 734 ((CH₂)_n; n ≥ 4), 526 (fulereno), debidas a los diversos grupos funcionales presentes en la molécula (Figura 4.6). En este espectro de FT-IR se puede apreciar la aparición de una banda a 526 cm⁻¹ característica del fullereno C₆₀.

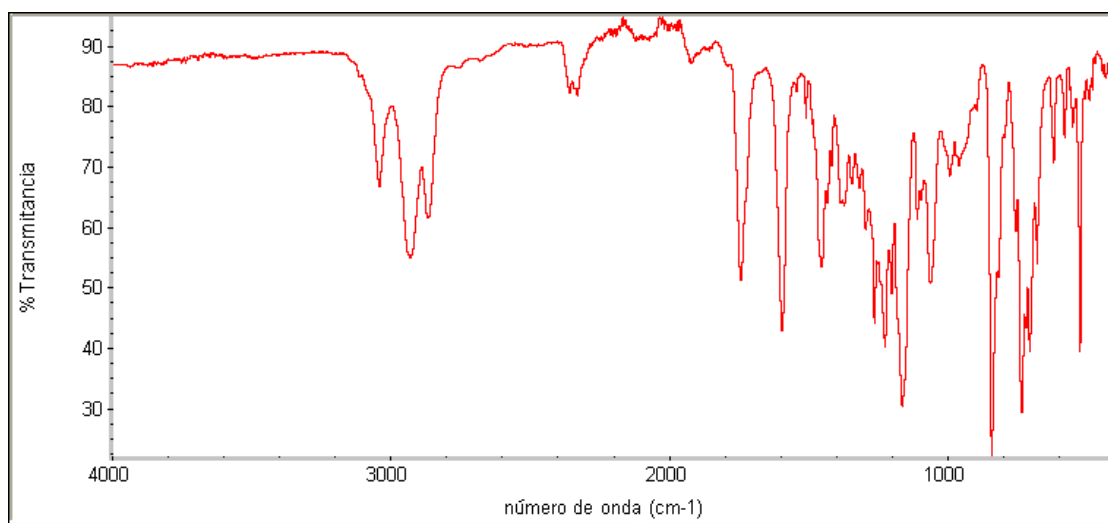


Figura 4.6 Espectro de FT-IR del compuesto (5)

El compuesto (**5**) se caracterizó también mediante espectroscopía de RMN-¹H. Éste mostró un multiplete en la zona aromática a 8.25-7.82 ppm debido a los protones aromáticos de las unidades de pireno. También, se observa un doblete a 6.51 ppm y un triplete a 6.35 ppm debidos a los protones en posición *orto* y *para* al fenilo en los anillos aromáticos, respectivamente. Se puede observar un singulete a 5.38 ppm correspondiente a los protones en posición bencílica. Nuevamente en esta señal es apreciable un cambio en el desplazamiento químico, debido a la incorporación de la unidad fullereno en la estructura molecular. A continuación, puede observarse un triplete a 3.82 ppm correspondiente a los protones base de oxígeno de los grupos éter. Posteriormente, se observa un triplete a 3.30 ppm debido a los protones CH₂ vecinos a los grupos pireno. Por último, se observa un multiplete a 1.87 ppm correspondiente a los protones de las cadenas alquílicas presentes en el en la estructura dendrítica. Cabe señalar la desaparición de la señal a 3.46 ppm que correspondía a los protones en posición α a los carbonilos en el compuesto (**4**), esto es una clara indicación de la incorporación de una unidad de fullereno (debido a la ausencia de nuevas señales en el espectro) en esta posición (Figura 4.7, Tabla 4.3).

La estructura del compuesto (**5**) se verificó mediante espectroscopia de RMN-¹³C (Figura 4.8) donde se aprecia a 160.48 ppm la señal correspondiente a los carbonilos de éster de la molécula. Entre 144.49 y 128.72 ppm se observan las señales debidas a los carbonos del fullereno C₆₀, esto se determinó analizando el espectro DEPT del compuesto (Figura 4.9) en el que se observa la desaparición de estas señales. Posterior a éstas se aprecian las señales de los carbonos aromáticos entre 127.59 y 101.76 ppm presentes en los grupos fenilo y pireno de la molécula. Además a 68.83 y 67.86 se aprecian las señales debidas a los CH₂ bencílicos y α a los grupos pirenilo. Finalmente entre 33.42 y 28.74 ppm se aprecian las señales debidas a los grupos CH₂ internos de las cadenas alifáticas de butilo presentes en la molécula. La estructura del compuesto se confirmó mediante espectrometría de masas MALDI-TOF (Figura 4.10), observándose el pico del ión molecular a m/z = 2092.15 que corresponde al peso molecular del compuesto esperado.

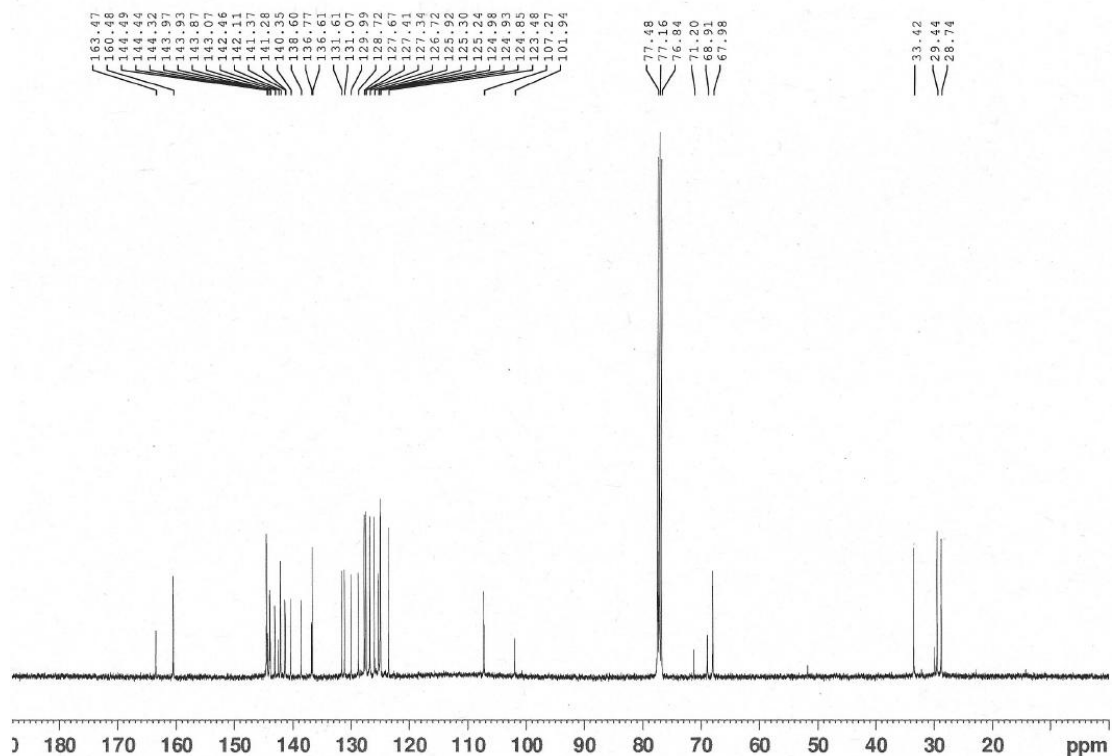


Figura 4.8 Espectro de RMN-¹³C (CDCl₃, 400 MHz) del compuesto (**5**)

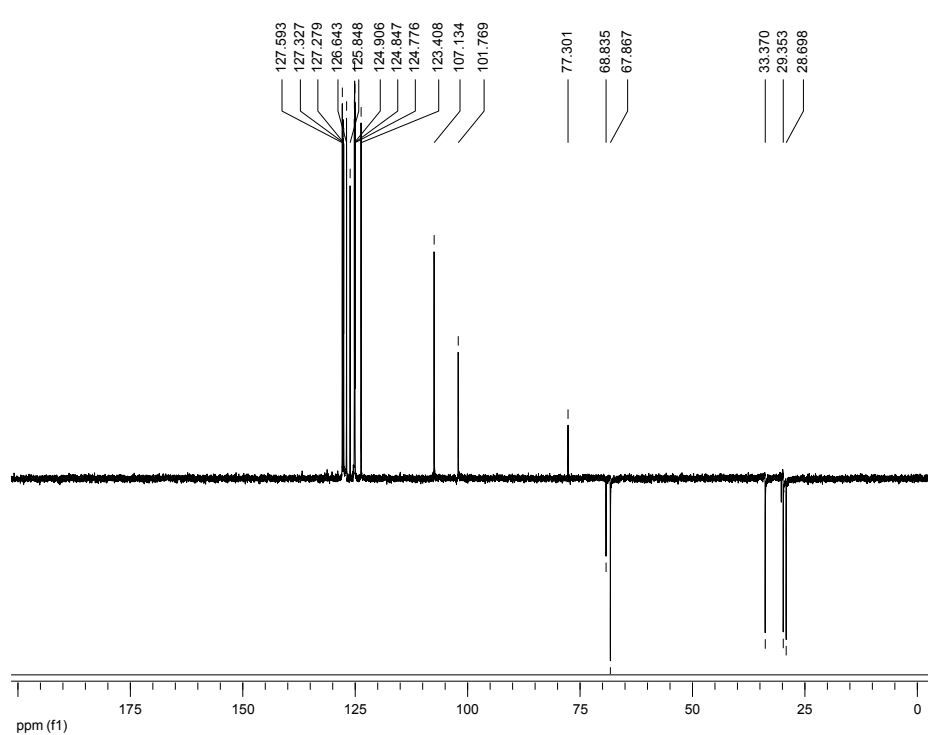


Figura 4.9 Espectro DEPT del compuesto (5)

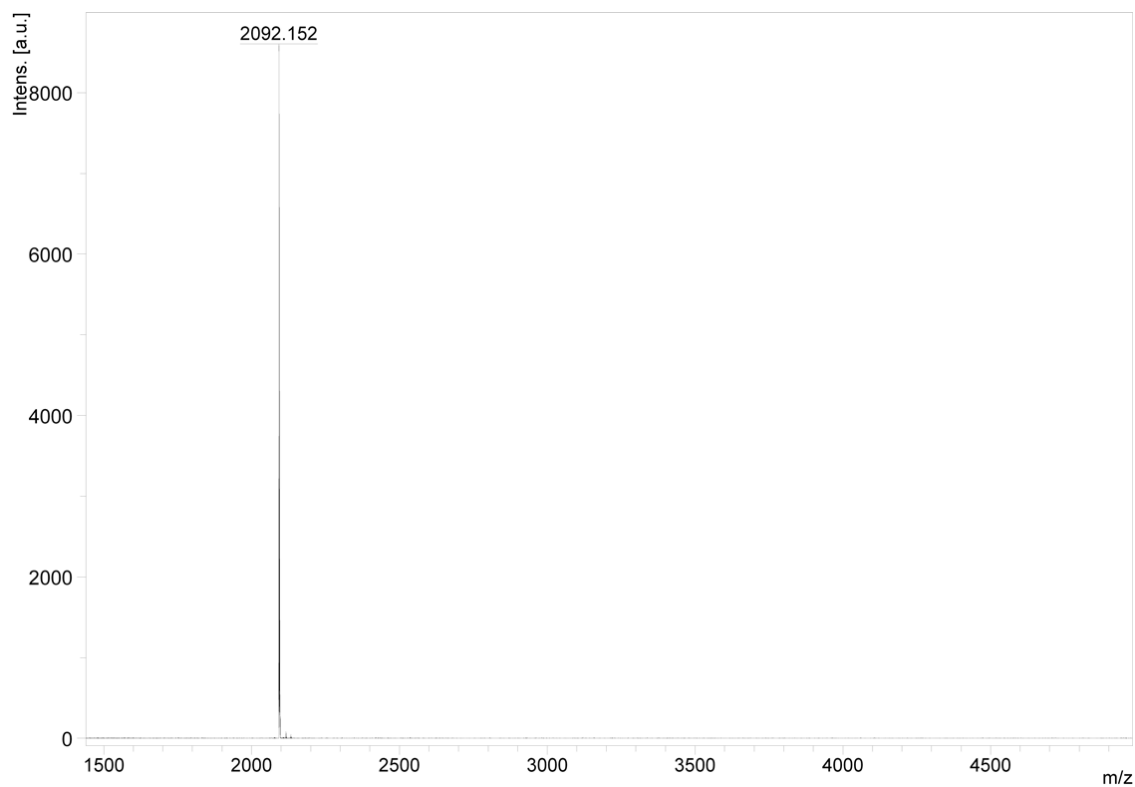


Figura 4.10 Espectro de MALDI-TOF del compuesto (5)

4.3. Propiedades Ópticas de los Compuestos

Las propiedades ópticas de los compuestos dendríticos obtenidos en el presente trabajo se estudiaron mediante espectroscopía de absorción y espectroscopía de fluorescencia en el rango del UV-visible. Los estudios se realizaron en disolución de tolueno a temperatura ambiente y los resultados obtenidos se muestran en esta sección.

4.3.1. Propiedades Ópticas del Compuesto (4)

El espectro de absorción del compuesto bismalonato con cuatro unidades de pireno (4) en disolución de tolueno se muestra en la Figura 4.11. Como se puede apreciar este compuesto dendrítico muestra una banda de absorción bien estructurada que aparece a 345 nm debida a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ del pireno. La banda de absorción debida a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ del pireno aparece a 370 nm pero su intensidad es tan baja, ya que es prohibida por simetría, que solo puede apreciarse a concentraciones elevadas. Es por ello que para fines prácticos, cuando se excita para obtener el espectro de fluorescencia se excita siempre a la longitud de onda de la segunda banda $S_0 \rightarrow S_2$.

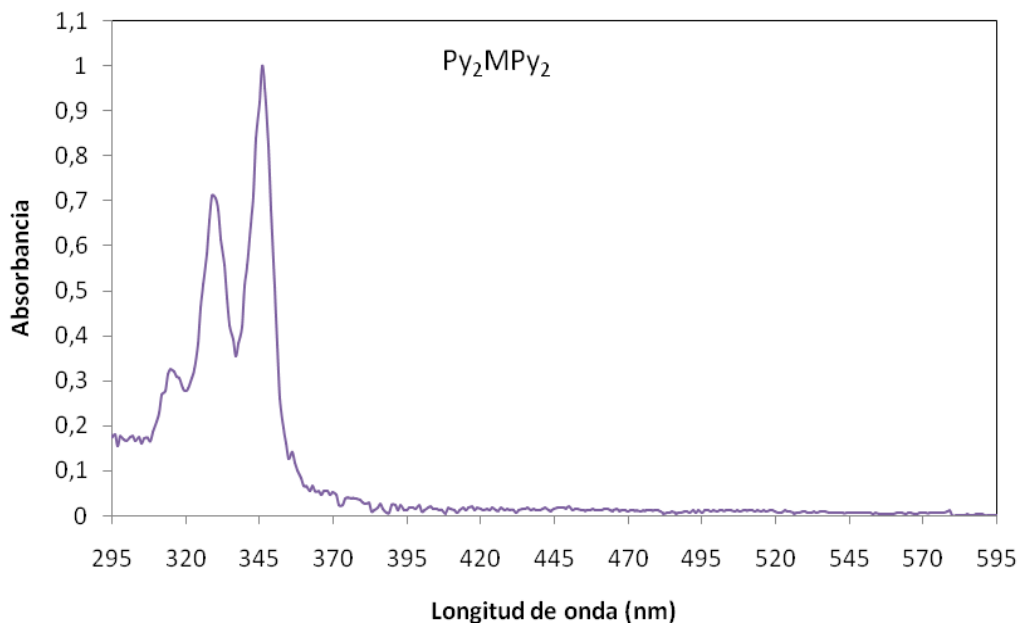


Figura 4.11 Espectro de absorción del compuesto (4) ($[Py_2MPy_2] = 3.21 \times 10^{-6} M$)

El espectro de emisión o fluorescencia del compuesto bismalonato con cuatro unidades de pireno (4) en disolución de tolueno se obtuvo excitando a 345 nm y se muestra en la Figura 4.12. Como se puede apreciar este compuesto muestra una emisión de pireno en el estado no asociado, conocida como emisión de monómero que aparece a 377-396 nm. Además se observa una segunda banda de emisión, emisión de excímero, que aparece a 474 nm, debida a las interacciones intramoleculares pireno-pireno que ocurren en el interior de cada dendrón presente en la molécula. De acuerdo con F.M. Winnik,¹¹ para que pueda ocurrir la formación de un excímero la distancia mínima entre dos grupos pireno es de 3.5 Å. De acuerdo a la relación de intensidades I_M/I_E , donde I_M es la intensidad de emisión de monómero e I_E es la intensidad de emisión de excímero, se obtuvo un valor de $I_M/I_E = 0.22$, el cual nos indica que predominan las interacciones pireno-pireno en la molécula.

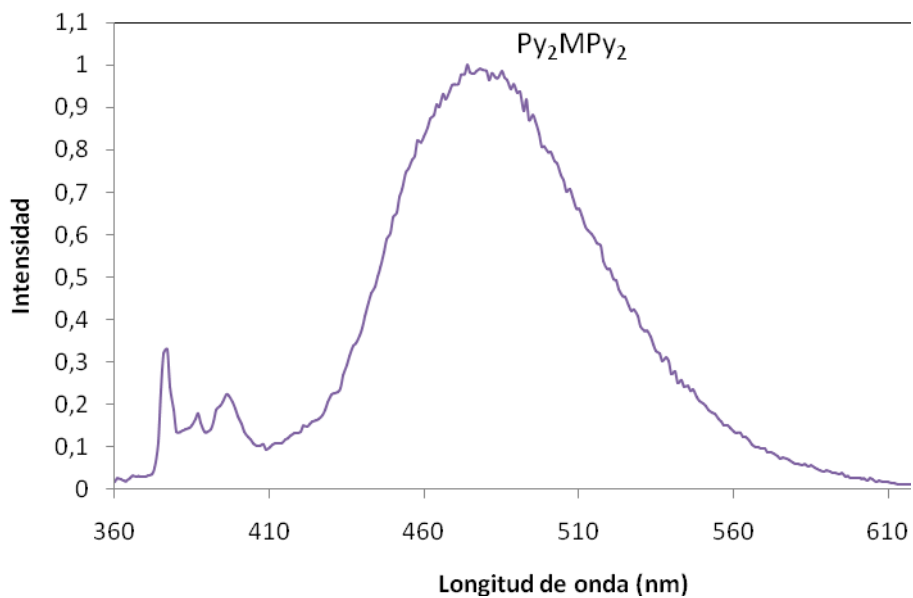


Figura 4.12 Espectro de emisión del compuesto (4) ($[Py_2MPy_2]= 3.21 \times 10^{-7} M$ y $\lambda_{ex}=345 nm$)

En la Figura 4.13 se muestran graficados los espectros de absorción y de emisión de esta molécula, donde podemos apreciar un desplazamiento de Stokes apreciable de 31 nm, lo que nos indica que la geometría de la molécula en el estado basal difiere de aquella en el estado excitado. Cabe mencionar que en esta molécula predomina por mucho la emisión de pireno en el estado asociado (excímero).

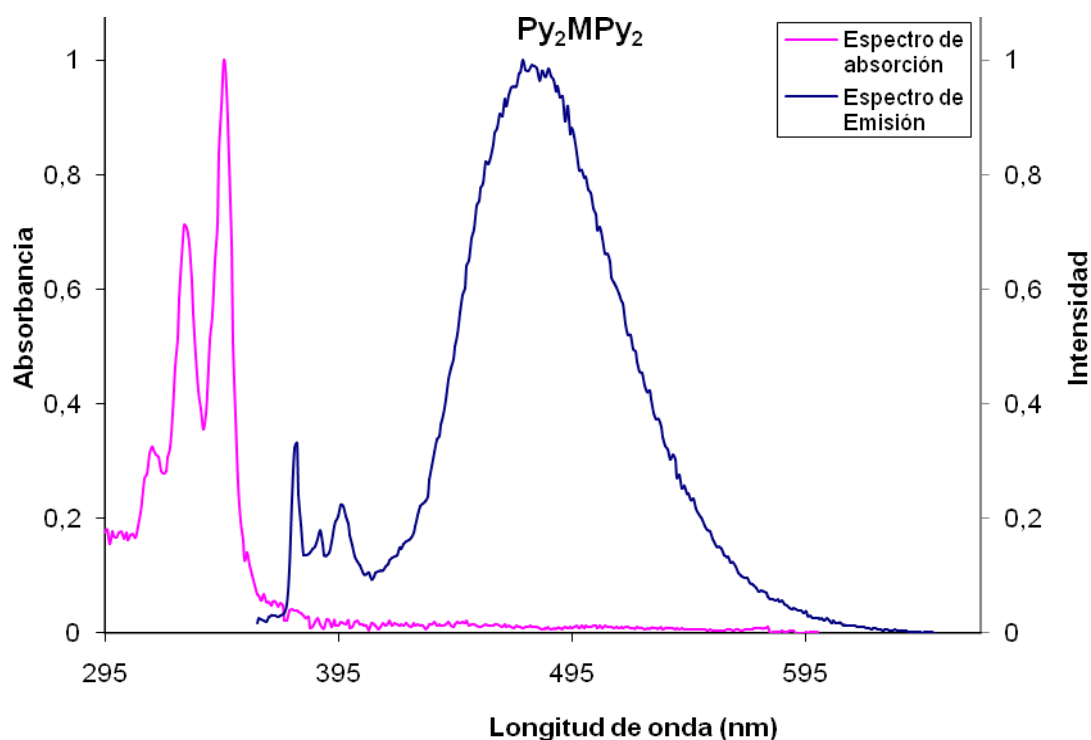


Figura 4.13 Espectros normalizados de absorción y emisión del compuesto (4)

4.3.2. Propiedades Ópticas del Compuesto (5)

El espectro de absorción del compuesto bismalónico con unidades de pireno y fulereno C_{60} (5) se muestra en la Figura 4.14. Como se puede apreciar, este compuesto dendrítico muestra un espectro de absorción muy similar al de su precursor; el compuesto (4). Como es posible observar, este compuesto dendrítico muestra una banda de absorción bien estructurada a 345 nm debida a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ del pireno precedida de una banda muy intensa a menos de 270 nm debida al fulereno C_{60} . Aparentemente, la banda de absorción del pireno no se ve perturbada por la presencia del fulereno, al menos en el estado basal.

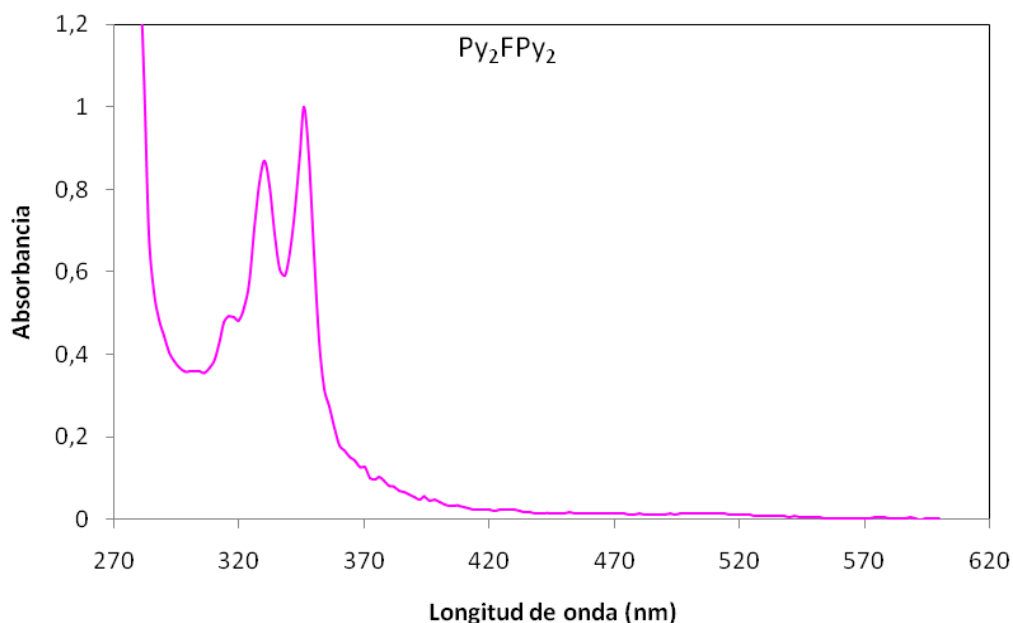


Figura 4.14 Espectro de absorción del compuesto (5) ($[Py_2FPy_2] = 4.2 \times 10^{-6} M$)

No obstante, el espectro de emisión o fluorescencia del compuesto (5) en disolución de tolueno, excitando a 345 nm (Figura 4.15) difiere significativamente del de su precursor (4). Como se puede apreciar el espectro de fluorescencia del bismalonato con 4 unidades de pireno y una unidad de fullereno C_{60} muestra una banda de emisión de pireno en el estado no asociado “emisión de monómero” a 377-397 nm, seguida de una discreta emisión de excímero, la cual aparece a 477 nm y se debe a las interacciones intramoleculares pireno-pireno que ocurren en el interior de la molécula. De acuerdo a la relación de intensidades I_M/I_E , donde I_M es la intensidad de emisión de monómero e I_E es la intensidad de emisión de excímero, se obtuvo un valor de $I_M/I_E = 9.83$, el cual nos indica que la presencia del fullereno favorece un fenómeno de transferencia de energía de los grupos pireno (donadores) al grupo fullereno (aceptor). La introducción del fullereno no altera las distancias intra-dendron pireno-pireno, por lo que la disminución de la banda de excímero no puede deberse a un alejamiento de los grupos pireno, sino a un fenómeno de transferencia energética.

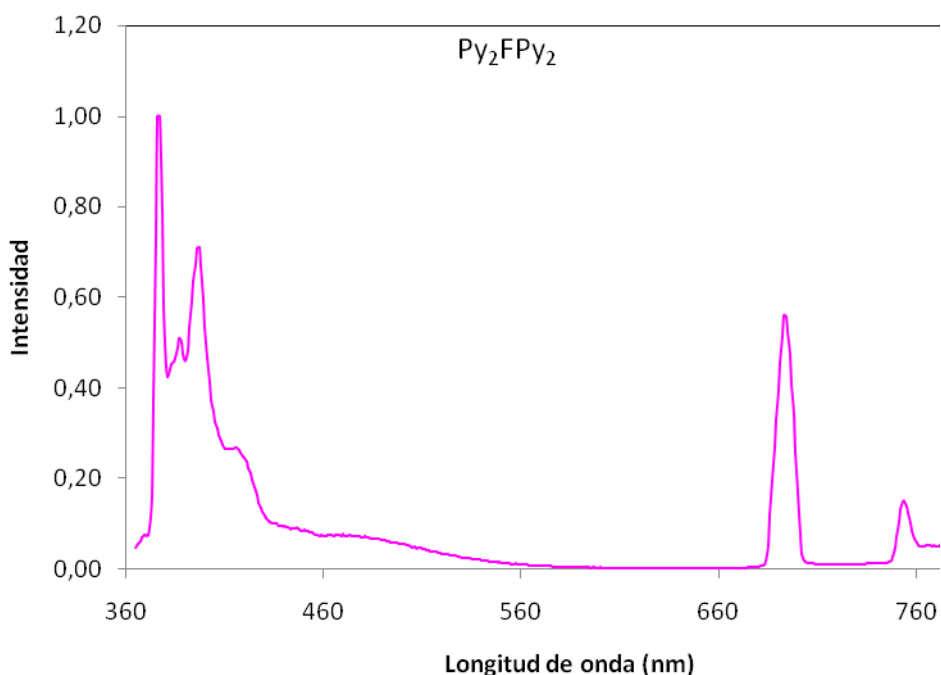


Figura 4.15 Espectro de emisión del compuesto (5) ($[PY_2FPY_2] = 4.2 \times 10^{-7} M$)

Un comportamiento similar se encontró en otros compuestos dendríticos con grupos pireno y fullereno C₆₀ previamente reportados por nuestro grupo de investigación en la literatura.⁷⁵ En la Figura 4.16 se muestran graficados los espectros de absorción y fluorescencia del compuesto (5). Como se puede apreciar se tiene un valor de desplazamiento de Stokes muy significativo 31 nm el cual indica que la geometría de la molécula en el estado basal es muy diferente de aquella en el estado excitado para este compuesto.

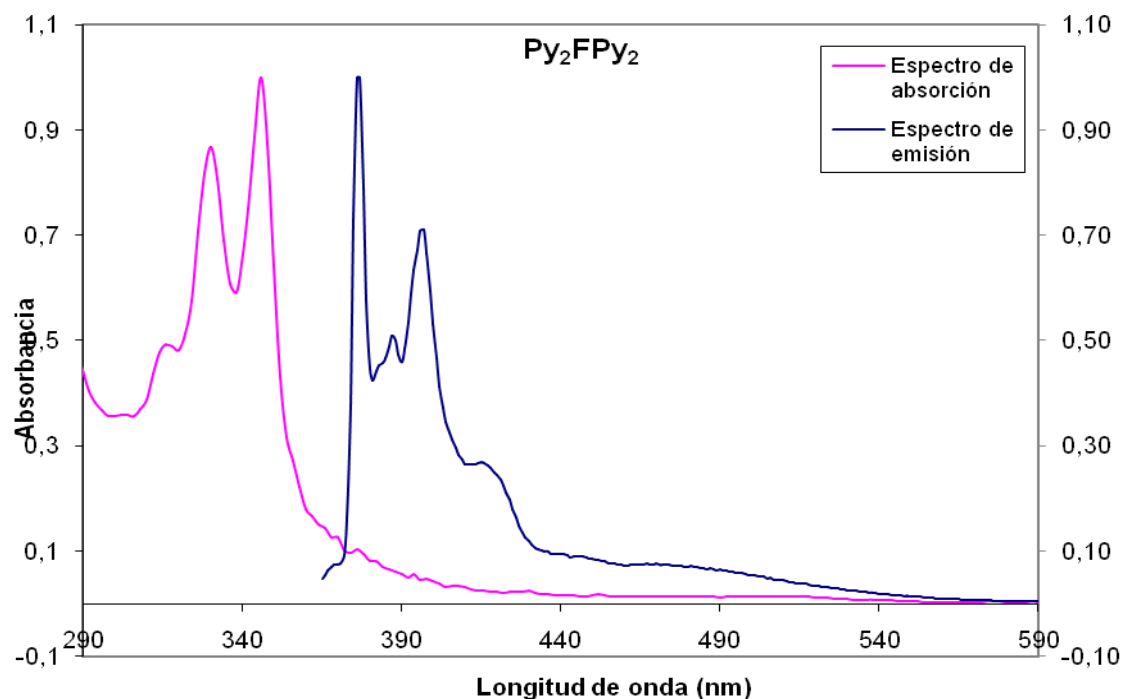


Figura 4.16 Espectros de absorción y emisión del compuesto (5)

Como se puede apreciar en estos compuestos los grupos pireno emiten en un amplio rango del UV-Vis; 379-600 nm tomando en cuenta las emisiones de monómero y excímero. No obstante, la presencia del grupo fullereno C_{60} favorece un fenómeno de transferencia de energía, primordialmente la energía del excímero del pireno al fullereno C_{60} , lo cual se puede observar comparando el espectro de fluorescencia del compuesto (5) con el de su precursor (4).

4.3.3. Determinación del Rendimiento Cuántico

Para determinar el rendimiento cuántico relativo del producto (4) se registraron los espectros de absorción y de emisión de dicho compuesto así como los correspondientes a un estándar. Para este trabajo de tesis se utilizó como estándar una disolución de pireno en ciclohexano con una concentración de 5.4×10^{-6} M para la espectroscopía de UV-Vis y de 5.4×10^{-7} M para los estudios de emisión.

Debido a la sensibilidad del equipo de fluorescencia se debieron tomar dos medidas principales. La primera de ellas está relacionada con la potencial contaminación de pireno residual presente en el material de trabajo. Por ello, para este trabajo de tesis los matraces volumétricos utilizados en todas las preparaciones de las disoluciones para los estudios de emisión de fluorescencia fueron previamente limpiados con una mezcla de persulfato de amonio en ácido sulfúrico concentrado. Asimismo, se utilizó disolvente fresco cada día después de haber sido analizado previo a la preparación de las muestras para descartar contaminación por pireno.

La segunda medida a considerar fue la eliminación del oxígeno del disolvente a emplear, debido a que éste actúa como *quencher* disminuyendo considerablemente la intensidad de la emisión de fluorescencia. En primera instancia, se procedió a degasificar el disolvente a utilizar empleando la técnica de congelado-vacío-deshielo (*Freeze-Pump-Thaw cycling*). Sin embargo, tras un análisis de la disminución de la intensidad de emisión respecto al tiempo, se observó que esta técnica no era de utilidad debido al tiempo requerido para realizar las diluciones necesarias para obtener las concentraciones adecuadas para los estudios de absorción y de emisión. Por ello se optó por degasificar los disolventes a utilizar mediante un burbujeo de argón.

Una vez tomadas estas dos medidas, se prosiguió con la metodología descrita por Fery-Forgues y Lavabre⁷⁸ para la obtención de los espectros de absorción y emisión tanto del compuesto referencia (pireno) así como del compuesto (4).

Para llevar a cabo el cálculo del rendimiento cuántico de fluorescencia del compuesto (4) se utilizó la ecuación (5)⁷⁸ y para ello se tomó el rendimiento cuántico de fluorescencia del pireno en disolución en ciclohexano reportado en la literatura cuyo valor es de 0.32.¹¹

$$\phi_{F(Py_2MPy_2)} = \left(\frac{A_{Py}}{A_{Py_2MPy_2}} \right) \left(\frac{F_{Py_2MPy_2}}{F_{Py}} \right) \left(\frac{n_{tolueno}}{n_{ciclohexano}} \right)^2 \phi_{F(Py)} \quad (5)$$

El rendimiento cuántico de fluorescencia relativo calculado para el compuesto (4) fue de 0.58.

No fue determinado el rendimiento cuántico del dendrímero (5) debido a que en su espectro de emisión se observa claramente la desactivación casi total de la fluorescencia debido a la transferencia de energía desde las unidades pireno asociadas hacia la unidad de fullereno por lo que el rendimiento cuántico para dicho compuesto tiende a cero.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1. Condiciones Generales

Todos los reactivos involucrados en la síntesis del presente trabajo de tesis fueron adquiridos de la compañía Aldrich y empleados como fueron recibidos sin tratamiento previo. Los disolventes utilizados en las reacciones fueron comprados a la empresa Tecsiquim y purificados de manera previa mediante destilación simple. Los disolventes DCM y THF fueron secados utilizando CaH_2 y sodio metálico respectivamente.

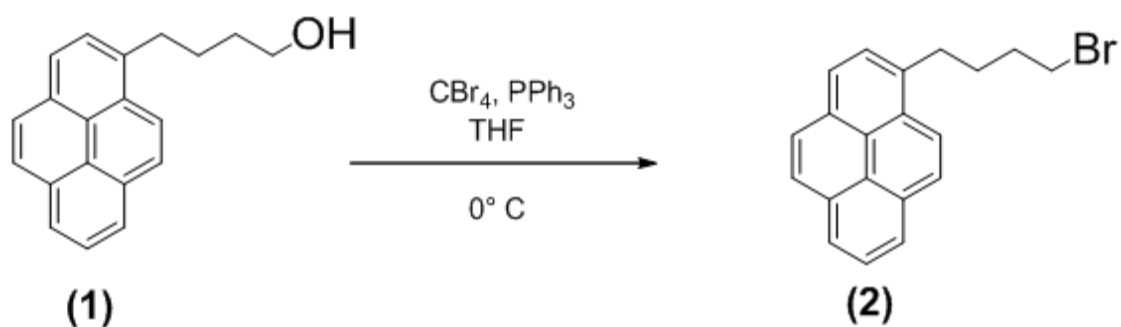
Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C de todos los compuestos fueron obtenidos en disolución de CDCl_3 a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro Bruker Avance operando a 400 MHz. Los espectros de FTIR fueron obtenidos en un espectrómetro Nicolet modelo 6700 con base de diamante y detector ATR Modelo Smart Orbit. Los estudios correspondientes a la espectroscopía UV-vis fueron registrados en un equipo espectrofotométrico UNICAM UV-300. Se registraron los espectros de absorción a temperatura ambiente, en celdas de cuarzo de 1 cm de espesor, utilizando tolueno grado espectroscópico como disolvente. Se comprobó que las concentraciones de trabajo cumplieran con la ley de Lambert-Beer. Se utilizaron concentraciones desde 1.4×10^{-4} M hasta 3.21×10^{-8} M. Los espectros de masas fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker-Microflex y fueron adquiridos utilizando ditranol como matriz. Para los estudios de fluorescencia se utilizaron tolueno y ciclohexano grado espectroscópico de Aldrich. Los espectros de emisión fueron registrados en un fluorímetro Horiba Fluorolog FL3C-11. El ancho de obturador utilizado para la adquisición de los espectros de emisión fue de 1 nm para la excitación y 1 nm para la emisión.

5.2. Síntesis de los Dendrones Marcados con Pireno

5.2.1. Síntesis de Py₁-G₀Br (2)

Se preparó una disolución de 1-pirenbutanol (**1**) (1.7523 g, 6.38 mmol) en THF anhidro (50 mL) en baño de hielo y bajo atmósfera de argón, a la cual se adicionó CBr₄ (2.9594 g, 8.92 mmol) y PPh₃ (2.4177 g, 9.22 mmol). Se observó la formación de una turbidez amarillenta, una vez ocurrido esto, se retiró del baño de hielo y se continuó con la reacción a temperatura ambiente bajo agitación vigorosa bajo atmósfera de argón durante 17 horas. Después de este tiempo, la solución se filtró a través de celita y se enjuagó con diclorometano (DCM) para arrastrar la totalidad del producto, el cual se concentró a presión reducida. El producto crudo fue purificado mediante cromatografía en columna en sílica gel y utilizando una mezcla de hexano-DCM (80:20) como eluyente. El producto puro se obtuvo como un sólido blanco (**2**) (2.06 g, 6.11 mmol) con un rendimiento del 96%.

Esquema 6 Síntesis del compuesto (2)

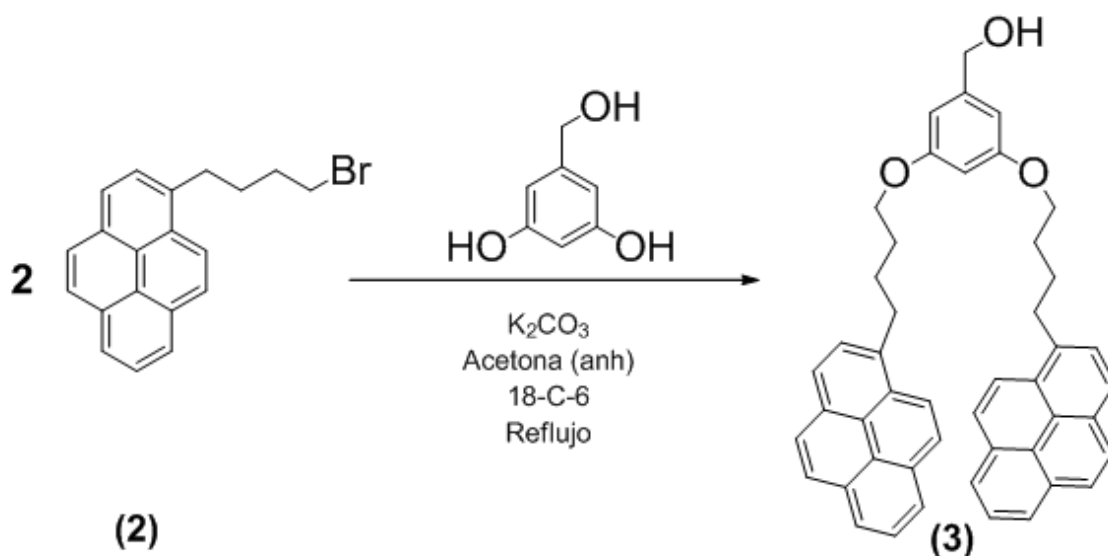


RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.85-8.28 (Ar_{py}, m, 9H), 3.47 (CH₂, t, 2H), 3.38 (CH₂, t, 2H), 2.04 (CH₂, m, 4H) ppm. RMN-¹³C (CDCl₃, 100 MHz): δ = 136.27, 131.63, 131.09, 130.12, 128.83, 127.71, 127.57, 127.43, 126.90, 126.07, 125.31, 125.22, 125.15, 125.03, 124.97, 123.45, 33.84, 32.84, 32.82, 30.43 ppm.²⁴

5.2.2. Síntesis de Py₂-G₁OH (3)

A una disolución de (2) (2.060 g, 6.11 mmol) en acetona anhidra (150 mL), se adicionaron: alcohol 3,5-dihidroxibencílico (0.4159 g, 2.97 mmol), K₂CO₃ (0.9489 g, 6.86 mmol) y 18-Corona-6 (cantidad catalítica). La mezcla de reacción se dejó en agitación y se calentó a reflujo por 72 horas bajo atmósfera de argón. Después de este tiempo se dejó alcanzar la temperatura ambiente y posteriormente se realizó una extracción líquido-líquido utilizando DCM/agua (3 extracciones) para lavar el producto, contenido en la fase orgánica, el cual se secó utilizando sulfato de magnesio, para obtener el producto crudo. Posteriormente, el producto se recristalizó de DCM/hexano y se filtró al vacío obteniendo un sólido blanco como producto final (3) (1.48 g, 2.28 mmol) con un rendimiento del 77%.

Esquema 7 Síntesis del compuesto (3)



RMN- ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.29-7.85 (Ar_{py}, m, 18H), 6.48 (Ho, d, J = 2.1 Hz, 2H), 6.36 (Hp, t, J = 2.1 Hz, 1H), 4.58 (CH₂ bencílico, s, 2H), 3.98 (CH₂ alifático, t, J = 6.3 Hz, 4H), 3.41 (CH₂ alifático, t, J = 8.1 Hz, 4H), 1.93-2.04 (CH₂

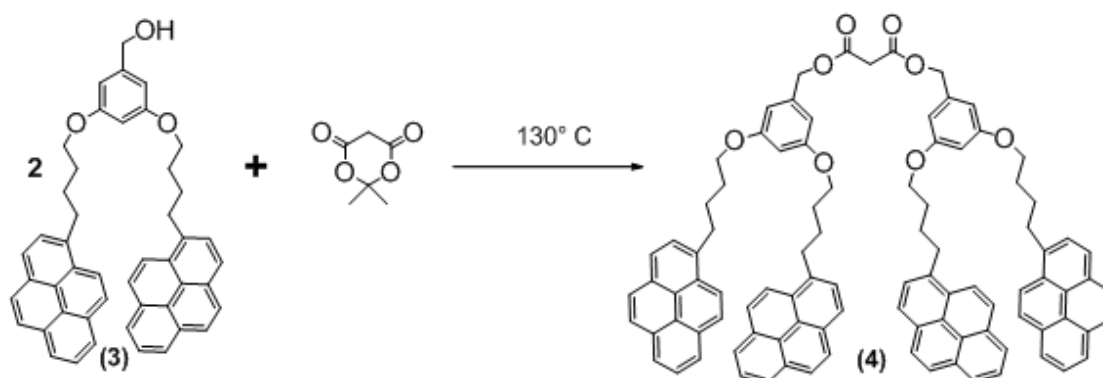
alifático, m, 8H) ppm. RMN-¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 160.63, 143.44, 136.75, 131.64, 131.11, 130.04, 128.85, 127.72, 127.48, 127.45, 126.81, 126.01, 125.31, 125.23, 125.07, 125.00, 124.90, 123.61, 105.34, 100.81, 67.97, 65.63, 33.36, 29.41, 28.43 ppm.²⁴ FT-IR: 3392 (OH), 3039 (CH aromáticos), 2931 (CH₂), 2867 (CH₂), 1594 (C=O), 1456 (núcleo fenilo), 1162 (CO-O), 1064 (C-O-C), 842 cm⁻¹ (=C-H fuera de plano). EM MALDI-TOF: [M]⁺ m/z = 652.41.²⁴

5.3. Síntesis del Dendrímico de Primera Generación Marcado con Pireno

5.3.1. Síntesis de Py₂MPy₂ (4)

Una mezcla de (3) (0.2 g, 0.31 mmol) y 2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (ácido de Meldrum) (0.022 g, 0.15 mmol) se calentó a 130 °C por 5 horas con continua agitación y bajo atmósfera de argón. El producto fue purificado mediante cromatografía en columna en sílica gel, empleando una mezcla de DCM-hexano (60:40) como eluyente. Se obtuvo un sólido blanco como producto final (4) (0.073 g, 0.053 mmol) con un rendimiento del 34%.

Esquema 8 Síntesis del compuesto (4)



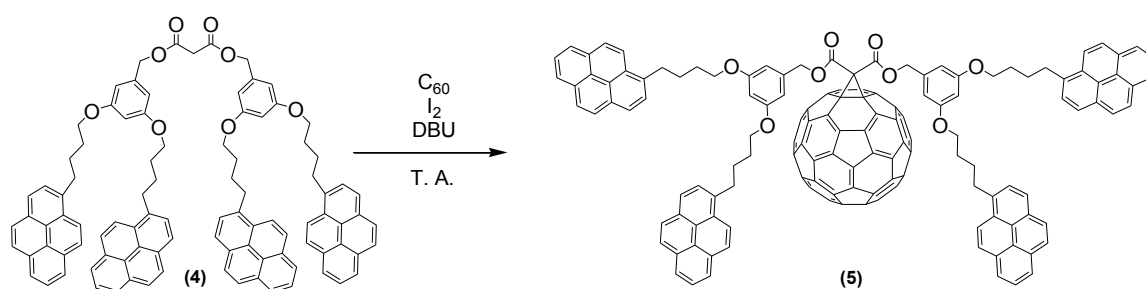
RMN- ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.25-7.82 (Ar_{py} , m, 36H), 6.42 (H_o , d, J = 1.5 Hz, 4H), 6.35 (H_p , t, J = 1.5 Hz, 2H), 5.06 (CH_2 bencílico, s, 4H), 3.90 (CH_2 alifático, t, J = 4.8 Hz, 8H), 3.46 (CH_2 α carbonilos, s, 2H), 3.36 (CH_2 alifático, t, J = 5.7 Hz, 8H), 1.85-2.02 (CH_2 alifático, m, 16H) ppm. RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 166.14, 160.38, 137.29, 136.51, 131.46, 130.86, 129.79, 128.59, 127.52, 127.41, 126.52, 125.72, 125.07, 125.00, 124.78, 124.73, 124.62, 123.28, 106.31, 100.02, 77.32, 77.00, 76.68, 67.73, 67.06, 41.49, 33.04, 29.13, 28.13 ppm. FT-IR: 3039 (CH aromáticos), 2927 (CH_2), 2867 (CH_2), 1731 (C=O), 1594 (fenilo C=O), 1456 (núcleo fenilo), 1160 (CO-O), 1066 (C-O-C), 844 cm^{-1} (=C-H fuera de plano), 744 ($(\text{CH}_2)_n$; $n \geq 4$). EM: Masa molecular calculada para $\text{C}_{97}\text{H}_{80}\text{O}_8$ $[\text{M}]^+$ m/z = 1373.67. EM MALDI-TOF: $[\text{M}]^+$ m/z = 1375.95.

5.4. Síntesis del Dendrímero de Primera Generación con Unidades Pireno y Fullerenos

5.4.1. Síntesis de Py_2FPy_2 (5)

5 equivalentes de DBU (60 μL) se adicionaron a una disolución con agitación de C_{60} (0.052 g, 0.072 mmol), I_2 (0.046 g, 0.180 mmol) y el bismalonato (4) (0.109 g, 0.079 mmol) en tolueno anhidro. La disolución permaneció en agitación por 24 horas bajo atmósfera de argón y después de ese tiempo se purificó el producto crudo obtenido mediante cromatografía en columna en sílica gel, eluyendo primero con tolueno (para remover el fulereno C_{60} que no reaccionó) y después con una mezcla de DCM:hexano (50:50). El producto final fue obtenido como un sólido café (0.062 g, 0.030 mmol) con un rendimiento del 41%.

Esquema 9 Síntesis del compuesto (5)



RMN- ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.19-7.78 (Ar_{py}, m, 36H), 6.51 (Ho, d, J = 1.5 Hz, 4H), 6.35 (Hp, t, J = 1.5 Hz, 2H), 5.38 (CH₂ bencílico, s, 4H), 3.82 (CH₂ alifático, t, J = 4.2 Hz, 8H), 3.30 (CH₂ alifático, t, J = 5.4 Hz, 8H), 1.87 (CH₂ alifático, m, 16H) ppm. RMN-¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 163.5, 160.5, 144.5, 144.4, 144.3, 144.0, 143.93, 143.87, 143.1, 142.5, 142.1, 141.4, 141.3, 140.4, 138.6, 136.8, 136.6, 131.6, 131.1, 130.0, 128.7, 127.7, 127.4, 127.3, 126.7, 125.9, 125.3, 125.2, 125.0, 124.9, 124.8, 123.5, 107.3, 101.9, 77.5, 77.2, 76.8, 71.2, 68.9, 68.0, 33.4, 29.4, 28.7 ppm. FT-IR: 3039 (CH aromáticos), 2929 (CH₂), 2865 (CH₂), 1743 (C=O), 1594 (núcleo fenilo), 1452 (núcleo fenilo), 1162 (CO-O), 1062 (C-O-C), 840 cm⁻¹ (=C-H fuera del plano), 734 ((CH₂)_n; n ≥ 4), 526 (Fulereo). EM: Masa molecular calculada para C₁₅₇H₇₈O₈ [M]⁺ m/z = 2092.29. EM MALDI-TOF: [M]⁺ m/z = 2092.15.

5.5. Estudios de Absorción y de Emisión de los Productos Finales

5.5.1. Compuesto (4)

Para llevarse a cabo el estudio de absorción para el compuesto (4) se midieron 1.1 mg (8x10⁻⁷ mol) del mismo y se colocaron en un matraz volumétrico de 10 mL para posteriormente llevar a la marca de aforo utilizando tolueno grado espectroscópico. La concentración de esta disolución fue de 8x10⁻⁵ M. De esta disolución se tomaron 400 μL y se colocaron en un matraz volumétrico de 10 mL para aforarse a dicho volumen con tolueno y tener así una concentración de

3.21×10^{-6} M. Esta disolución se colocó en una celda de cuarzo de 1 cm de ancho para realizarse la lectura de absorción del compuesto.

Una vez obtenido el espectro de absorción correspondiente, se procedió a preparar una disolución diluida 10 veces para registrarse su espectro de emisión. Para ello, se tomó 1 mL de la disolución anterior y se llevó al aforo con tolueno en un matraz volumétrico de 10 mL para tener una concentración de 3.21×10^{-7} M. Posteriormente, se burbujeó argón durante 1 hora a la disolución para eliminar el oxígeno presente en la misma. Después del tiempo de burbujeo, se colocó dicha disolución en una celda de 1 cm de espesor y se registró el espectro de emisión de la muestra.

5.5.2. Compuesto (5)

Para la realización del estudio de absorción del compuesto (5) se midieron 3 mg (1.4×10^{-6} mol) de éste y se llevaron al aforo utilizando tolueno en un matraz volumétrico de 10 mL para tener una concentración de 1.43×10^{-4} M. Se tomaron 300 μ L de esta disolución y se colocaron en un matraz volumétrico de 10 mL para llevarse a la marca de aforo utilizando tolueno. La concentración de esta disolución fue de 4.2×10^{-6} M. Se colocó la muestra en una celda de cuarzo de 1 cm de ancho para llevarse a cabo la lectura de absorción del compuesto.

Posteriormente, se procedió a realizar una dilución de la disolución anterior para lo cual se tomó 1 mL de ella y se colocó en un matraz volumétrico de 10 mL para llevarlo a la marca de aforo utilizando tolueno para este fin. Una vez obtenida esta disolución con una concentración de 4.2×10^{-7} M se le burbujeó argón durante un lapso de 1 hora para eliminar el oxígeno presente en el disolvente, tras lo cual se adquirió el espectro de emisión del compuesto.

6. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron exitosamente dos nuevos compuestos dendriméricos tipo Fréchet con unidades periféricas de pireno y en un caso se incorporó una unidad de fullereno en el núcleo del dendrímero. Las estructuras de los dendrones así como de los compuestos dendríticos fueron caracterizadas por FT-IR, RMN-¹H y RMN-¹³C. A su vez, la masa molecular de los dendrones y de los dendrímeros de primera generación obtenidos se determinó por espectrometría de masas MALDI-TOF.
- La formación de excímero en las moléculas sintetizadas es de naturaleza intramolecular de acuerdo a los espectros de absorción y de emisión de las mismas.
- La presencia de la unidad fullereno en el compuesto Py₂FPy₂ (**5**) supuso un decremento en la intensidad de la emisión de excímero en comparación con el compuesto dendrítico precursor Py₂MPy₂ (**4**) por lo que se determinó la presencia del fenómeno de transferencia de energía (RET) desde las unidades pireno hacia la unidad de fullereno. El compuesto Py₂MPy₂ (**4**) presenta un buen rendimiento cuántico mientras que para el compuesto no fue posible determinarlo debido al alto *quenching* observado a causa de la transferencia de energía.
- El sistema sintetizado Py₂FPy₂ (**5**) puede ser utilizado en aplicaciones de transferencia de energía o bien de captación de energía mediante efecto antena debido a la presencia de unidades pireno funcionando como grupos donadores y a una unidad fullereno que funge como grupo aceptor.

7. REFERENCIAS

1. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J. R.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules. *Polym. J.* 1985, 17, 117–132.
2. Newkome, G. R.; Yao, Z.-Q.; Baker, G. R.; Gupta, V. K. Cascade molecules: a new approach to micelles. A [27]-arborol. *J. Org. Chem.* 1985, 50, 2003–2017.
3. Balzani V., Campagna S., Denti G., Juris A., Serroni S., Venturi M. Designing dendrimers based on transition-metal complexes. Light-harvesting properties and predetermined redox patterns. *Acc. Chem. Res.* 1998, 31, 26.
4. Balzani, V., Ceroni, P., Gestermann, S., Kauffmann, C., Gorka M., Vögtle, F. Dendrimers as fluorescent sensors with signal amplification. *Chem. Commun.* 2000, 853.
5. Vögtle, F., Gestermann, S., Kauffmann, C., Ceroni, P., Vicinelli, V., Balzani, V. Coordination of Co^{2+} in the interior of poly(propylene amine) dendrimers containing fluorescent dansyl units in the periphery. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 10398.
6. Ceroni, P.; Venturi, M.; Photo- and electro-active dendrimers: future trends and applications. *Aust. J. Chem.* 2011, 64, 131-146.
7. Ceroni, P.; Bergamini, G.; Marchioni, F.; Balzani, V. Luminiscence as a tool to investigate dendrimer properties. *Prog. Polym. Sci.* 2005, 30, 453-473.
8. Adronov, A.; Fréchet, J. M. J. Light-harvesting dendrimers. *Chem. Commun.* 2000, 1701–1710.
9. Balzani, V.; Ceroni, P.; Maestri, M.; Vicinelli, V. Light-harvesting dendrimers. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2003, 7, 657–665.
10. Fréchet, M. J. Dendrimers and other dendritic macromolecules: From building blocks to functional assemblies in nanoscience and

- nanotechnology. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2003, 41, 3713–3725.
11. Winnik, F. M. Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and in other organized media. *Chem. Rev.* 1993, 93, 587–614.
 12. Winnik, M. A. End-to-end cyclization of polymer chains. *Acc. Chem. Res.* 1985, 18, 73–79.
 13. Duhamel, J. Polymer chain dynamics in solution probed with a fluorescence blob model. *Acc. Chem. Res.* 2006, 39, 953–960.
 14. Duhamel, J. *Molecular Interfacial Phenomena of Polymers and Biopolymers*; Chen, P., Ed.; Woodhead Publishing Company: Cambridge, U.K., 2005; pp 214–248.
 15. Duhamel, J. Internal dynamics of dendritic molecules probed by pyrene excimer formation. *Polymers* 2012, 4, 211–239.
 16. Duhamel, J. New insights in the study of pyrene excimer fluorescence to characterize macromolecules and their supramolecular assemblies in solution. *Langmuir* 2012, 28, 6527–6538.
 17. Yip, J.; Duhamel, J.; Bahun, G. J.; Adronov, A. A study of the dynamics of the branch ends of a series of pyrene-labeled dendrimers based on pyrene excimer formation. *J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 10254–10265.
 18. Ogawa, M.; Momotake, A.; Arai, T. Water-soluble dendrimers as a potential fluorescence detergent to form novel micelles at very low CMC. *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 8515–8518.
 19. Keyes-Baig, C.; Duhamel, J.; Wettig, S. Characterization of the behavior of a pyrene substituted gemini surfactant in water by fluorescence. *Langmuir* 2011, 27, 3361–3371.
 20. Figueira-Duarte, T.M.; Müllen, K. Pyrene-based materials for organic electronics. *Chem. Rev.* 2011, 111, 7260–7314.

21. Illescas, J.; Caicedo, C.; Zaragoza-Galán, G.; Ramírez-Fuentes, Y.S.; Gelover-Santiago, A.; Rivera, E. Synthesis, characterization, optical and photophysical properties of novel well defined Di(1-ethynylpyrenes)s. *Synthet. Metal.* 2011, 161, 775–782.
22. Rivera, E.; Belletete, M.; Zhu, X.X.; Durocher, G.; Giasson, R. Novel polyacetylenes containing pendant 1-pyrenyl groups: Synthesis, characterization, and thermal and optical properties. *Polymer* 2002, 43, 5059–5068.
23. Rivera, E.; Aguilar-Martínez, M.; Terán, G.; Flores, R.F.; Bautista-Martínez, J.A. Thermal, optical and electrochemical properties of trans and the cis-poly(1-ethynylpyrene). *Polymer* 2005, 46, 4789–4798.
24. Zaragoza-Galán, G.; Fowler, M.A.; Duhamel, J.; Rein, R.; Solladié, N.; Rivera, E. Synthesis and characterization of novel pyrene-dendronizedporphyrins exhibiting efficient fluorescence resonance energy transfer: Optical and photophysical properties. *Langmuir* 2012, 28, 11195–11205.
25. Matsuo, Y., Morita, K., Nakamura, E. Penta(pyrenyl)[60]fullerenes: Pyrene-pyrene and [60]fullerene-pyrene interactions in the cristal and in solution. *Chem. Asian J.* 2008, 3, 1350-1357.
26. Martin, R.B., Fu, K., Sun, Y.-P. Efficient intramolecular excited-state energy transfer in pyrenes–fullerene macromolecule. *Chemical Physics Letters* 2003, 375, 619–624.
27. Xiao, J., Liu, Y., Li, Y., Ye, J.P., Li, Y., Xu, X., Li, X., Liu, H., Huang, C., Cui, S., Zhu, D. Self-assembly and optical properties of hydrogen bonded nanostructures containing C60 and pyrene. *Carbon* 2006, 44, 2785–2792.
28. Guldi, D. M., Spänig, F., Kreher, D., Perepichka, I. F., van der Pol, C., Bryce, M. R., Ohkubo, K., Fukuzumi, S. Contrasting Photodynamics between C₆₀-Dithiapyrene and C₆₀-Pyrene Dyads. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 250 – 258.

29. Fujitsuka, M., Luo, H., Murata, Y., Kato, N., Ito, O., Komatsu, K. Effective Energy Transfer Process in a Dyad Molecule of Pyrene and C₆₀. *Chem. Lett.* 2002, 968.
30. Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* 1985, 318, 162
31. Backer, S.A.; Sivula, K.; Kavulak, D.F.; Fréchet, J.M.J. High efficiency organic photovoltaics incorporating a new family of soluble fullerene derivatives. *Chem. Mater.* 2007, 19, 2927–2929.
32. Guldi, D.M.; Prato, M. Excited-state properties of C₆₀ fullerene derivatives. *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 695–703.
33. Bendikov, M.; Wudl, F.; Perepichka, D.F. Tetrathiafulvalenes, oligoacenes, and their buckminsterfullerene derivatives: The brick and mortar of organic electronics. *Chem. Rev.* 2004, 104, 4891–4946.
34. Pérez, E.; Martín, N. Curves ahead: Molecular receptors for fullerenes based on concave–convex complementarity. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 1512–1519.
35. Kuramochi, Y.; Sandanayaka, A.S.D.; Satake, A.; Araki, Y.; Ogawa, K.; Ito, O.; Kobuke, Y. Energy transfer followed by electron transfer in a porphyrin macrocycle and central acceptor ligand: A model for a photosynthetic composite of the light-harvesting complex and reaction center. *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 2317–2327.
36. Schuster, D.I.; Li, K.; Guldi, D.M.; Palkar, A.; Echegoyen, L.; Stanisky, C.; Cross, R.J.; Niemi, M.; Tkachenko, N.V.; Lemmetyinen, H. Azobenzene-Linked Porphyrin-Fullerene Dyads. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 15973–15982.
37. Giacalone, F.; Martín, N. Fullerene polymers: Synthesis and Properties. *Chem. Rev.* 2006, 106, 5136–5190.
38. Valeur, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH. Weinheim, 2002.

39. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy 3ra Ed.*; Springer, New York, 2006.
40. Kasha, M. Discuss. Faraday Soc. 1950, 9, 14-19.
41. Vögtle, F., Richardt, G., Werner, N., *Dendrimer Chemistry: Concepts, Synthesis, Properties, Applications*. Wiley-VCH. Weinheim, 2009.
42. Buhleier, E., Wehner, W., Vögtle, F. Cascade and nonskid-chain-like synthesis of molecular cavity topologies. *Synthesis* 1978, 155-158.
43. Hawker, C. J., Lee, R., Fréchet, M. J. One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4583-4588.
44. Hawker, C. J., Fréchet, M. J. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7638-7647.
45. Newkome, G. R., Moorefield, C. N., Vögtle, F. *Dendritic Molecules: Concepts. Synthesis. Perspectives*. VCH. Weinheim, 1996.
46. Birks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience. London, 1970.
47. Kalyanasundaram, K., Thomas, J. K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 2039.
48. Keyes-Baig, C., Duhamel, J., Wettig, S. Characterization of the behavior of a pyrene substituted gemini surfactant in water by fluorescence. *Langmuir* 2011, 24, 3361-3371.
49. Sahoo, D., Weers, P. M. M., Ryan, R. O., Narayanaswami, V. *J. Mol. Biol.* 2002, 321, 201.
50. Goedeweck, R., Vanderauweraer, M., Deschryver, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 2334.
51. Tong, G., Lawlor, J. M., Tregear, G. W., Haralambidis, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 12151.

52. Lewis, F. D., Zhang, Y. F., Letsinger, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 5451.
53. Yamana, K., Takei, M., Nakano, H. *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 6051.
54. Somerharju, P. *Chem. Phys. Lipids* 2002, 116, 57.
55. Fujiwara, Y., Amao, Y. *Sens. Actuators B: Chem.* 2003, 89, 58.
56. Ueno, A., Suzuki, I., Osa, T. *Anal. Chem.* 1990, 62, 2461.
57. Suzuki, Y., Morozumi, T., Nakamura, H., Shimomura, M., Hayashita, T., Bartsh, R. A. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 7910.
58. Monaham, C., Bien, J. T., Smith, B. D. *Chem. Commun.* 1998, 431.
59. Förster, T., Kasper, K. *Z. Elektrochem.* 1955, 59, 976.
60. Osawa E., *Kagaku (Kyoto)*, 1970, 25, 854 (en japonés). *Chem. Abstr.* 1971, 74, 75698v.
61. Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos K., Huffman. D. H. *Solid C₆₀: A new form of carbón.* *Nature* 1990, 347, 354
62. Hebard, A. F. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1993, 23, 159.
63. Makarova, T. L., Sundqvist, B., Hohne, R., Esquinazi, P., Kopelevich, Y., Scharff, P., Davydov, V. A., Kashevarova, L. S., Rakhmanina, A. V. *Nature* 2001, 413, 716.
64. Dagotto, E. *Science* 2001, 293, 2410.
65. Xie, Q., Pérez-Cordero, E., Echegoyen, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 3978.
66. Grate, J.W., Abraham, M.H., Du, C.M., McGill, R.A., Shuely, W.J. *Examination of Vapor Sorption by Fullerene, Fullerene-Coated Surface Acoustic Wave Sensors, Graphite, and Low-Polarity Polymers Using Linear Solvation Energy Relationships.* *Langmuir* 1995, 11, 2125-2130.

67. Zhou, Z., Lenk, R.P., Dellinger, A., Wilson, S.R., Sadler, R., Kepley, C.L. Liposomal Formulation of Amphiphilic Fullerene Antioxidants, *Bioconjugate Chem.* 2010, 21, 1656–1661.
68. Jensen, A.W., Daniels, C. Fullerene-Coated Beads as Reusable Catalysts. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 207-210.
69. Huang, L., Zhao, J. C₆₀-bodipy dyad triplet photosensitizers as organic photocatalysts for photocatalytic tandem oxidation/[3+2] cycloaddition reactions to prepare pyrrolo[2,1-a]isoquinoline. *Chem. Commun.* 2013, 49, 3751-3753.
70. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P. C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press Inc., UK, 1996.
71. Kadish, K. M., Ruoff, R. S., *Fullerenes*. Wiley-Interscience, USA, 2000.
72. Ajie, H., Álvarez, M. M., Anz, S. J., Beck, R. D., Diedrich, F., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R., Krätschmer, W., Rubin, Y., Schriver, K. E., Sensharama, D., Whetten, R. L. Characterization of the soluble all-carbon molecules C₆₀ and C₇₀. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 8630.
73. Bendikov, M., Wudl, F., Perepichka, D. F. Tetrathiafulvalenes, Oligoacenenes, and Their Buckminsterfullerene Derivatives: The Brick and Mortar of Organic Electronics. *Chem. Rev.* 2004, 104, 4891–4946.
74. Imahori, H., Sakata, Y. Fullerenes as novel acceptors in photosynthetic electron transfer. *Eur. J. Org. Chem.* 1999, 2445-2457.
75. Zaragoza-Galán, G., Ortiz-Palacios, J., Valderrama, B. X., Camacho-Dávila, A. A., Chávez-Flores, D., Ramos-Sánchez, V. H., Rivera, E., Pyrene-Fullerene C₆₀ Dyads as Light-Harvesting Antennas. *Molecules* 2014, 19, 352-366.
76. Moore, J. S., Stupp, S. I., Room Temperature Polyesterification. *Macromolecules* 1990, 23, 65-70.
77. Felder, D., Nierengarten, H., Gisselbrecht, J. P., Boudon, C., Leize, E., Nicoud, J. F., Gross, M., Van-Dorsselaer, A., Nierengarten, J. F.

Fullerodendrons: synthesis, electrochemistry and reduction in the electrospray source for mass spectrometry analysis. *New J. Chem.* 2000, 24, 687-695.

78. Fery-Forgues, S., Lavabre, D. Are fluorescence quantum yields so tricky to measure? A demonstration using familiar stationary products. *J. Chem. Educ.* 1999, 76(9), 1260–1264.

8. ANEXOS

Se anexan los espectros obtenidos para cada compuesto caracterizado así como los espectros de absorción y emisión de pireno utilizados para el cálculo del rendimiento cuántico del compuesto (4).

8.1. $\text{Py}_1\text{-G}_0\text{Br}$

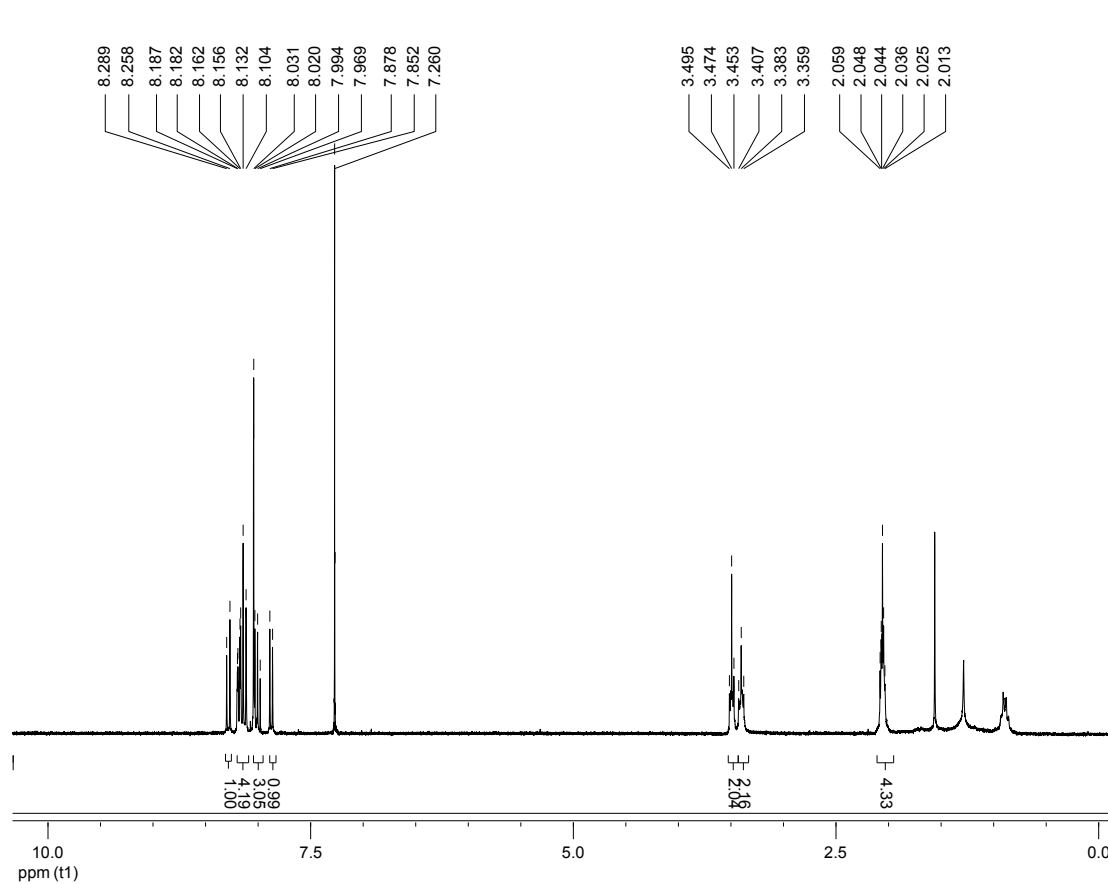


Figura 8.1 Espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ (CDCl_3 , 300 MHz) del compuesto $\text{Py}_1\text{-G}_0\text{Br}$

8.2. Py₂-G₁OH

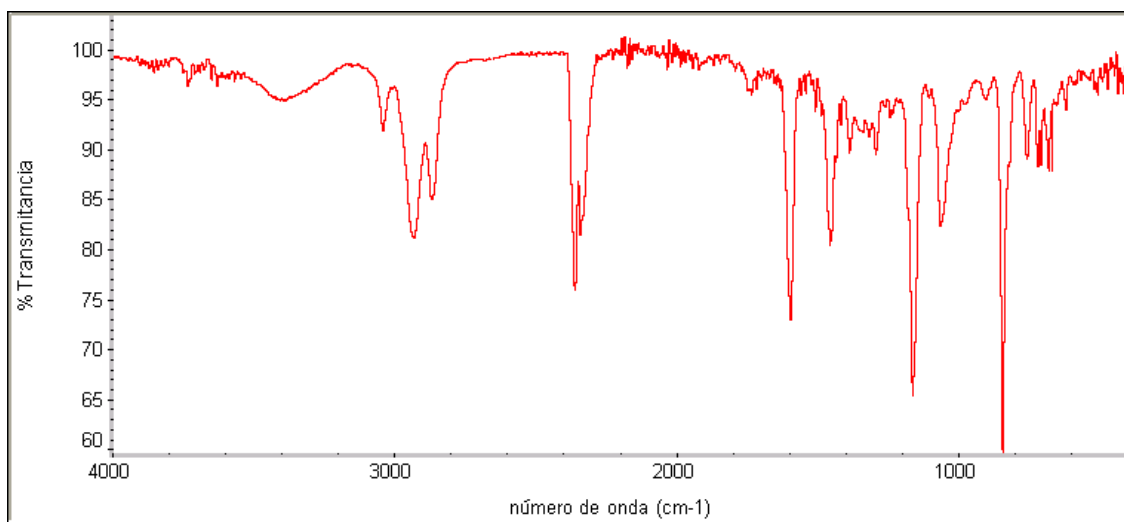


Figura 8.2 Espectro de IR del compuesto Py₂-G₁OH

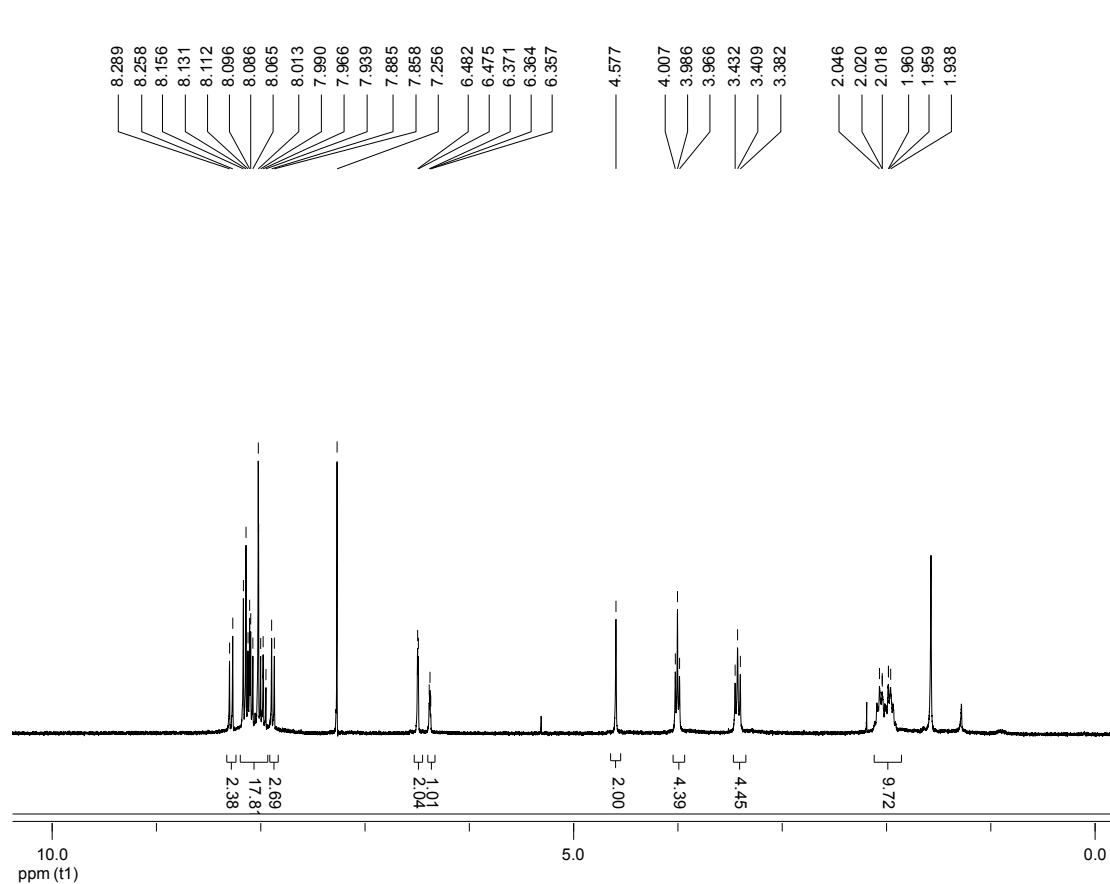


Figura 8.3 Espectro de RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) del compuesto Py₂-G₁OH

8.3. Py_2MPy_2

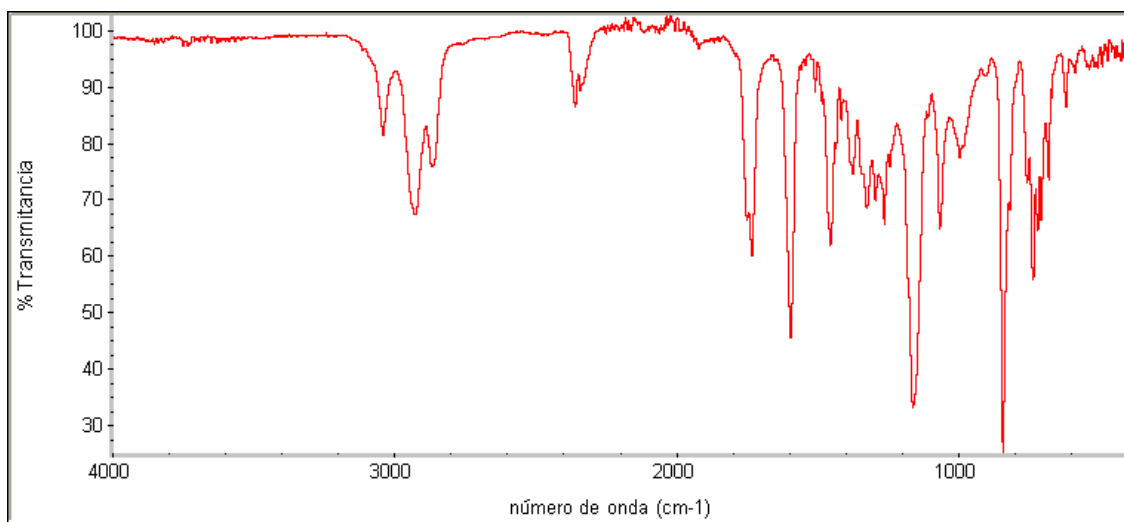


Figura 8.4 Espectro de IR del compuesto Py_2MPy_2

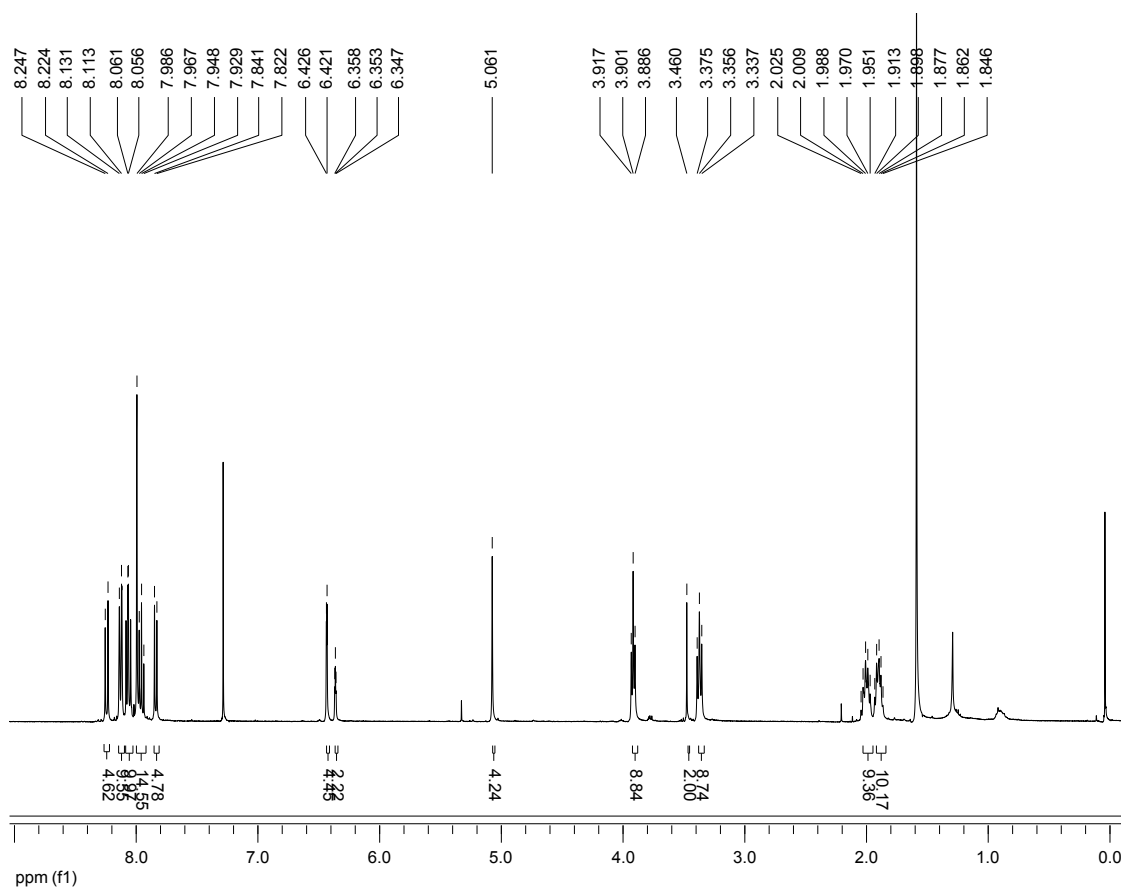


Figura 8.5 Espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ (CDCl_3 , 400 MHz) del compuesto Py_2MPy_2

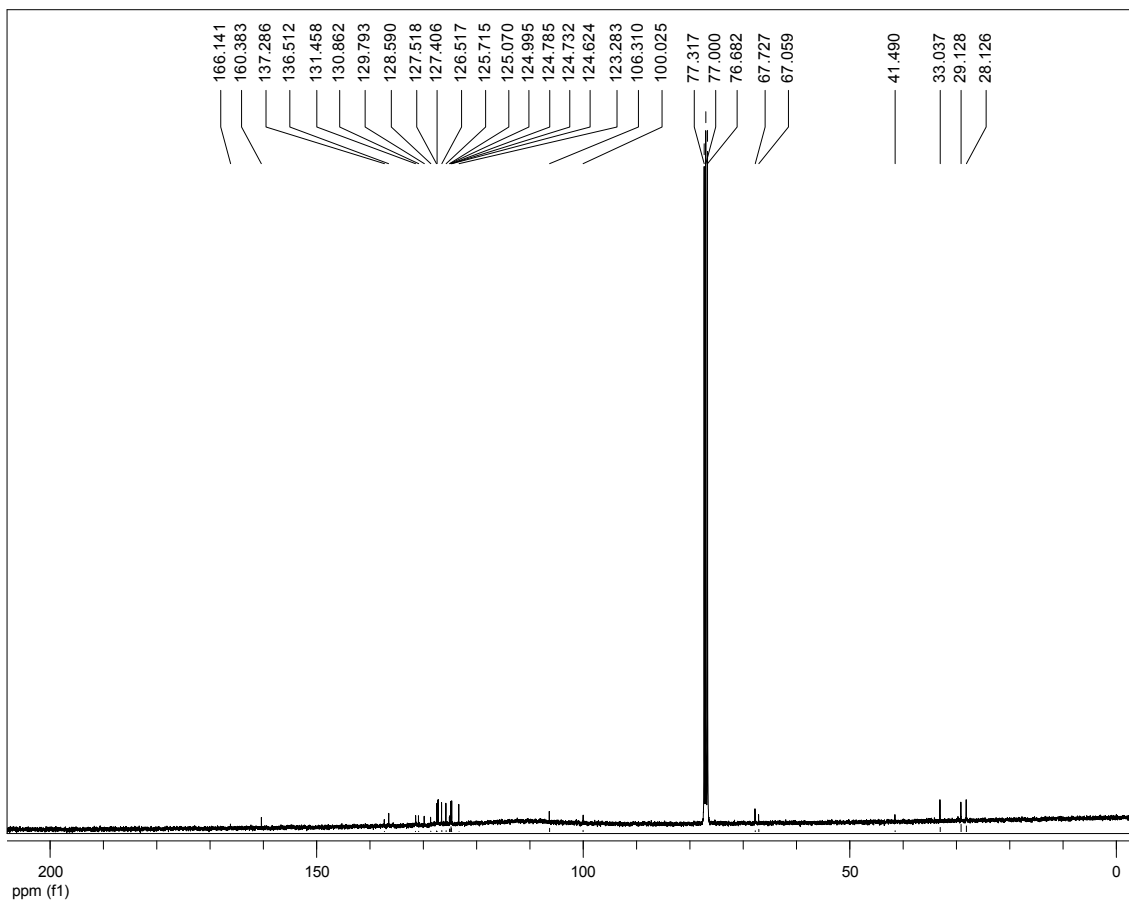


Figura 8.36 Espectro de $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ (CDCl_3 , 100 MHz) del compuesto Py_2MPy_2

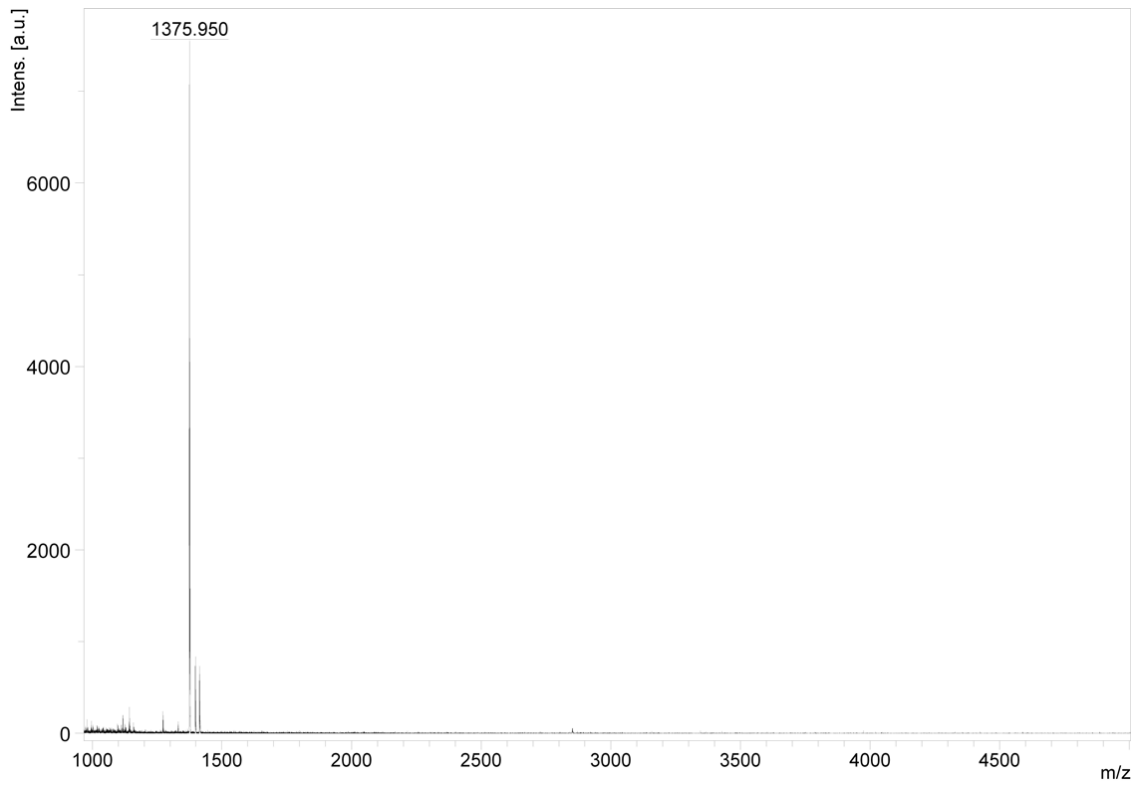


Figura 8.7 Espectro de MALDI-TOF del compuesto Py_2MPy_2

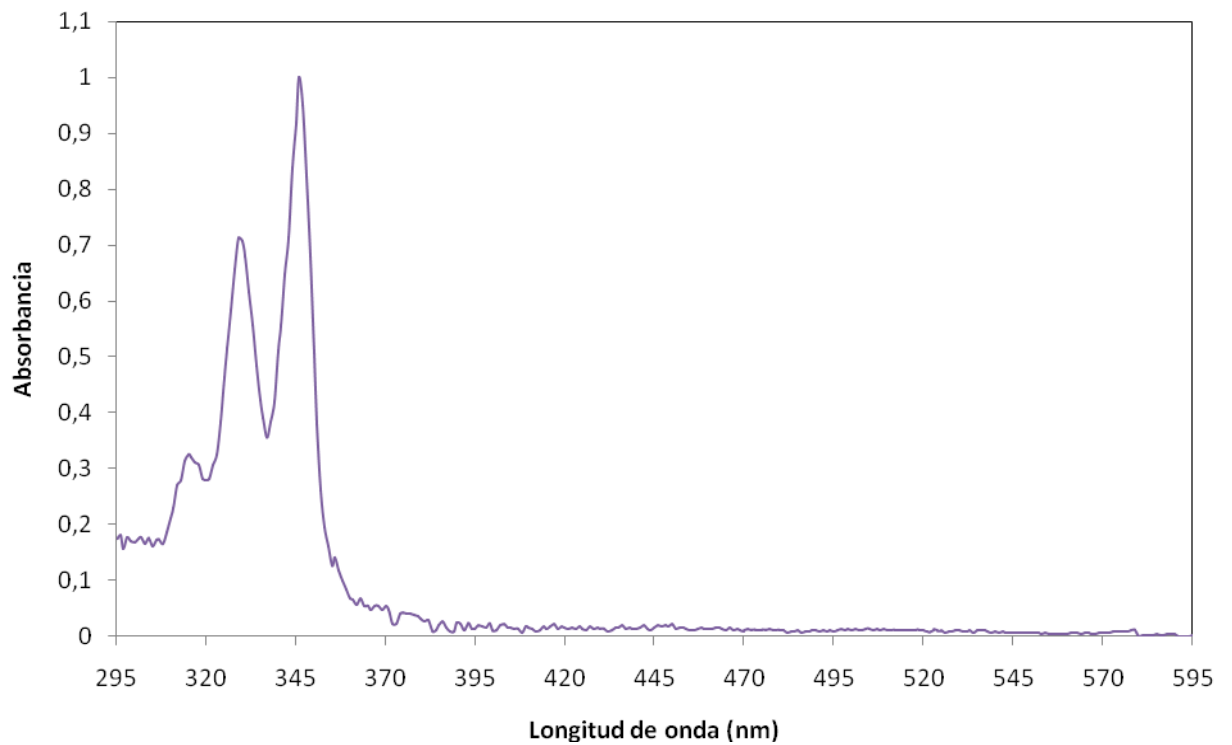


Figura 8.8 Espectro de absorción del compuesto Py_2MPy_2 ($[\text{Py}_2\text{MPy}_2] = 3.21 \times 10^{-6} \text{ M}$)

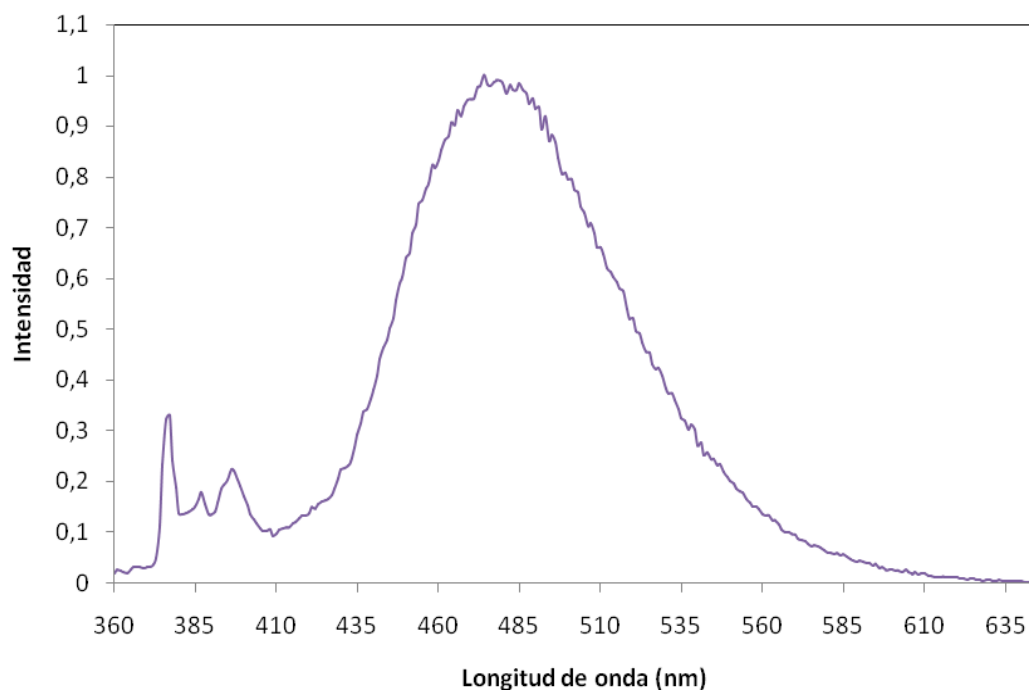


Figura 8.9 Espectro de emisión del compuesto Py_2MPy_2 ($[Py_2MPy_2] = 3.21 \times 10^{-7} M$ y $\lambda_{ex} = 345 nm$)

8.4. Py_2FPy_2

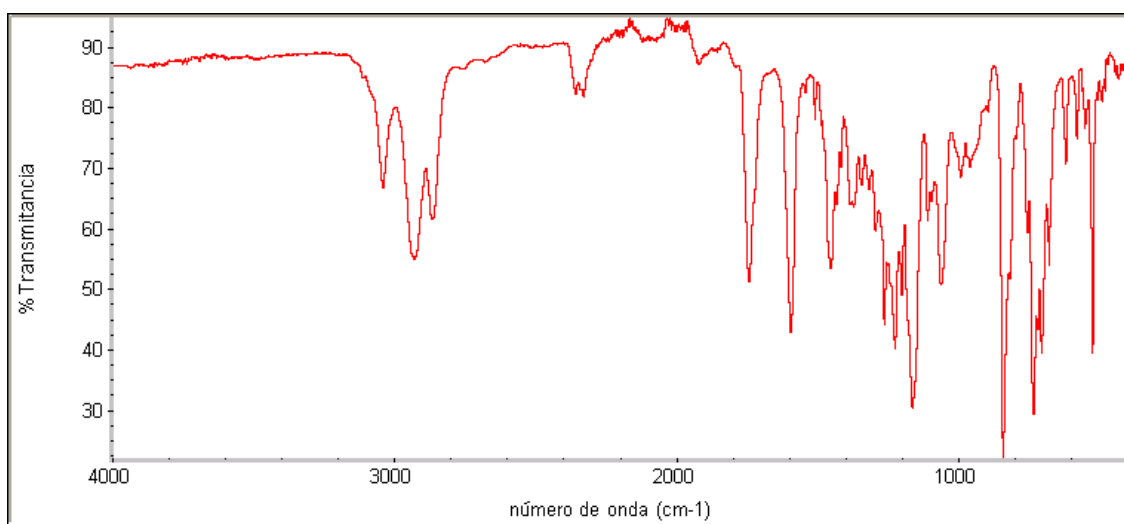


Figura 8.10 Espectro de IR del compuesto Py_2FPy_2

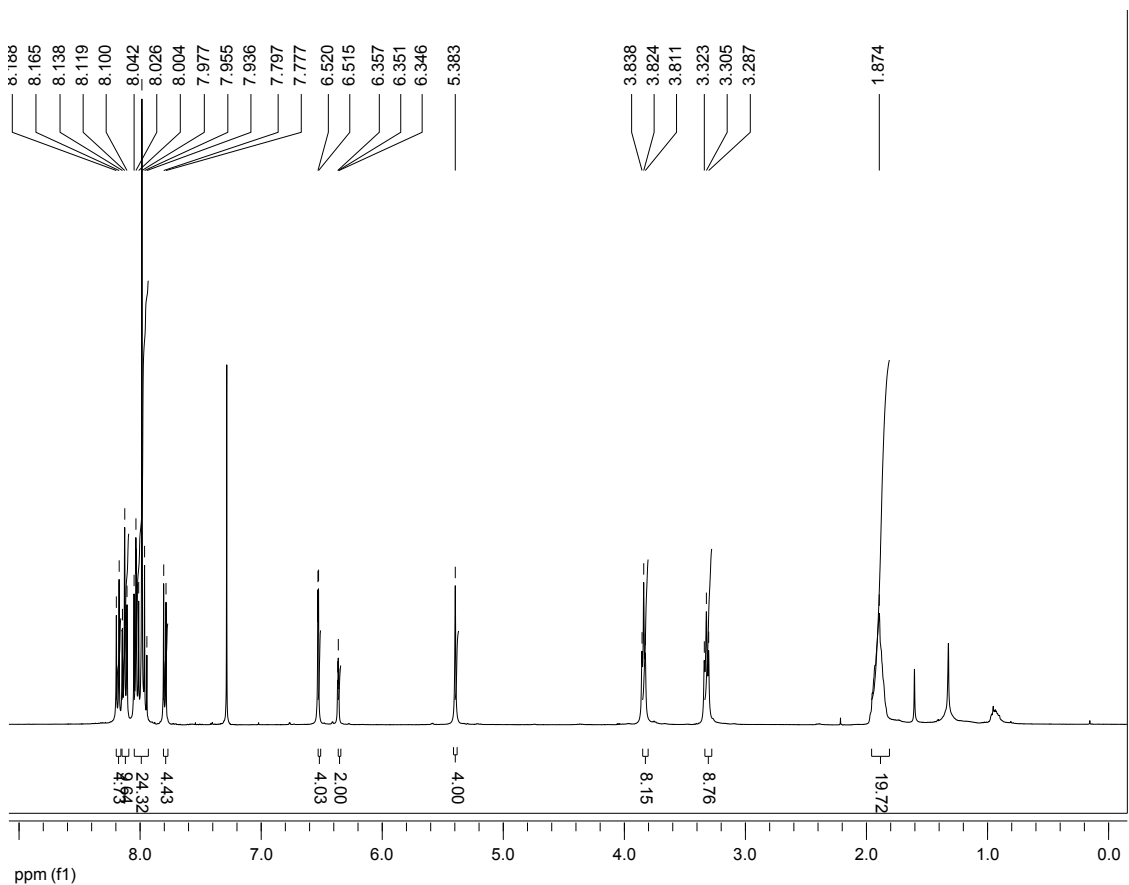


Figura 8.11 Espectro de RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz) del compuesto Py₂FPy₂

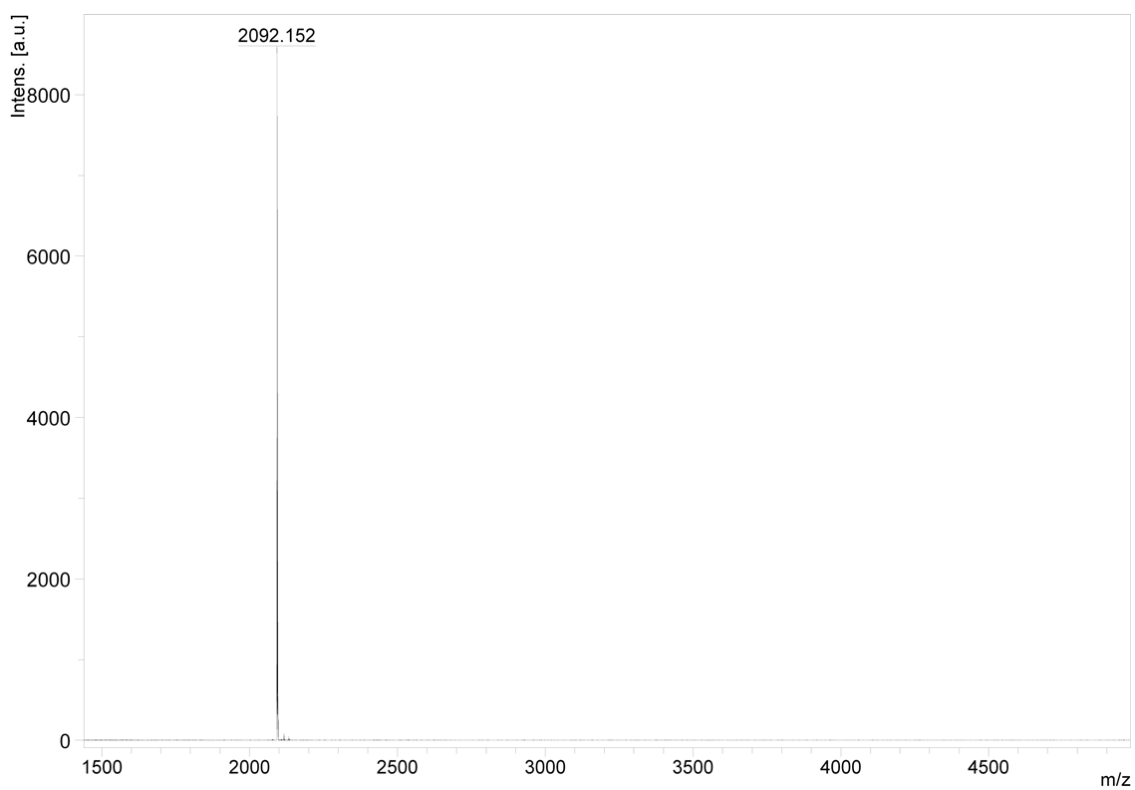


Figura 8.12 Espectro de MALDI-TOF del compuesto Py₂FPy₂

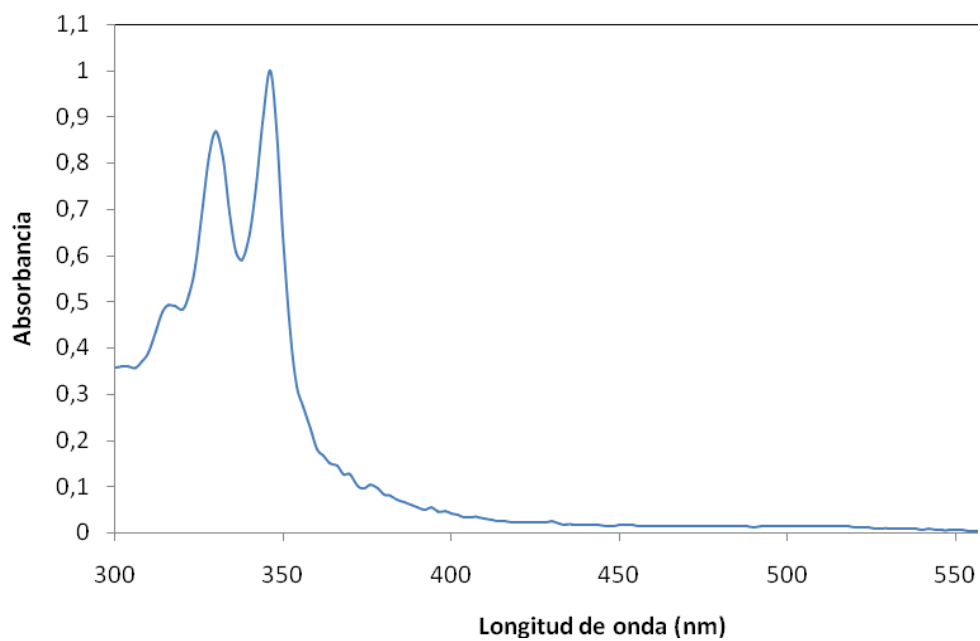


Figura 8.13 Espectro de absorción del compuesto Py_2FPy_2 ($[Py_2FPy_2] = 4.2 \times 10^{-6} M$)

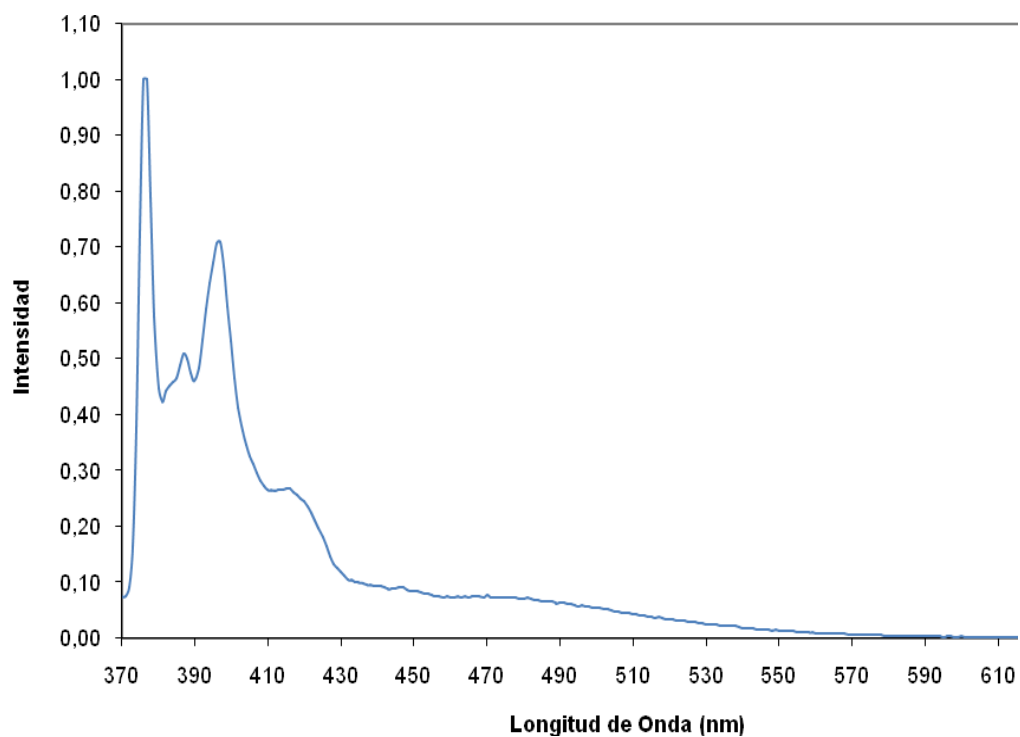


Figura 8.14 Espectro de emisión del compuesto Py_2FPy_2 ($[Py_2FPy_2] = 4.2 \times 10^{-7} M$ y $\lambda_{ex} = 345 nm$)

8.5. Absorción-Emisión Pireno

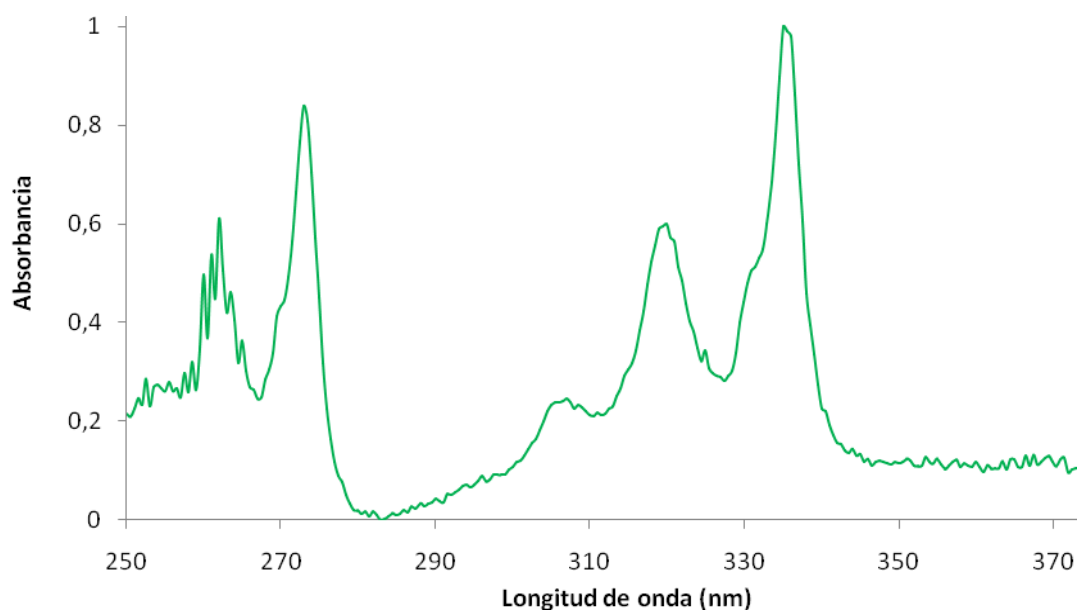


Figura 8.15 Espectro de absorción del pireno ($[Py] = 5.44 \times 10^{-6} M$).

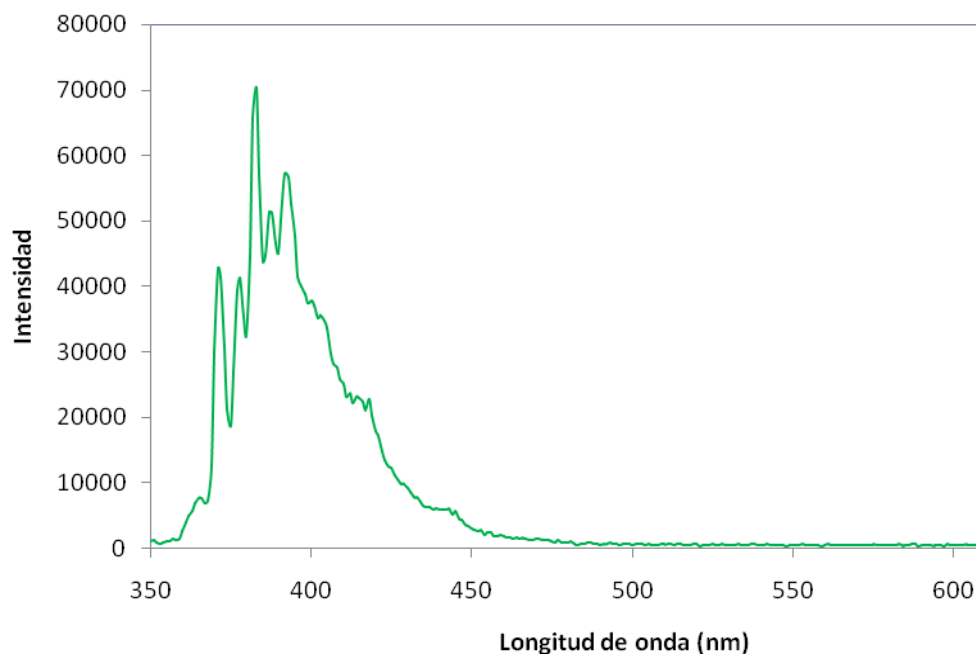


Figura 8.16 Espectro de emisión del pireno ($[Py] = 5.44 \times 10^{-7} M$ y $\lambda_{ex} = 345 nm$)