



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS OLIGOTIOFENOS QUE
CONTIENEN UNIDADES DE PIRENO Y PORFIRINA UNIDOS VIA ESPACIADORES
FLEXIBLES DE OLIGOETILENGLICOL”

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

MAESTRO. EN. CIENCIAS:. EFRAÍN RODRÍGUEZ ALBA

TUTOR: DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES (UNAM)

COMITÉ TUTOR:

DR. JOSÉ NORBERTO FARFÁN GARCÍA (FACULTAD DE QUÍMICA UNAM)

DR. LUIS DEMETRIO MIRANDA GUTIÉRREZ (INSTITUTO DE QUIMICA UNAM)

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, ENERO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio E-105 del Departamento de Reología del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) número de becario 235579, por el apoyo económico brindado durante los semestres (2012-1 al 2015-2) para la elaboración de este proyecto de tesis

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por haberme brindado la infraestructura necesaria para realizar este proyecto de investigación.

Al Dr. Ernesto Rivera García del (IIM) de la UNAM por su dirección y apoyo en la realización de este proyecto de investigación, así como por haberme dado la oportunidad de unirme a su grupo de investigación, por su confianza y apoyo en todo momento.

Al Dr. José Norberto Farfán García de la Facultad de Química de la UNAM y al Dr. Luis Demetrio Miranda Gutiérrez del Instituto de Química de la UNAM, que formaron parte de mi comité tutor, y cuyas aportaciones permitieron llevar a cabo este proyecto satisfactoriamente.

A la Q. María de los Ángeles Peña González, la M en C. Elizabeth Huerta Salazar y la Q. Eréndira García Ríos del Instituto de Química UNAM, así como al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, por su ayuda en la caracterización de los compuestos obtenidos

A la Dra. Mireille Vonlanthen, al Dr. Eric Guadalupe Morales Espinosa y al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por su apoyo en el estudio de las propiedades ópticas de los materiales obtenidos.

A PAPIIT-DGAPA (Proyecto IN-100513) por el apoyo financiero otorgado para la realización del presente proyecto.

Dedicatorias

Productos de Investigación

Congresos

1. Efraín Rodríguez-Alba and Ernesto Rivera. **“Synthesis, characterization and optical properties of novel oligothiophenes bearing pyrene-porphyrin dyad linked via flexible spacers”**, International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT -2015, Huatulco, Oaxaca, México del 18 al 22 de Octubre de 2015.
2. Efraín Rodríguez-Alba and Ernesto Rivera. **“Design of novel oligothiophenes bearing pyrene-porphyrin dyad linked via flexible oligo(ethylene glycol) spacers”**, European Polymer Congress 2015, Dresden, Alemania, del 21 al 26 de Junio de 2015.
3. Efraín Rodríguez-Alba and Ernesto Rivera. **“Synthesis, characterization and optical properties of a novel series of oligothiophenes bearing pyrene units attached to an oligothiophene backbone via oligo(ethylene glycol) spacers”**, International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT SILQCOM-2013, Huatulco, Oaxaca, México del 13 al 17 de Octubre de 2013.
4. Efraín Rodríguez-Alba and Ernesto Rivera. **“Design of novel oligothiophenes bearing donor-acceptor groups linked via flexible oligo(ethylene glycol) spacers”**. XXII International Materials Reserch Congress MRS, Cancún, México, del 11 al 15 de Agosto de 2013.
5. Efraín Rodríguez-Alba and Ernesto Rivera. **“Synthesis and characterization of novel oligothiophenes bearing pyrene units attached via well defined oligo(ethylene glycol) spacers**. XXII International Materials Reserch Congress MRS, Cancún, México, del 11 al 15 de Agosto de 2013.

Publicaciones Internacionales

1. Efraín Rodríguez-Alba, Jesús Ortiz-Palacios, Eric G. Morales-Espinoza, Mireille Vonlanthen, Bianca X. Valderrama, Ernesto Rivera. **Synthesis, characterization and optical properties of novel oligothiophenes bearing pyrene units attached via well defined oligo (ethylene glycol) spacers**. *Synthetic Metals*. 206, 2015, 92.

Resumen

Este trabajo de investigación se centra en la síntesis y caracterización de ocho nuevos oligotiofenos, cuatro con el par **pireno-pireno** (TT2, QT2, TT4, QT4) y cuatro con el par **pireno-porfirina** (TT2Py-Pf, QT2Py-Pf, TT4Py-Pf, QT4Py-Pf). Para la obtención de estos oligotiofenos, se sintetizaron cuatro diferentes monómeros dos con pireno (M2, M4) y dos con porfirina (M2Pf, M4Pf) los cuales se hicieron reaccionar con 2,5-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)**tiofeno** y con 5,5'-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-2,2'-**bitiofeno** respectivamente mediante reacciones de acoplamiento de Suzuki.

Con la finalidad de estudiar el efecto que tiene la distancia existente entre **dos unidades de pireno** en la formación de excímeros, decidimos modificar dos parámetros en la estructura de los oligotiofenos sintetizados. El primero es variar la longitud del esqueleto del oligotiofeno utilizando para este fin **tiofeno y bitiofeno**. El segundo es modificar la longitud de unión entre el esqueleto de oligotiofeno y las unidades de pireno usando para este objetivo dos diferentes espaciadores flexibles **dietilenglicol y tetraetilenglicol**. Siguiendo la misma metodología y variando los mismos parámetros se estudió el efecto de la distancia entre una unidad de pireno y una unidad de porfirina en la transferencia de energía que se lleva a cabo entre estos cromóforos. Todos los compuestos finales fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear (^1H y ^{13}C) y espectrometría de masas por la técnica de MALDITOF. Las propiedades ópticas y fotofísicas de los compuestos fueron estudiadas por espectroscopia de absorción y fluorescencia.

El análisis de la fluorescencia de los oligotiofenos con el sistema pireno-pireno evidencia la formación de excímeros. Se observó que el efecto de la longitud tanto del espaciador flexible como del esqueleto de oligotiofeno influye considerablemente en las interacciones intramoleculares pireno-pireno de cada compuesto. Se notó también que entre más largo es el espaciador flexible y el esqueleto de oligotiofeno, más fuertes son las interacciones intramoleculares pireno-pireno (formación de excímeros).

Por otro lado el análisis de la fluorescencia de los oligotiofenos con el sistema pireno-porfirina evidencia el fenómeno de transferencia de energía FRET. En estos sistemas se observó una disminución considerable en la emisión de pireno y la aparición de una señal de emisión de porfirina debido a la transferencia de energía. La transferencia de energía es prácticamente cuantitativa en los cuatro oligotiofenos estudiados (entre el 93.1 y 97.8 %) pero el sistema más eficiente es el que tiene el espaciador flexible más corto y esqueleto de oligotiofeno más largo.

Los estudios presentados en este trabajo demuestran que es posible controlar los fenómenos luminiscentes a través del diseño de sistemas fotoactivos a nivel molecular.

Abstract

Two novel series of oligothiophenes of four compounds each one, were synthesized. The first one bearing the **pyrene-pyrene** pair (TT2, QT2, TT4, QT4) and the second one containing a **pyrene-porphyrin** pair (TT2Py-Pf, QT2Py-Pf, TT4Py-Pf, QT4Py-Pf). Four different monomers were synthesized, two with a pyrene unit (M2, M4) and two with a porphyrin moiety (M2Pf, M4Pf), the monomers were reacted with 2,5-bis (4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) **thiophene** and 5,5'-bis (4,4,5, 5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) -2,2'-**bithiophene**, respectively, using Suzuki coupling reactions to obtain the desired oligomers.

In order to study the effect of the distance between two pyrene units on the excimer formation, we decided to modify two parameters. The first one was to vary the length of the oligothiophene backbone using **thiophene** and **bithiophene**. The second was to modify the length of linkage between the oligothiophene skeleton and the pyrene units employing two flexible spacers, **diethylene glycol** and **tetraethylene glycol**. By using the same methodology and varying the same parameters, it was investigated the effect of the distance between a pyrene unit and a porphyrin unit on the energy transfer phenomenon, which takes place between these chromophores. Oligothiophenes were fully characterized by (^1H y ^{13}C) NMR spectroscopy and their molecular weights were determined by MALDITOF. Their optical and photophysical properties were studied by absorption and fluorescence spectroscopies.

The formation of excimers was detected in the pyrene-labeled oligothiophenes. It is noted that the effect of the flexible spacer length as well as the oligothiophene backbone length, influences significantly the intramolecular pyrene-pyrene interactions in each compound. It was noticed that the larger are the flexible spacer and the oligothiophene backbone, stronger the intramolecular interactions between pyrene units are (formation of excimers).

The fluorescence spectra of the oligothiophenes bearing pyrene-porphyrin units, exhibited a significant decrease in the pyrene monomer emission jointly with the appearance of a new emission band at 650 nm, characteristic of a porphyrin emission, which indicates that FRET (*Fluorescence Resonance Energy Transfer*) occurs from the excited pyrene to the porphyrin. The FRET efficiency was found to be almost quantitative ranging between 93.1 -97.8 % depending on the oligomer structure. Nevertheless, the compound exhibiting the best energy transfer, was that having the shortest flexible spacer and longest oligothiophene backbone.

Abreviaturas

DDQ	2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{PCl}$	Cloruro de tetrabutilfosfonio
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	Trifluoruro de boro eterato de dietilo
DCM	Diclorometano o cloruro de metileno
NBS	N-bromosuccinimida
TTF	Tetratiafulvaleno
TCNQ	Tetraciano- <i>p</i> -quinodimetano
S	Siemen
cm	centímetro
OFETs	Transistores de efecto campo orgánicos
FETs	Transistores de efecto campo
OLEDs	Diodos orgánicos electroluminiscentes
FRET	Transferencia de energía de resonancia de Förster
TPP	Tetrafenilporfirina
UV-vis	Ultravioleta-visible
THF	Tetrahidrofurano
CDCl_3	Cloroformo deuterado
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
MHz	Megahertz

Índice de figuras

Figura 1. Estructura química del poliacetileno y sus orbitales π	6
Figura 2. Estructura de la polianilina (a) y del perileno (b).....	7
Figura 3. Estructura del complejo TTF-TCNQ (a), del <i>trans</i> -poliacetileno (b) y del <i>cis</i> -poliacetileno (c).....	8
Figura 4. Estructuras químicas de algunos polímeros conductores: politiofeno (PT), polipirrol (PPy), poliparafenileno (PPP), poliparafenilenvinileno (PPV), polifluoreno (PFO) y polietilendioxitiofeno (PEDOT).....	10
Figura 5. Heterociclopentadienos aromáticos.....	12
Figura 6. Orbitales de los heterociclopentadienos.....	13
Figura 7. Sistemas discretos implementados en electrónica molecular.....	14
Figura 8. Estructura química del sextiofeno y su reacción de electro-oxidación.....	14
Figura 9. Oligotiofenos utilizados en OLED's y Láseres.....	15
Figura 10. Crómismo.....	16
Figura 11. Estructuras moleculares de Cuatertiofenos.....	16
Figura 12. a) oligotiofenos modificados por Aso, b) Oligotiofenos modificados por Moggia.....	17
Figura 13. Espectros de absorción (línea sólida) y emisión de pireno (línea punteda)....	19
Figura 14. Aumento en la emisión de excímero, conforme se incrementa la concentración de pireno.....	20
Figura 15. Mecanismo de formación de un excímero dinámico.....	21
Figura 16. Transferencia de energía a través de un cable de oligotiofeno.....	22
Figura 17. Sistemas para transferencia de energía.....	23
Figura 18. Síntesis de porfirinas y subproductos de polimerización.....	25
Figura 19. Estructura de porfirinas con sustituyentes endo (clorofila) y meso (tetrafenilporfina).....	26
Figura 20. Diagrama de orbitales moleculares de Gouterman que explica las transiciones del compuesto ZnOEP.....	27

Figura 21. Espectro de absorción de Zn-TPP.....	28
Figura 22. Espectro de emisión de Zn-TPP obtenidos al excitar a $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$	28
Figura 23. Diagrama de Jablonski donde se muestran los niveles vibro-electrónicos Singlete S_n y Triplete T_n	30
Figura 24. Tipos de desactivación de la fluorescencia en sistemas tipo A-B.....	32
Figura 25. Sobreposición espectral de las especies donador y aceptor en un proceso FRET.....	34
Figura 26. a) Formación de excímeros, b) Transferencia de energía FRET.....	37
Figura 27. Esquema de síntesis utilizado para la obtención de tertiofenos y cuatertiofenos con el par pireno-pireno.....	41
Figura 28. Espectro ^1H NMR de 3-Metil-4-(dietoxi)tiofeno (1) en CDCl_3	43
Figura 29. Espectro ^1H NMR de 3-Metil-4-(tetraetoxi)tiofeno (2) en CDCl_3	44
Figura 30. Espectro ^1H NMR del monómero M2 en CDCl_3	47
Figura 31. Espectro ^1H NMR del monómero M4 en CDCl_3	49
Figura 32. Espectro ^1H NMR del monómero M2 bromado en CDCl_3	50
Figura 33. Espectro ^1H NMR del monómero M4 bromado en CDCl_3	52
Figura 34. Espectro ^1H NMR del tertiofeno (TT2) en CDCl_3	54
Figura 35. Espectro ^1H NMR del tertiofeno (TT4) en CDCl_3	56
Figura 36. Espectro ^1H NMR del cuatertiofeno (QT2) en CDCl_3	57
Figura 37. Espectro ^1H NMR del cuatertiofeno (QT4) en CDCl_3	59
Figura 38. Espectro de masas MALDI-TOF TT2.....	63
Figura 39. Espectro de masas MALDI-TOF QT2.....	63
Figura 40. Espectro de masas MALDI-TOF TT4.....	64
Figura 41. Espectro de masas MALDI-TOF QT4.....	64
Figura 42. Espectros de absorción de M2, TT2, QT2 en CHCl_3 grado espectrofotométrico, concentración $1 \times 10^{-5} \text{ M}$).....	67
Figura 43. Espectros de absorción de M4, TT4, QT4 en CHCl_3 grado espectrofotométrico, concentración $1 \times 10^{-5} \text{ M}$).....	67

Figura 44. Espectros de emisión de los monómeros M2, M4 en CHCl ₃	68
Figura 45. Espectros de emisión de los oligómeros TT2, QT2 en CHCl ₃	71
Figura 46. Espectros de emisión de los oligómeros TT4, QT4 en CHCl ₃	71
Figura 47. Esquema de síntesis utilizado para la obtención de tertiofenos y cuatertiofenos con el par donador-aceptor pireno-porfirina.....	73
Figura 48. Espectro ¹ H NMR del la porfirina 5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina (Pf) en CDCl ₃	75
Figura 49. Espectro ¹ H NMR del monómero M2Pf en CDCl ₃	77
Figura 50. Espectro ¹ H NMR del monómero M4Pf en CDCl ₃	78
Figura 51. Espectro ¹ H NMR del monómero M2Pf bromado en CDCl ₃	80
Figura 52. Espectro ¹ H NMR del monómero M4Pf bromado en CDCl ₃	81
Figura 53. Espectro ¹ H NMR del trímero TT2Py-Pf en CDCl ₃	83
Figura 54. Espectro ¹ H NMR del tetrámero QT2Py-Pf en CDCl ₃	84
Figura 55. Espectro ¹ H NMR del trímero TT4Py-Pf en CDCl ₃	86
Figura 56. Espectro ¹ H NMR del tetrámero QT4Py-Pf en CDCl ₃	87
Figura 57. Espectro de Masas MALDI-TOF de TT2Py-Pf.....	92
Figura 58. Espectro de Masas MALDI-TOF de QT2Py-Pf.....	92
Figura 59. Espectro de Masas MALDI-TOF de TT4Py-Pf.....	93
Figura 60. Espectro de Masas MALDI-TOF de QT4Py-Pf.....	93
Figura 61. Espectros de absorción de M2Pf, TT2Py-Pf, QT2 Py-Pf en CHCl ₃ grado espectrofotométrico, concentración 1 x 10 ⁻⁶ M).....	97
Figura 62. Espectros de absorción de M4Pf, TT4Py-Pf, QT4 Py-Pf en CHCl ₃ grado espectrofotométrico, concentración 1 x 10 ⁻⁶ M).....	97
Figura 63. Espectros de emisión de monómero M2Pf y de los oligómeros TT2Py-Pf, QT2Py-Pf en CHCl ₃	98
Figura 64. Espectros de emisión de monómero M4Pf y de los oligómeros TT4Py-Pf, QT4Py-Pf en CHCl ₃	99

Índice

1.0 INTRODUCCIÓN	2
2.0 ANTECEDENTES	5
2.1 POLÍMEROS CONDUCTORES	5
2.2 OLIGÓMEROS	10
2.3 OLIGOTIOFENOS	12
2.4 PIRENO	18
2.4.1 FORMACIÓN DE EXCÍMEROS	20
2.5 PORFIRINAS	23
2.5.1 SÍNTESIS DE PORFIRINAS	23
2.5.2 PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE LAS PORFIRINAS	25
2.6 PROCESOS FOTOFÍSICOS	29
2.7 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA	33
3.0 HIPÓTESIS	37
4.0 OBJETIVO	38
4.1 OBJETIVO GENERAL	38
4.2 OBJETIVOS PARTICULARES	38
5.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
5.1 CONDICIONES GENERALES	39
5.2 PRIMERA ETAPA: SÍNTESIS DE OLIGOTIOFENOS CONTENIENDO UNIDADES DE PIRENO-PIRENO UNIDAS AL ESQUELETO DEL OLIGOTIOFENO MEDIANTE CADENAS DE OLIGOETILÉNGLICOL	40
5.2.1 SÍNTESIS DE MONÓMEROS (M2, M4)	42
5.2.2 SÍNTESIS DE DIOXABOROLANOS	52
5.2.3 SÍNTESIS DE OLIGOTIOFENOS (TERTIOFENOS Y CUATERTIOFENOS) CON EL PAR PIRENO-PIRENO	53
5.3 SEGUNDA ETAPA: SÍNTESIS DE OLIGOTIOFENOS QUE CONTIENEN UNIDADES DE PIRENO-PORFIRINA UNIDAS AL ESQUELETO DEL OLIGOTIOFENO MEDIANTE CADENAS FLEXIBLES DE OLIOETILÉNGLICOL	72
5.3.1 SÍNTESIS DE LA PORFIRINA 5-FENOL-10,15,20-TRIFENILPORFIRINA (PF)	74
5.3.2 SÍNTESIS DE LOS MONÓMEROS (M2PF, M4PF)	75
5.3.3 SÍNTESIS DE OLIGOTIOFENOS (TERTIOFENOS Y CUATERTIOFENOS) CON EL PAR PIRENO-PORFIRINA	82
6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
6.1 PRIMERA ETAPA SISTEMAS PIRENO-PIRENO, TERTIOFENOS (TT2, TT4) Y CUATERTIOFENOS (QT2, QT4)	60

6.1.1 CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS (M2, M4) Y OLIGÓMEROS (TT2, TT4, QT2, QT4).....	61
6.1.2 PROPIEDADES ÓPTICAS DE MONÓMEROS (M2, M4) Y OLIGÓMEROS (TT2, TT4, QT2, QT4).....	65
6.2 SEGUNDA ETAPA	
SISTEMAS PIRENO-PORFIRINA, TERTIOFENOS (TT2PY-PF, TT4 PY-PF) Y CUATERTIOFENOS (QT2 PY-PF, QT4 PY-PF).....	88
6.2.1 CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS (M2PF, M4PF) Y OLIGÓMEROS (TT2PY-PF, TT4 PY-PF, QT2 PY-PF, QT4 PY-PF)	89
6.2.2 PROPIEDADES ÓPTICAS DE MONÓMEROS (M2PF, M4PF) Y OLIGÓMEROS (TT2PY-PF, TT4PY-PF, QT2PY-PF, QT4PY-PF).	94
7.0 CONCLUSIONES	103
8.0 ANEXOS	105
9.0 BIBLIOGRAFÍA	114
ARTÍCULO	

1.0 INTRODUCCIÓN

Actualmente el avance tecnológico demanda cada vez, materiales luminiscentes con mejores propiedades, que funcionen con mayor eficiencia y que puedan dar lugar a dispositivos cada vez más pequeños. Los polímeros son materiales muy versátiles y presentan diversas aplicaciones según su estructura. Sin embargo, los oligómeros al tener una estructura bien definida presentan mejores propiedades que los polímeros. Los oligotiofenos son unos de los materiales orgánicos más estudiados al respecto, ya que estos sistemas presentan excelentes propiedades ópticas, electrónicas y longitudes de conjugación perfectamente definidas. Además, al poder modificar sus propiedades mediante la inserción de diferentes grupos (entre ellos pireno y porfirina) en su estructura, se pueden obtener materiales orgánicos con mejores propiedades tales como solubilidad, deslocalización electrónica, estabilidad al ambiente, transporte de carga entre otras.

Para obtener mejores propiedades ópticas en los oligotiofenos, se pueden insertar unidades de pireno, confiriendo así propiedades de sonda macromolecular al oligotiofeno, ya que la tendencia del pireno y sus derivados de formar excímeros, permite medir cambios en la intensidad de la fluorescencia de éstos, debido a variaciones de temperatura, presión, pH entre otras. Por otro lado, al incorporar porfirina y pireno al oligotiofeno, se obtienen propiedades de transferencia de energía para aplicaciones fotovoltaicas. Finalmente, al introducir espaciadores flexibles de dietilenglicol y tetraetilenglicol se confiere a los materiales buena solubilidad para su fácil procesamiento.

La finalidad de este proyecto es estudiar el efecto que tiene la distancia entre unidades de pireno sobre la eficiencia en la formación de excímeros; para ello se

estableció modificar tanto la longitud del esqueleto de oligotiofeno como la longitud de unión entre el esqueleto de oligotiofeno y las unidades de pireno. Del mismo modo y variando los mismos parámetros, se estudió el efecto que tiene la distancia entre el pireno y la porfirina sobre la eficiencia de la transferencia de energía que se lleva a cabo entre ambos cromóforos. Todos los oligotiofenos sintetizados fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear (^1H y ^{13}C) y espectrometría de masas MALDITOF. Las propiedades ópticas y fotofísicas de los compuestos fueron estudiadas por espectroscopias de absorción y fluorescencia.

Mediante espectroscopia de fluorescencia se evidenció la formación de excímeros en oligotiofenos con el par pireno-pireno. Se observó que el efecto de la longitud tanto del espaciador flexible como del esqueleto de oligotiofeno influye considerablemente en las interacciones intramoleculares pireno-pireno. Se apreció que entre más largo es el espaciador flexible y el esqueleto de oligotiofeno, más fuerte es la formación de excímeros.

Por otro lado el análisis de los espectros de fluorescencia de los oligotiofenos con el par pireno-porfirina evidencian la presencia de un fenómeno de transferencia de energía (FRET). En estos sistemas se notó una disminución considerable en la emisión de pireno y la aparición de una señal de emisión de porfirina. La transferencia de energía es prácticamente cuantitativa (entre el 93.1 y 97.8 %), siendo el sistema más eficiente el que tiene el espaciador flexible más corto y esqueleto de oligotiofeno más largo.

2.0 ANTECEDENTES

2.1 POLÍMEROS CONDUCTORES

Fue gracias al descubrimiento en 1977 por parte del japonés Hideki Shirakawa, del neozelandés Alan G. MacDiarmid y del estadounidense Alan J. Heeger¹ que un polímero, el poliacetileno, era capaz de conducir la electricidad dentro del intervalo de los metales en su forma “dopada” lo cual desencadenó el desarrollo de nuevos compuestos orgánicos y polímeros conductores de electricidad.

En la estructura del poliacetileno puro (Figura 1) se observa alternancia de enlaces simples y dobles, por lo tanto hay orbitales electrónicos π extendidos sobre toda la estructura. Un electrón situado en uno de estos niveles estaría muy deslocalizado teniendo una gran libertad de movimiento, de manera que le sería posible mostrar conductividad eléctrica. La razón de que un polímero con esta estructura no conduzca siempre la electricidad, se debe a que el electrón necesita una gran cantidad de energía para poder ocupar este tipo de orbital, ya que la separación energética entre él y los orbitales electrónicos ocupados es grande. Sin embargo, esta separación energética se puede reducir significativamente mediante el proceso que se conoce como dopaje.

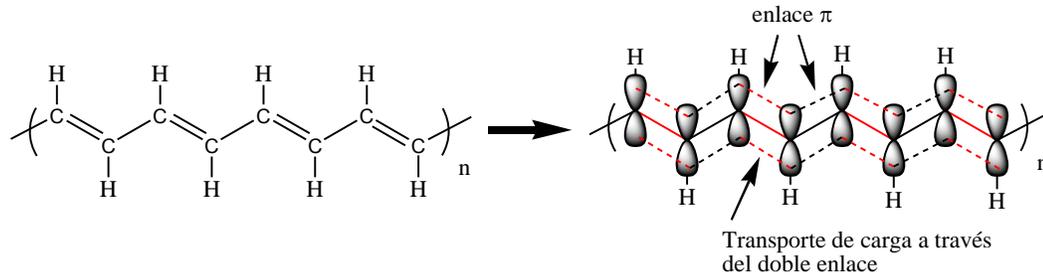


Figura 1. Estructura química del poliacetileno y sus orbitales π .

Antes de descubrir que el poliacetileno era capaz de conducir electricidad surgieron varios acontecimientos. En los años 50's, se desarrolló el primer transistor de silicio por *Texas Instruments*, desde entonces el silicio había sido el material más empleado en la fabricación de dispositivos electrónicos (abarcando desde supercomputadoras hasta relojes digitales, etc.). Pero hoy en día los polímeros conductores se presentan como serios competidores gracias a su bajo costo de fabricación. En estos dispositivos, la capa de material activa se presenta en forma de películas delgadas o "thin films" de material sólido, las cuales, en el caso de los polímeros conjugados pueden ser generadas utilizando distintos *procedimientos en disolución*. Mientras que en el caso de los dispositivos inorgánicos cristalinos se depositan mediante el proceso de *deposición en fase vapor*, técnica que implica un mayor desembolso económico. Asimismo, el desarrollo de los polímeros conjugados ha abierto las puertas a la *electrónica molecular*,² que consiste en emplear moléculas orgánicas de bajo peso molecular como componentes electrónicos activos. Esta alternativa permitiría miniaturizar aún más el tamaño de los transistores actuales impuestos por las técnicas fotolitográficas usadas en la actualidad para su fabricación.

Los primeros trabajos publicados sobre polímeros conjugados semiconductores surgieron en el siglo XIX. Cuando en 1862, H. Letheby, obtuvo un material parcialmente conductor, polianilina (Figura 2a), mediante oxidación anódica de la anilina en ácido sulfúrico (anilina negra) muy utilizada en imprentas y en todo tipo de tintes. En 1911, los investigadores H. N. MacCoy y W. C. Moore plantearon la posibilidad de obtener materiales compuestos por radicales orgánicos que presentan propiedades eléctricas.³ Posteriormente en 1954, Akamatu⁴ y colaboradores demostraron que el perileno (Figura 2b) dopado con bromo exhibía propiedades de semiconductor, con una conductividad de 1 S/cm, comparable a la de los semiconductores inorgánicos dopados.

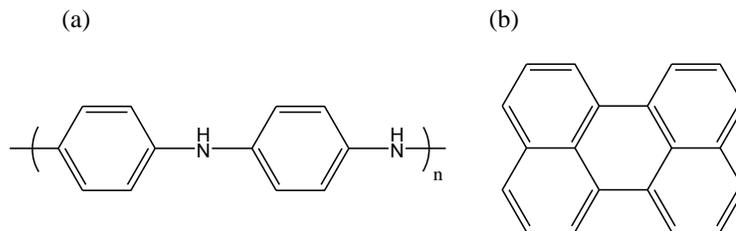


Figura 2. Estructura de la polianilina (a) y del perileno (b).

En el año 1958, Giulio Natta y colaboradores⁵ sintetizaron poliacetileno mediante polimerización de acetileno en hexano, usando como catalizador $\text{Et}_3\text{Al/Ti}(\text{OPr})_4$. Este material resultó ser un polvo oscuro, insoluble e inestable, que se descomponía fácilmente en presencia de oxígeno. No sería hasta el inicio de la década de los años 70, cuando comienza la verdadera revolución científica en el área de los materiales orgánicos conductores. Así se llegó al descubrimiento, en 1973, del primer material molecular con conductividad metálica (con un valor

máximo de 104 S/cm, a 59 K) formado por el compuesto de transferencia de carga entre el aceptor electrónico tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ) y el compuesto donador tetratiafulvaleno (TTF)⁶ (Figura 3a). Después en 1974, un estudiante del laboratorio del químico japonés Hideki Shirakawa añadió por error un exceso de catalizador durante un experimento de síntesis de poliacetileno empleando un catalizador de Ziegler-Natta, obteniendo láminillas de aspecto metálico, flexibles y azul plateadas *trans*-poliacetileno (Figura 3b) o de color cobre *cis*-poliacetileno⁷ (Figura 3c) en lugar del polvo negro esperado. La conductividad que se midió fue de 10^{-10} - 10^{-9} S/cm para el isómero *cis* y de 10^{-5} - 10^{-4} S/cm para el isómero *trans*, termodinámicamente más estable a temperatura ambiente.

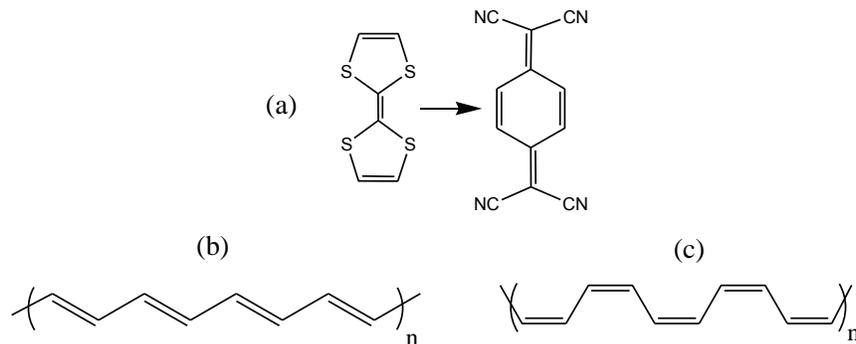


Figura 3. Estructura del complejo TTF-TCNQ (a), del *trans*-poliacetileno (b) y del *cis*-poliacetileno (c).

En 1975, Alan Heeger y Alan MacDiarmid colaboraron en el estudio de las propiedades metálicas del polímero poli(sulfuronitrilo), (SN)_x, compuesto que resultó ser un superconductor a temperaturas extremadamente bajas (T_c = 0.26 K).⁸ Fue en 1977, en la Universidad de Pensilvania, que Shirakawa, MacDiarmid y Alan Heeger, oxidaron las láminillas de poliacetileno con vapores de

I_2 , Br_2 o Cl_2 .¹ Como consecuencia de esta oxidación, las láminas, que inicialmente eran plateadas, se transformaron en láminas doradas y la conductividad medida en este caso fue de 30 S/cm para el *trans* poliacetileno dopado con yodo, mayor que la de cualquier polímero conocido anteriormente, produciéndose un incremento de 7 órdenes de magnitud sobre el material sin dopar y ya dentro del intervalo de la conductividad metálica. Este compuesto podía considerarse, ahora sí, “conductor intrínseco” surgiendo así un enorme interés científico a nivel mundial y, se les otorgó el Premio Nobel de Química en el año 2000, “por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores”.⁹ Con este descubrimiento se inició la era de los metales sintéticos.

No obstante, la difícil procesabilidad del poliacetileno, consecuencia directa de la rigidez estructural del sistema π , y su inestabilidad ambiental limitaban sus aplicaciones, lo que impulsó el desarrollo de nuevas familias de polímeros aromáticos y heteroaromáticos.

Estos compuestos presentan una alta estabilidad ambiental debido a la introducción de heterociclos en la cadena principal de la estructura polimérica.¹⁰ Por otro lado, se ha mejorado la procesabilidad incluyendo cadenas alquílicas laterales.¹¹ La transformación química de los monómeros dio lugar a la llamada “segunda generación” de polímeros conductores. Actualmente, está en pleno desarrollo la “tercera generación” de polímeros conductores, sistemas poliméricos basados en la funcionalización específica de los anillos aromáticos o en la introducción de otras unidades como dobles y triples enlaces entre las unidades

cíclicas, obteniéndose una mayor modulación de la movilidad electrónica.¹² Actualmente, se puede hacer uso de la versatilidad de la química orgánica para diseñar nuevos sistemas π -conjugados. En la Figura 4, se muestra la estructura química de algunos de los polímeros conductores más estudiados. Cada uno de estos sistemas presenta propiedades ópticas y electrónicas interesantes, que los hacen potencialmente útiles para su uso en aplicaciones tecnológicas específicas.

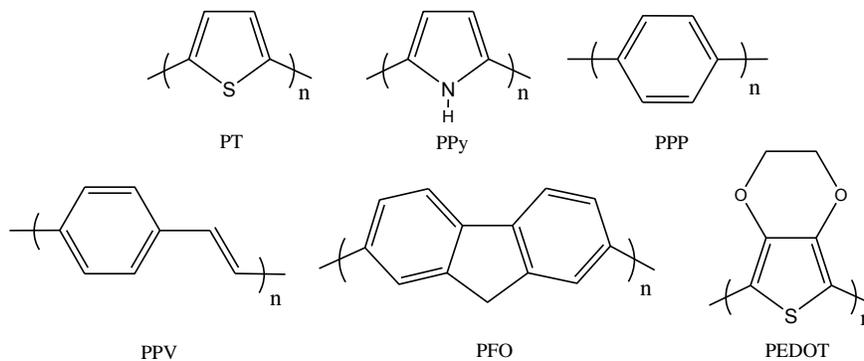


Figura 4. Estructuras químicas de algunos polímeros conductores: politiofeno (PT), polipirrol (PPy), poli*para*fenileno (PPP), poli*para*fenilenvinileno (PPV), polifluoreno (PFO) y polietilendioxitiofeno (PEDOT).

2.2 OLIGÓMEROS

Los polímeros están constituidos por la repetición de un gran número de unidades idénticas, denominadas monómeros, los oligómeros son los homólogos respectivos que contienen un número determinado de estas unidades. La ventaja principal de los polímeros es que pueden ser procesados en disolución por lo que tienen bajo costo de fabricación. No obstante, la falta de homogeneidad estructural, una composición química variable y baja cristalinidad, dificultan el estudio de estos sistemas. Además, la presencia de pequeños defectos

estructurales en el esqueleto conjugado polimérico presenta consecuencias muy desfavorables para el adecuado funcionamiento de los dispositivos optoelectrónicos. Distintas razones avalan el creciente interés, experimentado en los últimos años, en la síntesis y caracterización de oligómeros conjugados bien definidos.^{13,14} Por un lado, los oligómeros presentan un elevado grado de cristalinidad acompañado de altas movilidades de transportadores de carga,¹⁵ requisito necesario para la fabricación de transistores orgánicos de efecto campo (OFET's) y células solares orgánicas de alta calidad. Por otro lado, la arquitectura molecular de los oligómeros (tamaño de la cadena molecular conjugada o inserción de grupos aceptores o donadores de electrones, entre otros) permite modular sus propiedades ópticas,¹⁶ factor crítico para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos orgánicos eficientes. Además, el hecho de que sean compuestos que pueden obtenerse químicamente puros con una estructura molecular perfectamente definida permite el establecimiento de relaciones estructura-propiedades. También por ello, puede abordarse su modelización molecular mediante métodos químico-cuánticos. Esta doble interpretación teórico/experimental facilita el estudio de los oligómeros y los sitúa como potenciales sistemas modelo para entender las propiedades que presentan sistemas policonjugados infinitos. La frontera entre polímero y oligómero se define en función de sus propiedades físicas, no en función de los pesos moleculares, y se encuentra en el límite hacia el cual convergen dichas propiedades de polímero y oligómero. Se define la *Aproximación Oligomérica*,¹⁷ como el establecimiento preciso de la relación entre la longitud de cadena y las propiedades físicas del

material. Esta aproximación, que ha sido objeto de una investigación intensa durante los últimos años,¹⁸ proporciona una visión más real de la naturaleza de los portadores de carga en sistemas π -conjugados, así como de la estructura electrónica de oligómeros, y de las interacciones intermoleculares.

2.3 OLIGOTIOFENOS

Las ventajas que presenta el estudio de sistemas oligoméricos π -conjugados frente a los correspondientes polímeros, expuestas en el apartado anterior, avalan la elección de estos sistemas para el desarrollo de este trabajo. Los sistemas cuyo estudio se pretende abordar pertenecen a la familia de los oligotiofenos (oligómeros derivados de tiofeno), que son cadenas conjugadas consistentes en átomos de carbono con hibridación sp^2 , análogo estructural del *cis*-poliacetileno, y estabilizados por átomos de azufre. Los tiofenos, de cinco unidades, se caracterizan por su baja aromaticidad respecto al benceno. El pirrol, el furano y el tiofeno (Figura 5) son heterociclopentadienos aromáticos, en los que uno de los pares de electrones proporciona los dos electrones necesarios para satisfacer la regla de Hückel que define la aromaticidad de ciertos polienos conjugados cíclicos.

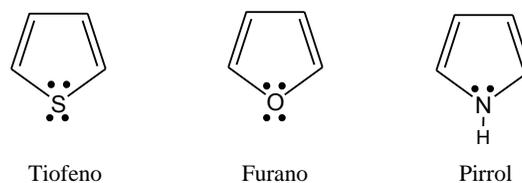


Figura 5. Heterociclopentadienos aromáticos.

Para maximizar el traslape de orbitales, los heteroátomos tienen una hibridación sp^2 (Figura 6) con el par de electrones solitarios situados en el orbital π restante.

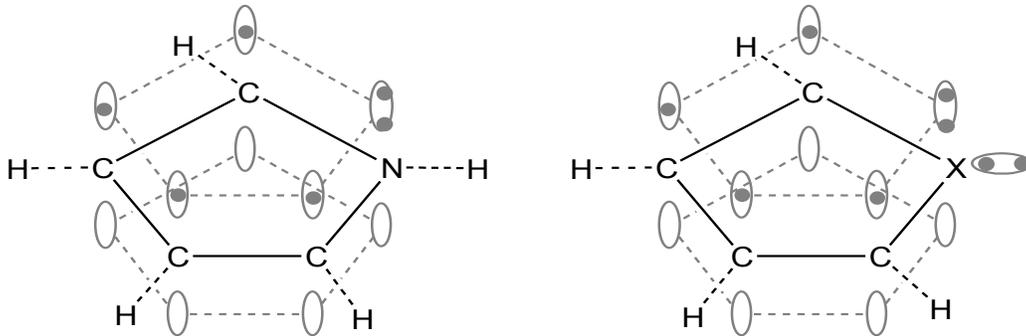


Figura 6. Orbitales de los heterociclopentadienos.

En el pirrol, el nitrógeno hibridado sp^2 tiene un hidrógeno como sustituyente en el plano de la molécula. Para el furano y el tiofeno, el segundo par de electrones se coloca en uno de los orbitales híbridos sp^2 , de nuevo en el plano de la molécula, y por tanto sin ninguna posibilidad de traslape.

En la última década, los oligotiofenos conjugados se han posicionado como una de las familias de semiconductores orgánicos con mayor aplicación en dispositivos opto-electrónicos.¹⁹ Su uso abarca desde transistores de efecto campo (FET's),^{20,21} diodos orgánicos electroluminiscentes (OLED's),²² moduladores electro-ópticos²³ hasta celdas fotovoltaicas.²⁴ Estos sistemas presentan excelentes propiedades ópticas y electrónicas, y longitudes de conjugación perfectamente definidas. Pueden ser fácilmente procesados en forma de láminas delgadas altamente ordenadas²⁵ a partir de técnicas de deposición, obteniéndose una adecuada organización supramolecular que, combinada con la

alta deslocalización π -electrónica del esqueleto conjugado, les confieren excelentes propiedades de transporte.^{26,27} En la Figura 7 se muestran algunos ejemplos de moléculas orgánicas usadas en electrónica molecular.²⁸

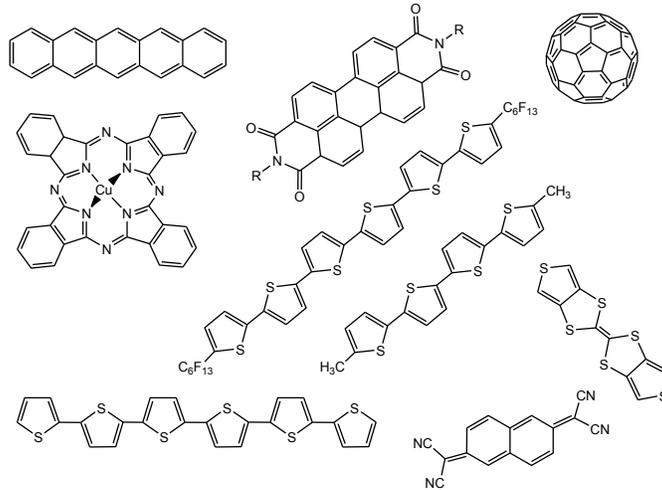


Figura 7. Sistemas discretos implementados en electrónica molecular.

Para el caso de los oligotiofenos, el sextitiofeno (SxT) y sus derivados alquilados han sido los primeros sistemas conjugados incorporados en dispositivos FET,²⁹ el sextitiofeno tiene 23 enlaces C=C/C-C π -conjugados lo que les confiere una gran capacidad donadora de electrones, comportándose como un semiconductor transportador de huecos o tipo p. La capacidad de estabilizar cationes es promovida por la deslocalización de la carga en toda la molécula, gracias a la formación de una estructura igualmente conjugada (quinoide) (Figura 8).

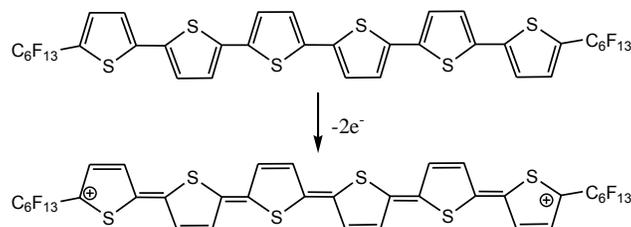


Figura 8. Estructura química del sextitiofeno y su reacción de electro-oxidación.

Los oligotiofenos han sido utilizados en OLED's, tienen fuerte importancia en el área de fotónica, ya que se puede modular su longitud de onda de emisión (color de la luz emitida) debido a la facilidad de conjugación entre anillos (baja aromaticidad de tiofeno). Generalmente, la emisión de estos materiales se optimiza con la incorporación de grupos fuertemente fluorescentes³⁰ (Figura 9).

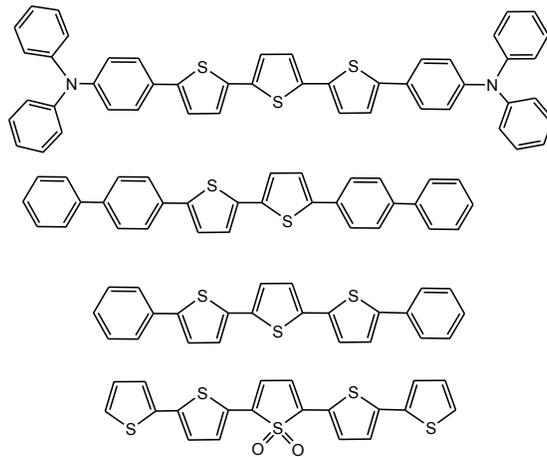


Figura 9. Oligotiofenos utilizados en OLED's y Láseres.

Una propiedad muy importante que presentan los politiofenos y oligotiofenos, es el crómismo (Figura 10), esto es un cambio en su coloración así como en sus espectros de absorción, el cual se lleva a cabo cuando se induce una torsión en la cadena π -conjugada de oligotiofeno mediante un estímulo, produciéndose un desorden en su estructura, pasando de la conformación plana a la torcida, lo que da lugar a un desplazamiento hipsocrómico o hacia el azul del máximo de absorción.³¹

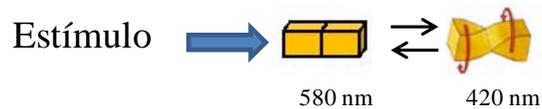


Figura 10. Crómismo.

DiCesáre³² *et al* estudiaron el efecto del sustituyente en la conformación estructural de diferentes estructuras de oligotiofenos (cuatertiofenos (Figura 11)), observando cambios en sus propiedades ópticas y fotofísicas, y correlacionándolo con la conformación de cada uno de ellos. En solución, el cuatertiofeno con grupos metoxilo induce planaridad en el esqueleto del oligotiofeno, mientras que cuando están presentes grupos alquilo ocurre una torsión del plano del esqueleto oligotiofenico.

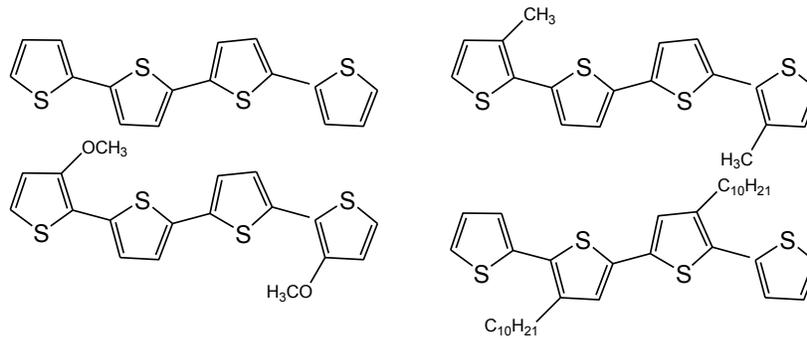


Figura 11. Estructuras moleculares de Cuatertiofenos.

Aso³³ y colaboradores modificaron la estructura de algunos oligotiofenos mejorando sus propiedades de emisión, incorporando unidades de pireno en posiciones 2 y 3 del anillo de tiofeno (Figura 12a). Observaron que al insertar unidades de pireno no sólo se mejora la fluorescencia, sino que además se incrementa la estabilidad térmica y la capacidad de transporte de carga de películas de oligotiofeno. Por su parte, Moggia³⁴ y su equipo de trabajo sintetizaron

oligotiofenos con unidades de pireno unidas mediante un doble enlace (Figura 12b), con el objeto de estudiar la influencia de las unidades de pireno en las propiedades opto-electrónicas. Observaron que en solución, los oligotiofenos al tener unidades de pireno se induce significativamente la extensión de la conjugación electrónica y como consecuencia se reduce el valor de longitud de banda prohibida o “band gap”.

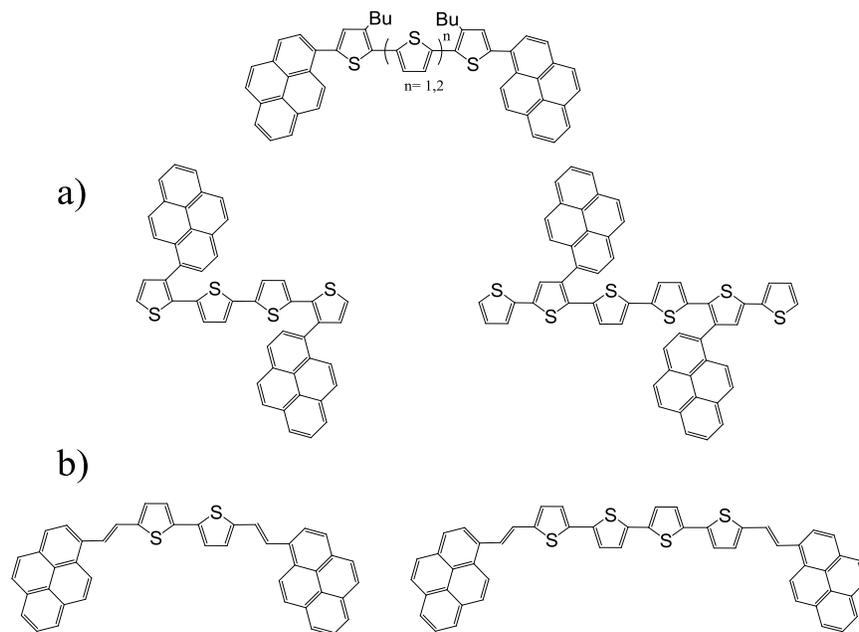


Figura 12. a) oligotiofenos modificados por Aso, b) Oligotiofenos modificados por Moggia.

En nuestro grupo de investigación se han sintetizado y caracterizado diferentes series de polímeros y oligómeros π -conjugados con unidades de pireno en su estructura.³⁵ Estudiando el efecto que provocan las unidades de pireno presentes en los polímeros al empaquetarse internamente, modificando así sus propiedades ópticas y fotofísicas, se observó que el empaquetamiento depende del grupo espaciador presente entre las unidades de pireno y la cadena polimérica

π -conjugada principal.³⁶ Recientemente, se sintetizó una serie de politiofenos con unidades de pireno unidas a través de cadenas alquílicas; estos polímeros presentaron buena estabilidad térmica y mostraron interacciones intramoleculares antiparalelas pireno-pireno.³⁷

A continuación describiremos al pireno ya que es un cromóforo con propiedades ópticas y fotofísicas muy relevantes.

2.4 PIRENO

El pireno es una sonda fluorescente muy utilizada en el mercado de macromoléculas, ya que éste cromóforo se puede emplear para estudiar la dinámica de cadena en polímeros,³⁸ formación de micelas,^{39,40} empaquetamiento en dendrímeros,⁴¹ etc. Sus aplicaciones se deben a sus propiedades fotofísicas, particularmente a su habilidad para formar excímeros.⁴²

En el espectro de absorción del pireno se observan tres bandas vibracionalmente estructuradas en el rango del UV-vis alrededor de 249 nm, 270 nm y 335 nm, correspondientes a las transiciones $S_0 \rightarrow S_4$, $S_0 \rightarrow S_3$ y $S_0 \rightarrow S_2$, respectivamente. A altas concentraciones, se puede observar una cuarta banda a 372 nm, correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_1$, la cual es prohibida por simetría (Figura 13).^{42,43} A pesar del bajo coeficiente de extinción molar (ϵ_{py}) de la transición $S_0 \rightarrow S_1$ a 372 nm de la Figura 13, el pireno exhibe altos valores de (ϵ_{py}) para la transición $S_0 \rightarrow S_2$ en el espectro de absorción, usualmente alrededor de 45,000 ($\pm 10,000$) $M^{-1}cm^{-1}$. La pre-asociación de unidades pireno es evidenciada por la

perturbación de las tres bandas vibracionales de la transición $S_0 \rightarrow S_2$. Estas bandas tienden a desplazarse hacia el rojo y sufren un ensanchamiento. Otra evidencia de la pre-asociación de unidades de pireno se puede detectar mediante el cálculo de la relación pico/valle de la tercera banda vibracional de la transición $S_0 \rightarrow S_2$, cuando esta relación es menor a 2.5 se dice que existe pre-asociación de los grupos pireno en el estado basal.^{42,43}

Adicionalmente, en el espectro de emisión del pireno (Figura 13) se observa típicamente, una banda de emisión a 399 nm (cuando se excita a 345 nm) que corresponde a la transición $S_1 \rightarrow S_0$, con un rendimiento cuántico $\Phi = 0.6$ para el pireno disuelto en ciclohexano.^{42,43}

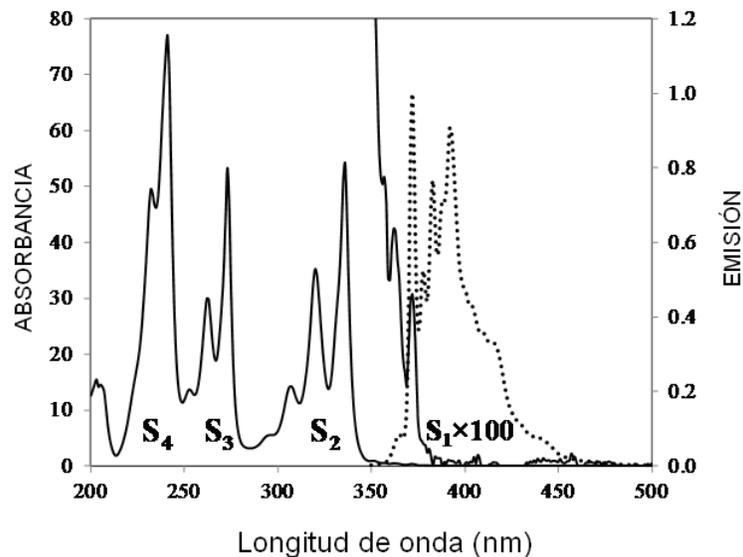


Figura 13. Espectros de absorción (línea sólida) y emisión de pireno (línea punteada).

2.4.1 FORMACIÓN DE EXCÍMEROS

Lo que distingue al pireno de otros cromóforos es su habilidad de formar excímeros (Figura 14). Un excímero, de acuerdo a la clasificación de Birks, es un dímero pireno-pireno* que se encuentra asociado en el estado excitado (*) y disociado en el estado basal. La formación de excímero requiere que un fluoróforo excitado se asocie con un fluoróforo en el estado basal. De acuerdo con esta definición, dos moléculas de pireno deben encontrarse lo suficientemente alejadas cuando la luz es absorbida, de tal forma que la excitación se localice en una de ellas.^{42,43}

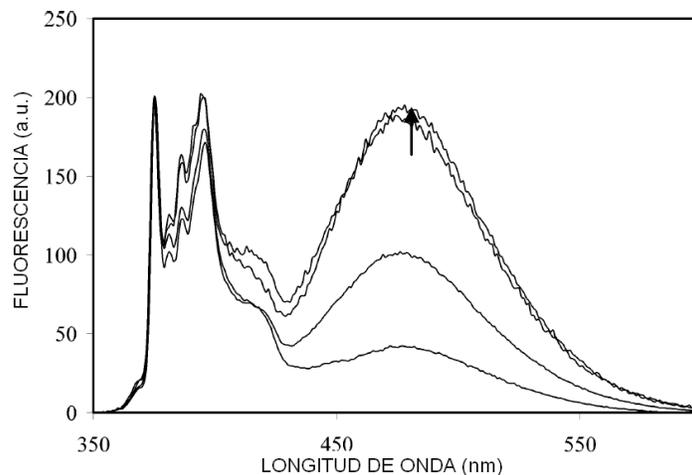


Figura 14. Aumento en la emisión de excímero, conforme se incrementa la concentración de pireno.

Cuando se observa emisión de excímero, esto indica que las dos especies se han acercado por difusión y se han asociado. A este tipo de excímeros se les conoce como excímeros dinámicos (Figura 15). Existe otro tipo de excímero, el cual se forma cuando dos moléculas de pireno en el estado basal ya se encuentran pre-

asociadas y son excitadas simultáneamente. La emisión de excímero parece idéntica al caso anteriormente mencionado, sólo que se produce por un mecanismo diferente. A este tipo de especies se les conoce como excímeros estáticos. Las emisiones de excímero dinámico y excímero estático son prácticamente idénticas en el espectro de emisión. Sin embargo, se pueden diferenciar por un simple examen de los espectros de excitación. Se dice que cuando los espectros de excitación de una especie medidos a la longitud de onda de emisión de monómero (aprox. 400 nm) y a la longitud de onda de emisión del excímero (aprox. 450 nm) son idénticos, la naturaleza del excímero es dinámica.^{42,43}

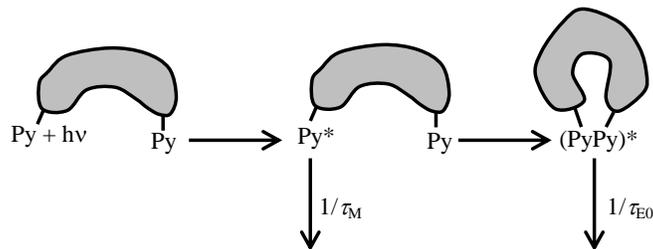


Figura 15. Mecanismo de formación de un excímero dinámico.

El pireno que es una sonda fluorescente, además de tener la capacidad de formar excímeros, posee un carácter donador de electrones, por lo tanto si se tiene este cromóforo junto a una molécula aceptora se puede llevar a cabo el fenómeno de transferencia de energía de fluorescencia (FRET).

En la Figura 16 se observa un modelo que contiene tres diferentes unidades de cromóforos mediante los cuales se puede llevar a cabo la transferencia de energía.

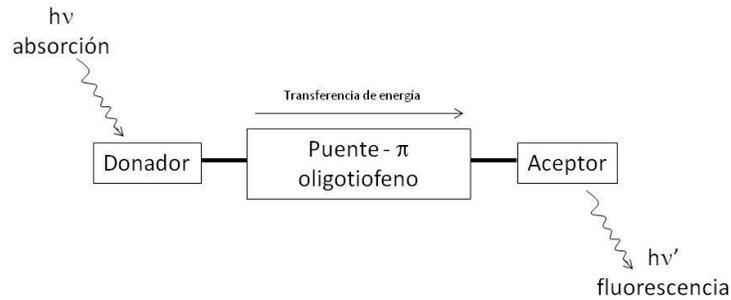


Figura 16. Transferencia de energía a través de un cable de oligotiofeno.

Recientemente nuestro grupo de investigación sintetizó una serie de moléculas dendríticas conteniendo unidades de pireno, porfirina y fullereno, con la finalidad de estudiar el fenómeno de transferencia de energía de fluorescencia (FRET); éste se lleva a cabo en función de la distancia del donador (pireno) y los grupos aceptores (porfirina y fullereno)⁴⁴

Ejemplos de sistemas con tres cromóforos han sido descritos por Otsubo⁴⁵ y colaboradores, los cuales contienen (antraceno-oligotiofeno-porfirina), (antraceno-oligotiofeno-fullereno), (porfirina-oligotiofeno-fullereno) (Figura 17). En este tipo de sistemas, la transferencia de energía o bien el electrón foto-inducido ocurre suavemente desde el grupo donador excitado hacia el grupo aceptor a través del oligotiofeno como espaciador (cable molecular). Sistemas a base de oligotiofenos con sustituyentes donador–aceptor en las posiciones terminales son excelentes candidatos para actuar como transmisores moleculares, sensores, memorias e interruptores. Se sabe que la eficiencia de la transferencia de electrones se ve disminuida conforme se aumenta la longitud del cable molecular, en este caso la longitud de la cadena de oligotiofeno.

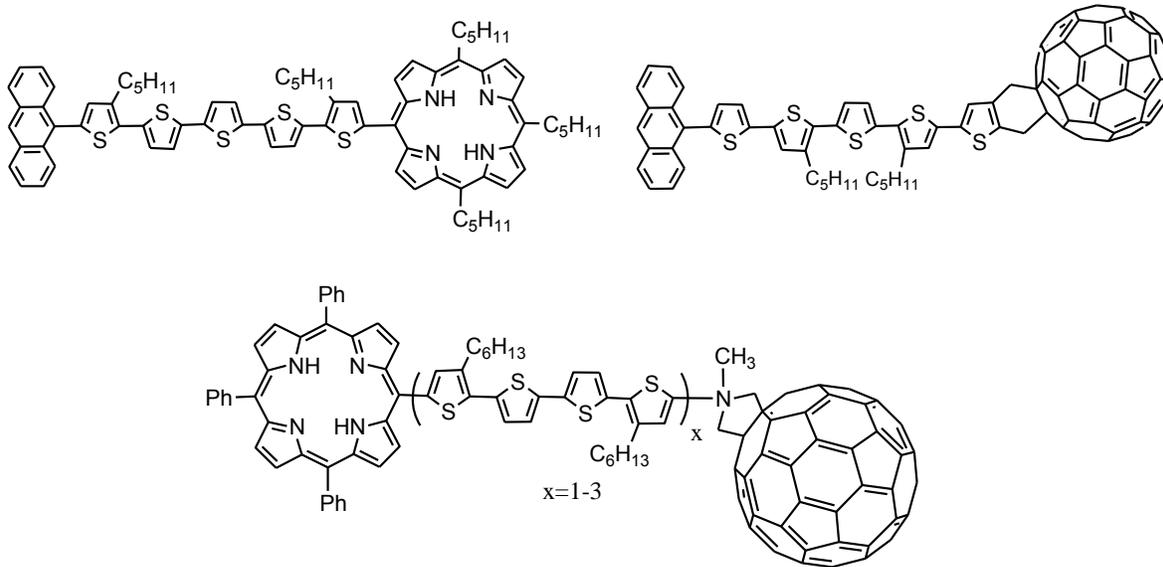


Figura 17. Sistemas para transferencia de energía.

La porfirina es de los cromóforos más utilizados en sistemas de transferencia de energía, debido a su capacidad aceptora de electrones, es por eso que en el siguiente apartado describiremos su síntesis y propiedades.

2.5 PORFIRINAS

2.5.1 SÍNTESIS DE PORFIRINAS

Las porfirinas son cromóforos que juegan un papel importante en diferentes campos de estudio tales como: conversión de energía solar⁴⁶ y espectroscopía.^{47,48} Debido a sus diferentes propiedades, la modificación estructural de las porfirinas ha tenido una gran relevancia para la obtención de materiales con propiedades específicas.

Rothmund sintetizó inicialmente la tetrafenilporfirina, haciendo reaccionar pirrol, benzaldehído y piridina en una cápsula sellada a 150 °C. Los rendimientos fueron muy bajos y las condiciones tan severas que sólo algunos benzaldehídos sustituidos pudieron emplearse en la síntesis. Posteriormente, Adler y Longo^{47,48} modificaron las condiciones de Rothmund y permitieron que el benzaldehído y el pirrol reaccionaran por 30 min en reflujo de ácido propiónico. Estas condiciones eran relativamente suaves y se pudieron sintetizar porfirinas con mayor diversidad de grupos *para*-sustituídos y rendimientos del 20%. Sin embargo, este procedimiento es limitado, ya que no es útil para porfirinas que contienen grupos particularmente sensibles, así como para la síntesis de porfirinas asimétricas. Lindsey⁴⁹ propuso un método alternativo tras estudiar la ruta biosintética de formación de porfirinas. Utilizó condiciones suaves y disolventes tales como diclorometano y cloroformo, agregando un catalizador ácido como ácido trifluoroacético o bien $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ a los reactantes (pirrol y aldehído *para*-sustituído). La reacción consiste en un equilibrio reversible, donde se forman tetrafenilporfirinógeno y polipirrometanos. Las condiciones de Lindsey se pueden optimizar para favorecer la formación de tetrafenilporfirinógeno como el producto termodinámico. Entonces, se agrega un agente oxidante que convierte el porfirinógeno en porfirina (Figura 18). El método de Lindsey, evita problemas de purificación y permite la obtención de porfirinas *meso*-sustituídas con grupos sensibles con buenos rendimientos.

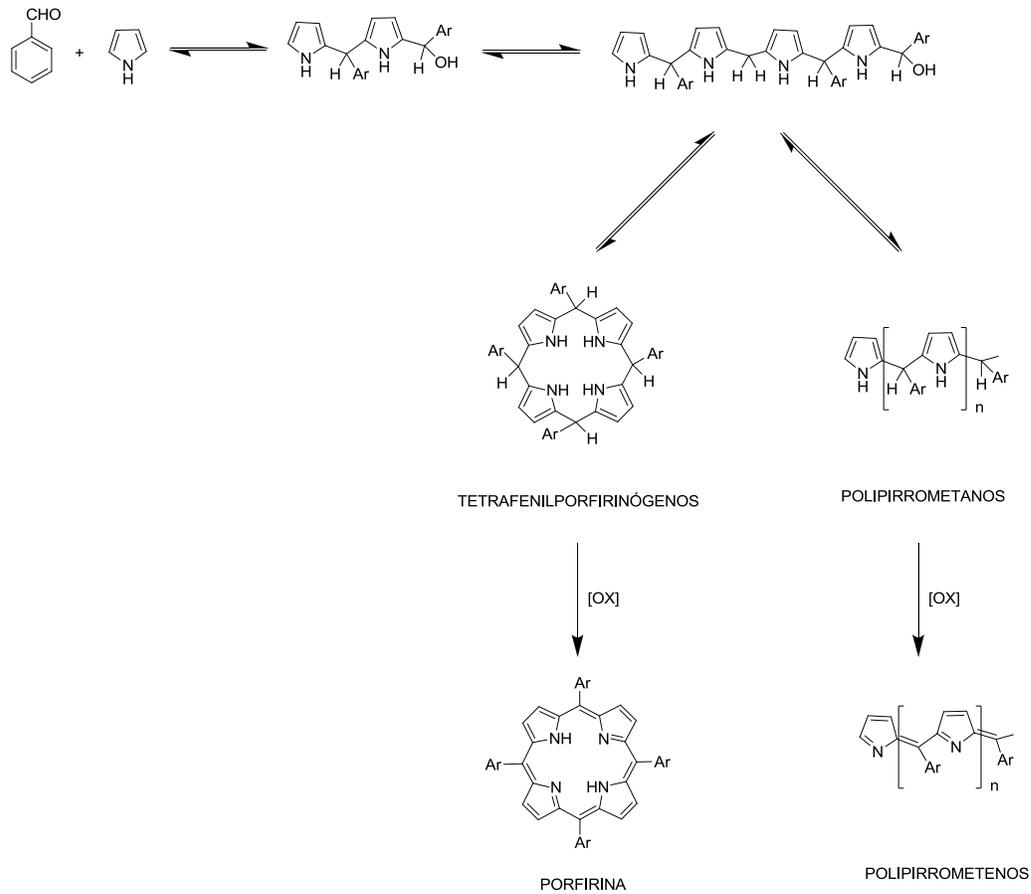


Figura 18. Síntesis de porfirinas y subproductos de polimerización.

2.5.2 PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE LAS PORFIRINAS

Las porfirinas son fluoróforos que han sido ampliamente estudiados por sus propiedades fotofísicas.⁴⁶ Una de sus cualidades más importantes es su semejanza con las clorofilas (Figura 19), responsables del proceso fotosintético en las plantas.

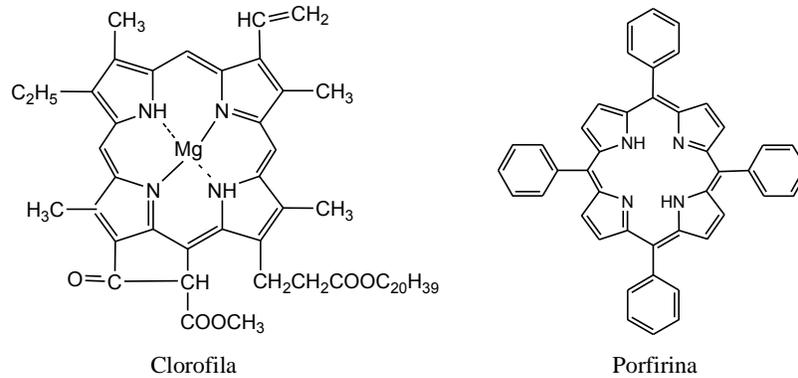


Figura 19. Estructura de porfirinas con sustituyentes endo (clorofila) y meso (tetrafenilporfirina).

Es posible modular las propiedades electrónicas de las porfirinas cambiando los sustituyentes en las posiciones *meso*, o bien coordinándolas con diferentes metales. Respecto a sus propiedades ópticas, la tetrafenilporfirina (TPP) muestra una banda de absorción intensa, conocida como banda Soret a $\lambda = 419$ nm y cuatro bandas discretas de baja intensidad a $\lambda = 514$ nm, $\lambda = 549$ nm, $\lambda = 591$ nm y $\lambda = 647$ nm, conocidas como bandas Q.⁴⁷ En contraste, la tetrafenilporfirina coordinada con Zinc (ZnTPP) muestra la banda Soret alrededor de $\lambda = 423$ nm y sólo dos bandas Q a $\lambda = 548$ nm y $\lambda = 586$ nm⁴⁸, debido a la simetría de la molécula. La banda Soret y las bandas Q provienen de las transiciones $\pi-\pi^*$ y pueden ser explicadas considerando los cuatro orbitales frontera (“*Modelo de cuatro orbitales de Gouterman*”): dos orbitales π (a_{1u} y a_{2u}) y el par de electrones degenerados π^* (e_{gx} y e_{gy}). Los dos orbitales ocupados π de mayor energía tienen aproximadamente la misma energía.⁴⁶ Se esperaría que esto generara dos absorciones casi coincidentes debidas a las transiciones $a_{1u} \rightarrow e_g$ y $a_{2u} \rightarrow e_g$, pero de hecho estas dos transiciones se mezclan en un proceso conocido como

interacción configuracional. Lo anterior, provoca la aparición de dos bandas con diferentes intensidades y longitudes de onda, la interferencia constructiva genera la banda Soret y la combinación destructiva origina las bandas Q (Figura 20).

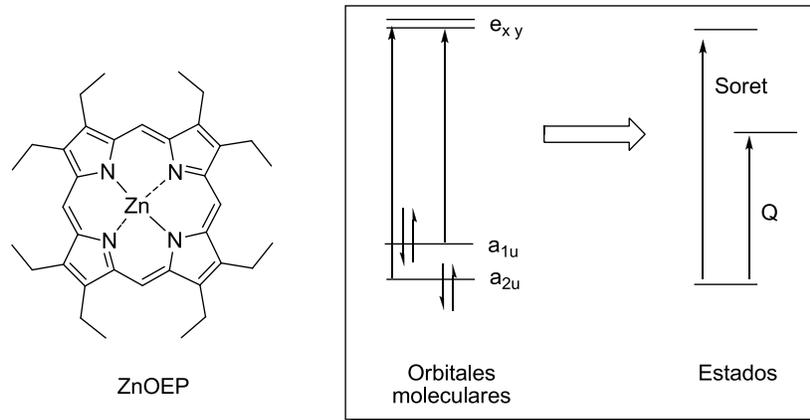


Figura 20. Diagrama de orbitales moleculares de Gouterman que explica las transiciones del compuesto ZnOEP.

Los procesos del estado excitado de las porfirinas son de gran importancia porque se asemejan a los sistemas biológicos naturales de las clorofilas. Los rendimientos cuánticos de la mayoría de las porfirinas son menores a 0.2 ($\Phi = 0.13$ y $\Phi = 0.33$ para TPP y Zn-TPP, respectivamente).^{47,48} Esto indica que el estado excitado S_1 es desactivado principalmente por un decaimiento no radiativo. Al parecer el proceso prohibido de espín $S_1 \rightarrow T_1$ es la ruta predominante para la desactivación no radiativa del estado S_1 en las porfirinas. Dado que la conversión interna de $S_2 \rightarrow S_1$ es muy rápida, la fluorescencia de porfirinas es originada por la desactivación radiativa del estado S_1 . Generalmente, el espectro de fluorescencia de las porfirinas presenta señales simétricas respecto al espectro de absorción en

la región Q (Figura 21 y Figura 22). La Zn-TPP muestra dos bandas de emisión a 600 nm y 650 nm.

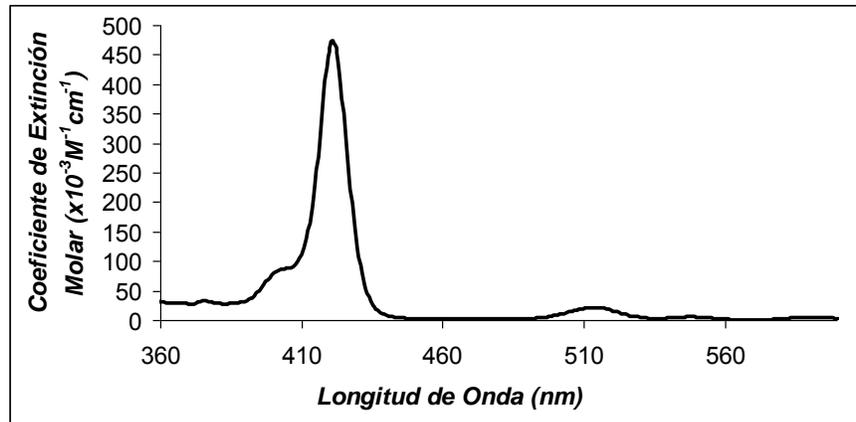


Figura 21. Espectro de absorción de Zn-TPP.

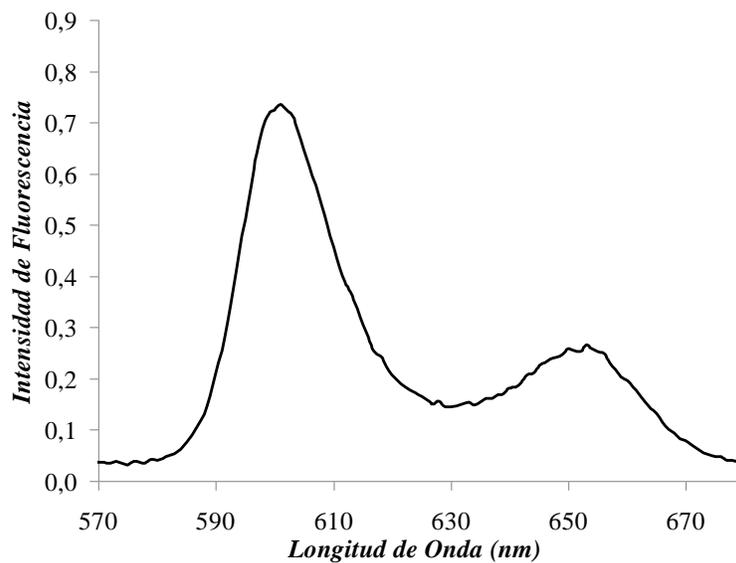


Figura 22. Espectro de emisión de Zn-TPP obtenidos al excitar a $\lambda_{exc} = 420$ nm.

El fenómeno de transferencia de energía (FRET) ha despertado un gran interés a nivel mundial, ya que hoy en día se requiere cada vez más del uso de fuentes de energía alternativas.

A continuación hablaremos acerca de las características necesarias para que se lleve a cabo este proceso FRET.

2.6 PROCESOS FOTOFÍSICOS

Una especie excitada electrónicamente se genera cuando un átomo o molécula absorbe radiación UV-vis (absorción de un fotón). El tiempo de vida de las moléculas orgánicas excitadas es aproximadamente de 10^{-8} a 10^{-9} s. Cuando una molécula se encuentra en estado excitado, puede regresar al estado basal a través de varios procesos: *Fluorescencia, conversión interna, cruce entre sistemas, transferencia de carga intramolecular, cambio conformacional, etc.*⁵⁰ El diagrama de Jablonski (Figura 23) muestra las vías de desactivación radiativas (fluorescencia y fosforescencia), así como las rutas no radiativas (pérdidas de calor).⁵¹

excitado de menor energía S_1 . La conversión interna ocurre en un tiempo del orden de los 10^{-12} s (picosegundos). El estado S_1 puede desactivarse por tres procesos: *decaimiento no radiativo* al estado basal (conversión interna, constante de rapidez k_{CI}); *decaimiento radiativo* al estado basal (fluorescencia, k_{fi}) y *conversión al estado triplete* de menor energía T_1 (cruce entre sistemas, k'_{CES}). A su vez, el estado T_1 puede desactivarse de manera no radiativa (cruce entre sistema, k'_{CES}) o vía un decaimiento radiativo al estado basal (fosforescencia, k_{ph}).⁵¹

Las constantes cinéticas del proceso de desactivación no pueden ser medidas directamente, pero sí pueden medirse fácilmente los tiempos de vida media del estado excitado (τ); éste se define como el recíproco de la suma de las constantes de desactivación de primer orden:

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

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

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

Otro parámetro que se puede medir es el rendimiento cuántico de fluorescencia Φ_{fi} , (relación entre el número de fotones emitido por S_1 y el número de fotones absorbidos) y el rendimiento cuántico de fosforescencia Φ_{ph} , (relación entre el número de fotones emitidos por T_1 y el número de fotones absorbidos). El valor del

rendimiento cuántico varía entre 0 y 1. Estas cantidades se encuentran definidas por las siguientes expresiones:

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

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

La desactivación de los estados excitados puede ocurrir a través de la interacción con otras especies llamadas desactivadores o “*quencher*”, siguiendo una cinética de segundo orden. Los tipos de interacción más importantes son la transferencia de carga (CT, por sus siglas en inglés *Charge Transfer*) y la transferencia de energía (ET, por sus siglas en inglés *Energy Transfer*). En ambos casos, la luminiscencia de la especie A es apagada, generando nuevas especies: la especie luminiscente B (en el caso de la transferencia de energía) y la especie A oxidada o reducida (transferencia de carga). Esta interacción puede ocurrir entre dos especies unidas covalentemente (Figura 24).^{50,51,52}

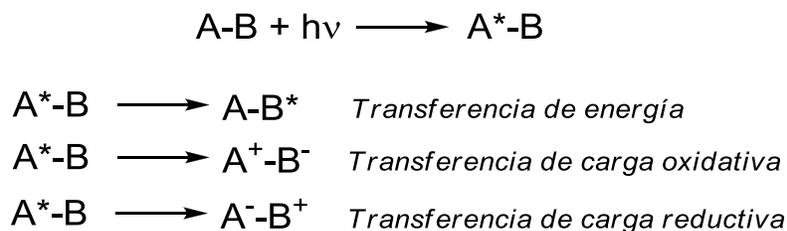


Figura 24 Tipos de desactivación de la fluorescencia en sistemas tipo A-B.

2.7 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

El fenómeno de transferencia de energía ocurre cuando una molécula donadora excitada (D^*) transfiere su energía electrónica a una molécula aceptora (A) en su estado basal. El resultado del proceso de transferencia de energía es la aniquilación de la emisión del donador D^* y su reemplazo por la emisión del aceptor (A). A este proceso se le denomina *sensibilización* de la especie aceptora (A). La transferencia de energía puede ocurrir a través de dos mecanismos: el mecanismo de Dexter y el de Förster. En ambos casos se requieren interacciones electrónicas entre las especies involucradas y por lo tanto, la rapidez de transferencia decrece con la distancia (r). Dependiendo del mecanismo de interacción electrónica, la dependencia de la distancia puede obedecer a $1/r^6$ (mecanismo tipo Förster; *FRET*, por su siglas en inglés *Fluorescence Resonance Energy Transfer*) o e^{-r} (mecanismo de Dexter).^{50,51,52} En este trabajo se enfoca al mecanismo tipo Förster, por ser este mecanismo el que predomina en la mayoría de los procesos involucrados en las moléculas reportadas en nuestro grupo de trabajo.

El proceso de transferencia de energía FRET es un fenómeno no radiativo que ocurre a través de la interacción de los dipolos de las especies donador y aceptor. La transferencia de energía (FRET) ocurre en el intervalo de los 10-100 Å. La constante de rapidez del mecanismo FRET depende de varios factores tales como: la distancia relativa donador-aceptor, la orientación de los momentos dipolares, el coeficiente de absorción molar del aceptor, etc. Sin embargo, una de las condiciones más importantes para que ocurra un mecanismo tipo FRET es que

el espectro de absorción del aceptor se sobreponga parcialmente con el espectro de emisión del donador, lo cual se conoce como sobreposición espectral $J(\lambda)$ (Figura 25).

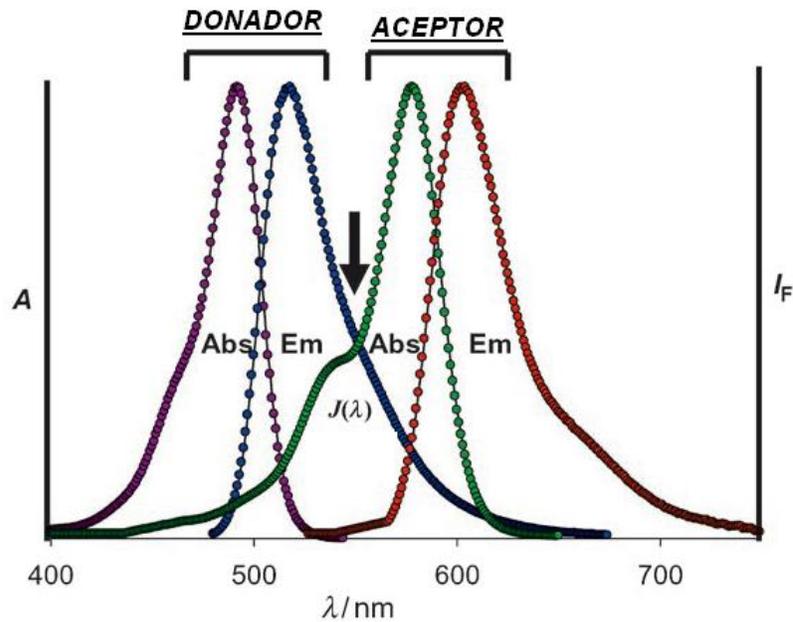


Figura 25. Sobreposición espectral de las especies donador y aceptor en un proceso FRET.

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

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

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

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

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

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

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

La eficiencia de transferencia de energía FRET puede obtenerse a través de valores obtenidos del espectro de fluorescencia estática y de fluorescencia en función del tiempo (perfiles de decaimiento de fluorescencia):

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

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

donde F_{DA} es la intensidad de fluorescencia del sistema D/A y F_D la intensidad de fluorescencia del donador; τ_{DA} es el tiempo de vida de fluorescencia del sistema D/A y τ_D es el tiempo de vida de fluorescencia del donador.^{50,51,52}

Con las características y propiedades expuestas anteriormente para cada cromóforo nos planteamos la siguiente hipótesis y objetivos.

3.0 HIPÓTESIS

Trabajos reportados sobre la eficiencia en la formación de excímeros de pireno han demostrado que ésta depende de la concentración local de pireno, es decir, del número de unidades de pireno presentes en una molécula. Si mantenemos fija la concentración de pireno en una molécula oligomérica y afectamos la distancia entre éstos, podremos alterar la eficiencia de formación de excímeros (Figura 26a).

Por otro lado, se ha observado que no hay un cambio significativo en el fenómeno de transferencia de energía del pireno a la porfirina, manteniendo fija la concentración de porfirina y aumentando la concentración local de pireno. Si mantenemos fija la concentración de pireno y porfirina en una molécula oligomérica y modificamos la distancia entre éstos, podremos alterar la eficiencia de transferencia de energía entre ambos cromóforos (Figura 26b).

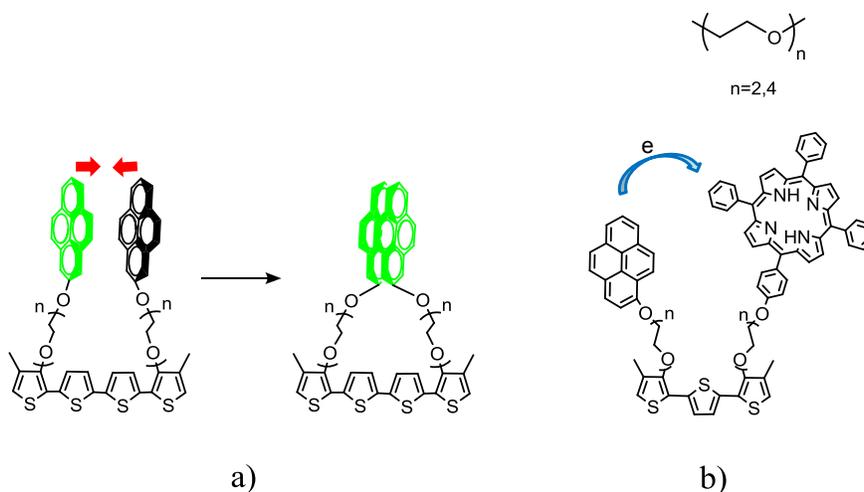


Figura 26. a) Formación de excímeros, b) Transferencia de energía FRET.

4.0 OBJETIVO

4.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la eficiencia de formación de excímero y la eficiencia de transferencia de energía (E_{FRET}), así como la relación estructura-propiedades de nuevas moléculas oligoméricas que contienen unidades de pireno y porfirina.

Para poder llevar a cabo este objetivo se plantean los siguientes objetivos particulares.

4.2 OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar dos nuevas series de oligotiofenos. La primera conteniendo el par pireno-pireno y la segunda el par pireno-porfirina.
2. Caracterizar mediante ^1H , ^{13}C RMN y espectrometría de masas los intermediarios y productos finales (oligotiofenos) obtenidos.
3. Llevar a cabo el estudio de las propiedades ópticas y fotofísicas mediante espectroscopías de absorción y fluorescencia de las macromoléculas obtenidas.
4. Establecer la relación entre el tipo de estructura molecular y las propiedades que presenta cada sistema.

5.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental fue llevado a cabo bajo las condiciones generales que se describen a continuación, indicando el origen de los reactivos y disolventes empleados, así como el equipo utilizado en la caracterización de los compuestos. También, se describe la metodología empleada para la síntesis de dichos compuestos.

5.1 CONDICIONES GENERALES

Los reactivos y disolventes empleados en la síntesis, fueron adquiridos de Sigma- Aldrich y utilizados sin tratamiento previo a excepción del tetrahidrofurano (THF), el cual fue secado previamente con sodio metálico utilizando benzofenona como indicador.⁵³

Los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los intermediarios y los productos se obtuvieron en solución de CDCl_3 en un instrumento Bruker Avance 400 Ultrashield™, respectivamente. Asimismo, los espectros de masas MALDI-TOF fueron obtenidos en un instrumento Bruker Daltonics flexAnalysis utilizando ditranol como matriz. Los espectros de absorción UV-vis se registraron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Varian Cary 1 Bio UV/vis modelo 8452A, usando celdas de cuarzo de 1cm de espesor y CHCl_3 grado espectrofotométrico como disolvente. Los espectros de fluorescencia fueron adquiridos en un equipo Photon Technology International LS-100 steady-state

system, con lámpara de Xenon como fuente de luz; la apertura de los monocromadores tanto de excitación como de emisión fue de 1 nm para cada uno. Se utilizó CHCl_3 grado espectrofotométrico y la concentración de las disoluciones fue de 1×10^{-6} M. Se excitó a $\lambda = 345$ nm para obtener el espectro de fluorescencia de todos los compuestos.

El trabajo experimental desarrollado se realizó utilizando la siguiente metodología:

Primera etapa: Síntesis de los oligotiofenos conteniendo el par de unidades *pireno-pireno* unidas al esqueleto de oligotiofeno, mediante cadenas de oligoetilenglicol.

Segunda etapa: Síntesis de los oligotiofenos conteniendo el par de unidades de *pireno-porfirina* unidas al esqueleto del oligotiofeno, mediante cadenas de oligoetilenglicol.

A continuación se describe el procedimiento realizado para la primera parte:

5.2 PRIMERA ETAPA: SÍNTESIS DE OLIGOTIOFENOS CONTENIENDO UNIDADES DE *PIRENO-PIRENO* UNIDAS AL ESQUELETO DEL OLIGOTIOFENO MEDIANTE CADENAS DE OLIGOETILÉNGLICOL.

El esquema de síntesis de los oligotiofenos (tertiofenos **TT2**, **TT4** y cuatertiofenos **QT2**, **QT4**) donde **TT** significa tertiofeno, **QT** cuatertiofeno, [2 y 4 indican la longitud del espaciador di(etilenglicol) y tetra(etilenglicol) respectivamente], se muestra en la Figura 27.

Desarrollo experimental primera etapa

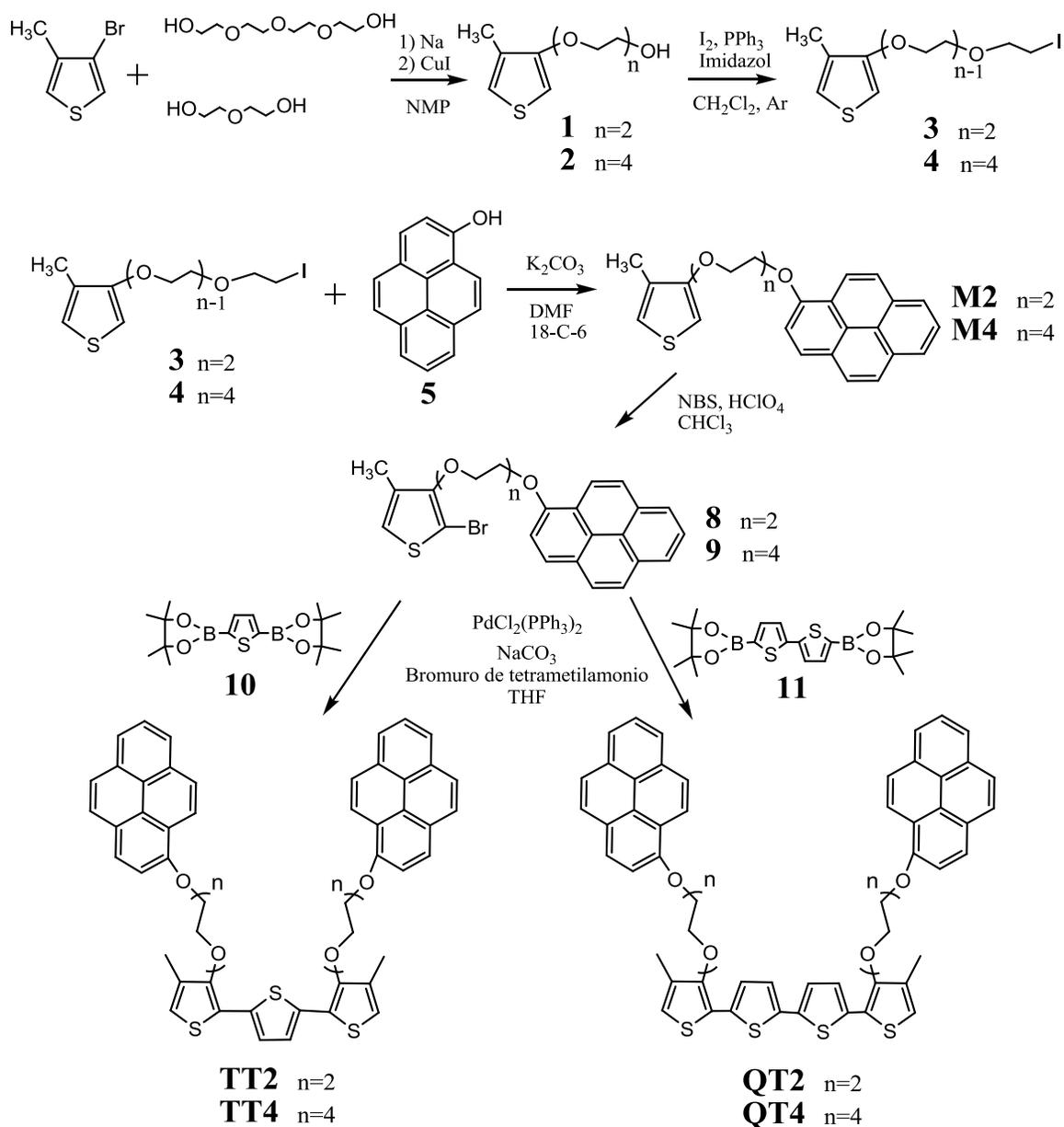


Figura 27. Esquema de síntesis utilizado para la obtención de tertiofenos y cuatertiofenos con el par pireno-pireno.

A continuación se describe el procedimiento experimental llevado a cabo en cada una de las reacciones, involucradas en la obtención de los oligotiofenos deseados.

5.2.1 SÍNTESIS DE MONÓMEROS (M2, M4).

Para la obtención de los monómeros M2 y M4 es necesario sintetizar antes algunos precursores como se describe a continuación.

3-metil-4-(dietoxi)tiofeno (1) Fue sintetizado utilizando un procedimiento similar al reportado por nuestro grupo de investigación.^{54,55} Di(etilenglicol) (7.49 g, 70.6 mmol) and Na (1.68 g, 73.3 mmol) se hicieron reaccionar a 80 °C por 4 h bajo atmósfera de nitrógeno para obtener el alcóxido correspondiente. Posteriormente, una mezcla de 3-bromo-4-metiltiofeno (5.0 g, 28.2 mmol) y CuI (5.9 g, 31 mmol) en NMP (60 mL) se adicionó a la mezcla de reacción, la cual se sometió a calentamiento a 110 °C durante 48 h. Entonces se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se filtró y se extrajo con éter (3 x 50 mL). La disolución se secó con MgSO₄ anhidro y se concentró en un rotavapor. Finalmente, el producto se purificó por cromatografía en columna en silica gel, usando una mezcla de disolventes hexano:acetato de etilo (60:40) como eluyente. Esto nos permitió obtener el compuesto (**1**) como un aceite amarillo claro (2.68 g, 13.4 mmol). Rendimiento: 47%.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm) (Figura 28): 6.81 (m, 1H, Ha), 6.15 (d, 1H, *J*= 4.4 Hz, Hb), 4.09 (t, 2H, Tiof-O-CH₂, *J*= 4.6 Hz), 3.83 (t, 2H, Tiof-O-CH₂-CH₂, *J*= 4.2 Hz), 3.71 (t, 2H, HO-CH₂-CH₂-, *J*= 4.2 Hz), 3.65 (t, 2H, HO-CH₂-CH₂-, *J*= 4.2 Hz), 2.08 (s, 3H, CH₃-Tiof).

Desarrollo experimental primera etapa

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): 155.8 (Tiof-O), 129.17 (Tiof- CH_3), 120.1 (C5-Tiof), 96.75 (C2-Tiof), 72.74 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), 69.69 (Tiof-O- CH_2), 69.65 (Tiof-O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 61.78 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 12.82 (CH_3).

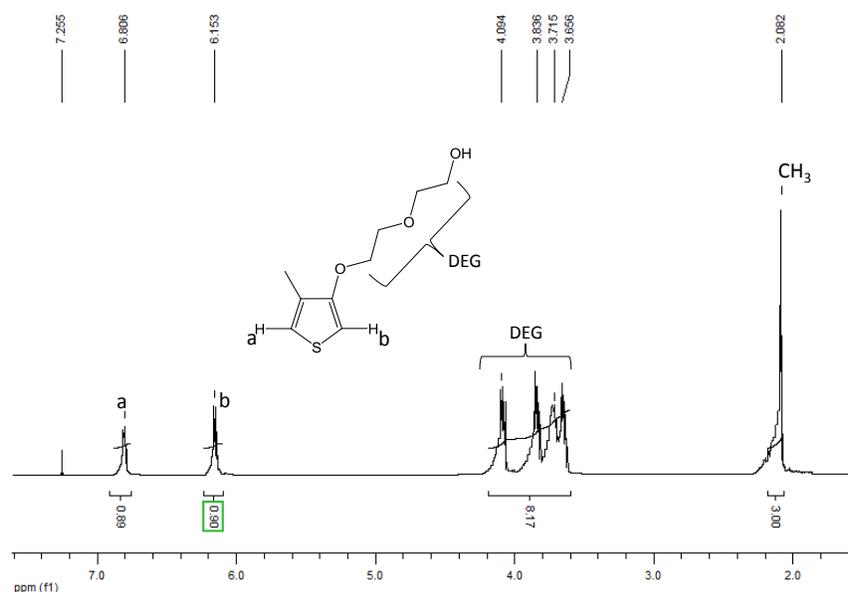


Figura 28. Espectro ^1H NMR de 3-Metil-4-(dietoxi)tiofeno (1) en CDCl_3 .

3-metil-4-(tetraetoxi)tiofeno (2) Fue sintetizado utilizando el mismo procedimiento descrito para el compuesto anterior, el cual fue publicado por Almeida *et al*^{54,55} Tetra(etilenglicol) (13.74 g, 70.75 mmol) y Na (1.71 g, 27.8 mmol) se hicieron reaccionar a 80°C por 4 h bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, una mezcla de 3-bromo-4-metiltiofeno (5.0 g, 28.2 mmol) y CuI (5.71 g, 29.9 mmol) en NMP (10 mL) se adicionó a la mezcla de reacción, la cual se sometió a calentamiento a 110°C durante 48 h. Después, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró y se extrajo con éter (3 x 50 mL). La disolución se secó con MgSO_4 anhidro y se concentró a presión

Desarrollo experimental primera etapa

reducida. Finalmente, el producto se purificó por cromatografía en columna en silica gel, usando una mezcla de disolventes hexano:acetato de etilo (1:1) como eluyente. Esto nos permitió obtener el compuesto (**2**) como un aceite amarillo claro (3.96 g, 13.5 mmol). Rendimiento: 48%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) (Figura 29): 6.79-6.81 (m, 1H, Ha), 6.15 (d, 1H, $J= 3.0$ Hz, Hb), 4.08 (m, 2H, Tiof-O- $\underline{\text{CH}_2}$), 3.82-3.86 (m, 2H, Tiof-O- CH_2 - $\underline{\text{CH}_2}$), 3.64-3.74 (m, 10H, el resto de los OCH_2), 3.57-3.60 (m, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$ -OH), 2.08 (s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$ -Tiof).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): 155.78 (Tiof-O), 129.03 (Tiof- CH_3), 119.93 (C5-Tiofh), 96.53 (C2-Tiof), 72.65 ($\underline{\text{CH}_2}$ - CH_2 -OH), 70.77 (Tiof-O- $\underline{\text{CH}_2}$), 70.57 (Tiof-O- CH_2 - $\underline{\text{CH}_2}$), 70.51, 70.23, 69.63, 69.58 (O-CH_2), 61.47 (CH_2 -OH), 12.72 (CH_3).

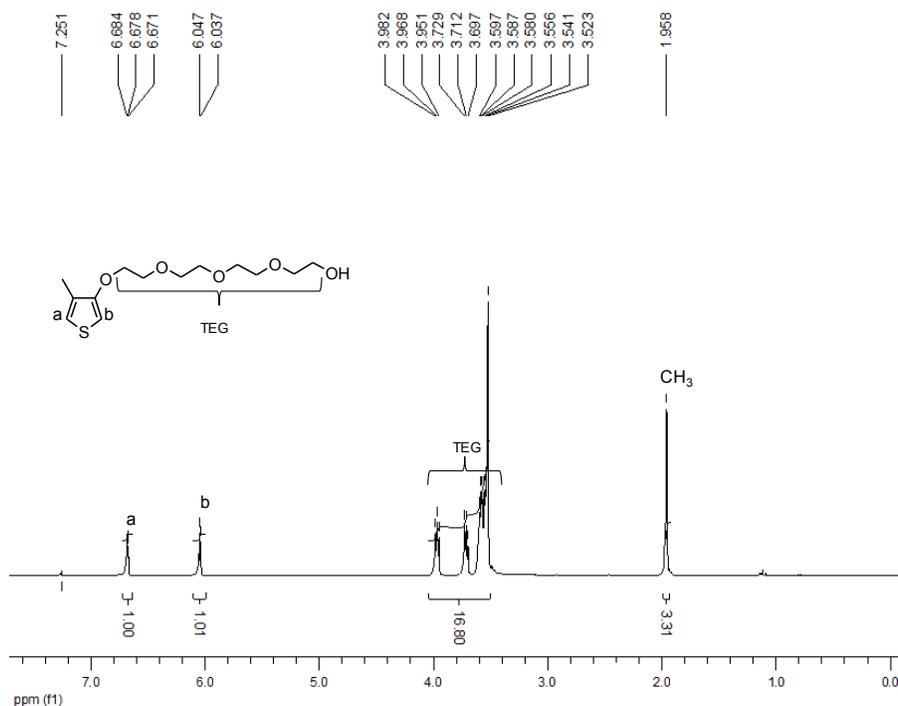


Figura 29. Espectro ^1H NMR de 3-Metil-4-(tetraetoxy)tiofeno (**2**) en CDCl_3 .

Desarrollo experimental primera etapa

3-metil-4-(4-(yodo)diatoxi)tiofeno (3) Para obtener este compuesto se usó un procedimiento similar al descrito por E Rivera y col.⁵⁴ En CH₂Cl₂ anhidro (50 mL), se mezclaron, trifenilfosfina (0.78 g, 3 mmol), imidazol (0.2 g, 3 mmol) y yodo (0.76 g, 3 mmol) bajo atmósfera inerte (Argón). Posteriormente, se adicionó a la mezcla de reacción una disolución del compuesto **1** (0.59 g, 2 mmol) en CH₂Cl₂ anhidro (20 mL). La mezcla de reacción se agitó vigorosamente durante 3 horas; posteriormente se realizaron lavados con agua para eliminar las sales formadas durante la reacción. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró y se concentró mediante rota-evaporación. Finalmente, el producto crudo se purificó por cromatografía en columna flash, en silica gel, utilizando una mezcla de disolventes acetato de etilo:hexano (40:60) como eluyente. Se obtuvo un sólido amarillo cristalino (0.87g, 1.8 mmol). Rendimiento: 98%. Este compuesto se utilizó inmediatamente en la siguiente reacción sin previa caracterización.

3-metil-4-(4-(yodo)tetraetoxi)tiofeno (4) Este compuesto se sintetizó usando el mismo procedimiento que para el compuesto anterior, pero utilizando el compuesto **2** como precursor. Primeramente, en CH₂Cl₂ anhidro (100 mL), se mezclaron, trifenilfosfina (2.09 g, 8 mmol), imidazol (0.54 g, 8 mmol) y yodo (2.04 g, 8 mmol) bajo atmósfera inerte (argón). Posteriormente, se adicionó a la mezcla de reacción una disolución del compuesto **2** (1.56 g, 5 mmol) en CH₂Cl₂ anhidro (50 mL). La mezcla de reacción se agitó vigorosamente durante 3 horas; después se realizaron lavados con agua para eliminar las sales formadas durante la reacción. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró y se concentró

Desarrollo experimental primera etapa

mediante rota-evaporación. Finalmente, el producto crudo se purificó por cromatografía en columna, utilizando sílica gel y mezcla de disolventes acetato de etilo:hexano (1:1) como eluyente. Se obtuvo el producto como un sólido amarillo cristalino (2.0 g, 4.7 mmol) con un rendimiento del 91%. Este compuesto se utilizó inmediatamente en la siguiente reacción sin previa caracterización, debido a que es inestable.

1-hidroxipireno (5) Se sintetizó empleando el procedimiento descrito por Sehgal.⁵⁶

3-metil-4-(4-(1-pirenil)dietoxi)tiofeno (M2). Este compuesto se obtuvo mediante una reacción de eterificación. 1-hidroxipireno (**5**) (1.35g, 6.2 mmol) y 3-metil-4-(4-(yodo)dietoxi)tiofeno (**3**) (2.5 g, 6.2 mmol) se disolvieron en 150 mL de DMF y se hicieron reaccionar en presencia de K₂CO₃ (5.99 g, 43 mmol), y 18-éter-corona-6 en cantidad catalítica. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 48 horas; después de éste tiempo se enfrió a temperatura ambiente y se concentró en un rotavapor. El producto se purificó por cromatografía en columna en sílica gel, usando mezcla de disolventes hexano:cloroformo (1:1) a gradiente hasta llegar a hexano:acetato de etilo (6:4). Se obtuvieron (1.25 g, 4 mmol) de monómero **M2** como un aceite amarillo claro con un rendimiento del 65 %.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm) (Figura 30): 8.50 (d, 1H, Hd, *J*=12), 8.10-7.91 (m, 7H, Py), 7.56 (d, 1H, Hc, *J*=8), 6.86 (m, 1H, Ha), 6.19 (d, 1H, Hb, *J*= 4 Hz), 4.43 (t, 2H, Py-O-CH₂, *J*= 4.8 Hz), 4.15 (t, 2H, Tiof-O-CH₂, *J*= 4.5 Hz), 4.07 (t, 2H, Py-O-CH₂-CH₂, *J*= 4.8 Hz), 3.98 (t, 2H, Tiof-O-CH₂-CH₂, *J*= 4.6 Hz), 2.13 (s, 3H, CH₃).

Desarrollo experimental primera etapa

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): 156.05 (C^1 , Tiof), 152.98 (C^2 , Py); 131.87, 131.84, 129.35, 127.41, 126.58, 126.28, 125.97, 125.65, 125.61, 125.28, 125.07 124.48, 124.39, 121.52, 120.78, 120.18 ($\text{C}_{\text{Py-tiof}}$); 109.71 (C^4 , Tiof), 96.81 (C^3 , Py), 70.27, 70.14, 69.87, 68.88 (Carbonos O-CH_2), 12.96 (CH_3 -Tiof).

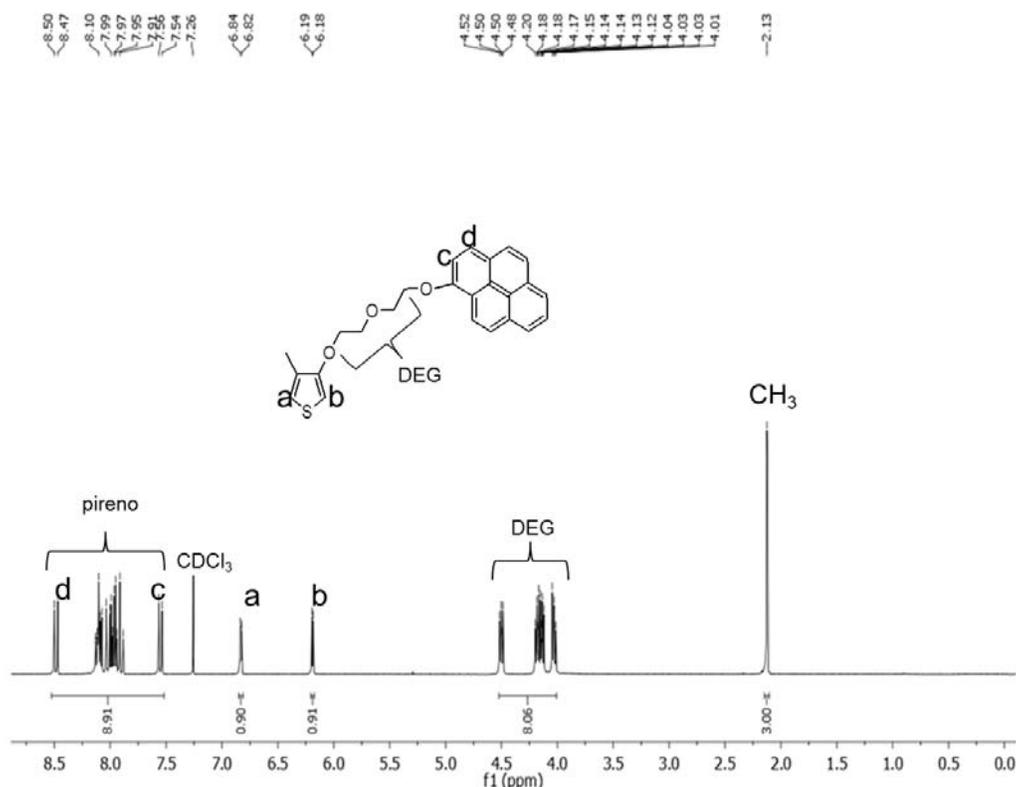


Figura 30. Espectro ^1H NMR del monómero M2 en CDCl_3 .

3-metil-4-(4-(1-pirenil)tetraetoxi)tiofeno (M4). Se llevó a cabo empleando el mismo procedimiento que para el compuesto anterior. 1-hidroxipireno (**5**) (1.02 g, 4.7 mmol) y 3-metil-4-(4-(yodo)tetraetoxi)tiofeno (**4**) (2.0 g, 4.7 mmol) se disolvieron en 150 mL de DMF y se hicieron reaccionar en presencia de K_2CO_3 (4.62 g, 33.5 mmol), y 18-éter-corona-6 en cantidad catalítica. La mezcla de

Desarrollo experimental primera etapa

reacción se calentó a reflujo por 48 horas; después de este tiempo, se enfrió a temperatura ambiente y se concentró a presión reducida. El producto se purificó por cromatografía en columna en silica gel, usando mezcla de disolventes hexano:cloroformo (1:1) a gradiente hasta llegar a hexano:acetato de etilo (1:1). Se obtuvieron (1.25 g, 4 mmol) de monómero **M4** como un aceite amarillo claro con un rendimiento del 60 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) (Figura 31): 8.50 (d, 1H, Hd, $J=12$), 8.10-7.90 (m, 7H, Py), 7.55 (d, 1H, Hc, $J=8$), 6.81 (m, 1H, Ha), 6.10 (d, 1H, Hb, $J=4$ Hz), 4.48 (t, 2H, Py-O- $\underline{\text{CH}_2}$, $J=4.8$ Hz), 4.03 (t, 2H, Tiof-O- $\underline{\text{CH}_2}$, $J=4.8$ Hz), 3.85-3.70 (m, 12H, todos los O- $\underline{\text{CH}_2}$), 2.11 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): 156.01 (C^1 , Tiof), 153.00 (C^2 , Py); 131.85, 131.81, 129.26, 127.37, 126.5, 126.27, 125.94, 125.62, 125.57, 125.23, 125.04, 124.45, 124.34, 121.52, 120.69, 120.07 ($\text{C}_{\text{Py-tiof}}$); 109.63 (C^4 , Tiof), 96.68 (C^3 , Py); 71.16, 70.98, 70.88, 70.85, 70.06, 69.78, 69.70, 68.80 ($\text{C}_{\text{O-CH}_2}$), 12.91 (CH_3 -Tiof).

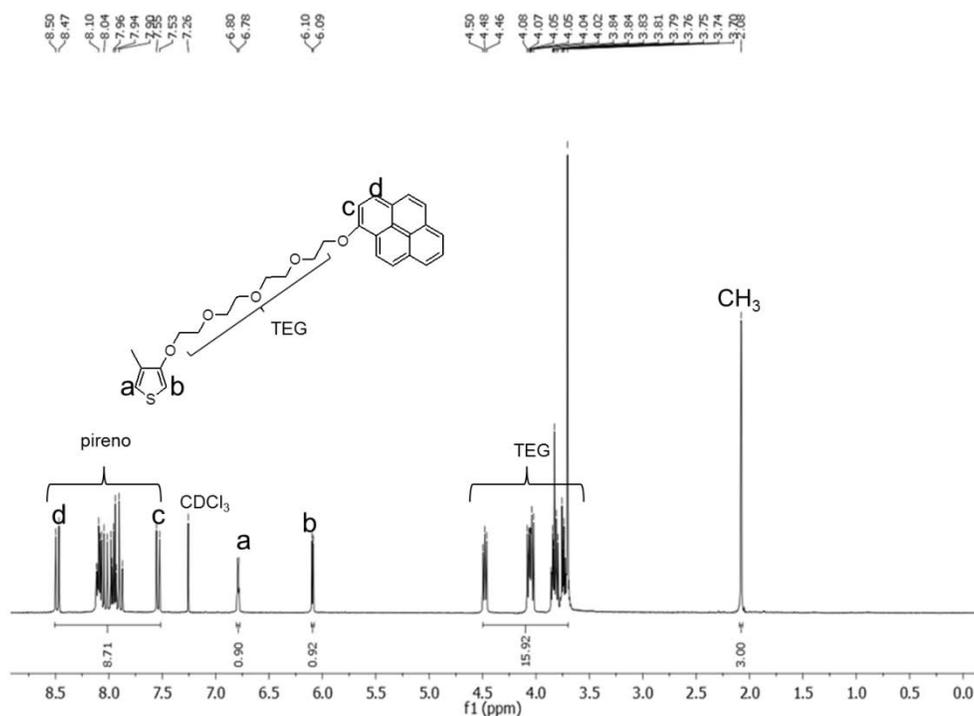


Figura 31. Espectro ¹H NMR del monómero M4 en CDCl₃.

2-bromo-4-metil-3-(3-(1-pirenil)diatoxi)tiofeno (8) Fue sintetizado a partir del monómero **M2** usando un procedimiento similar al descrito por Goldberg⁵⁷. A una disolución de N-bromosuccinimida NBS (0.026 g, 0.15 mmol) en 5 ml de CHCl₃, se agregó 3-Metil-4-(4-(1-pirenil)diatoxi)tiofeno (**M2**) (0.061 g, 0.15 mmol) y HClO₄ al 70%, (1% mol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1.5 horas. Después de ese tiempo, se agregó NaCO₃ en cantidad analítica (20 mg). El sólido formado se filtró al vacío y el disolvente colectado se concentró, obteniéndose el compuesto **8** como cristales amarillo verdosos (0.045 g) con un rendimiento del 65%.

Desarrollo experimental primera etapa

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) (Figura 32): 8.50 (d, 1H, Hd, $J=12$), 8.12-7.88 (m, 7H, Py), 7.55 (d, 1H, Hc, $J=8.2$), 6.79 (m, 1H, Ha), 4.46 (t, 2H, Py-O- $\underline{\text{CH}_2}$, $J=4.8$ Hz), 4.27 (t, 2H, Tiof-O- $\underline{\text{CH}_2}$, $J=4.2$ Hz), 4.08 (t, 2H, Py-O- CH_2 - $\underline{\text{CH}_2}$, $J=4.2$ Hz), 3.94 (t, 2H, Tiof-O- CH_2 - $\underline{\text{CH}_2}$, $J=4.2$ Hz), 2.14 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): 155.95 (C^1 , Tiof), 152.68 (C^2 , Py); 131.77, 131.74, 129.15, 127.21, 126.38, 126.08, 125.67, 125.35, 125.41, 125.18, 124.87, 124.18, 124.29, 121.42, 120.68, 120.08 ($\text{C}_{\text{Py-tiof}}$); 109.41 (C^4 -Br), 96.71 (C^3 , Py), 70.07, 69.96, 69.77, 68.68 ($\text{C}_{\text{O-CH}_2}$), 12.76 (CH_3 -Tiof).

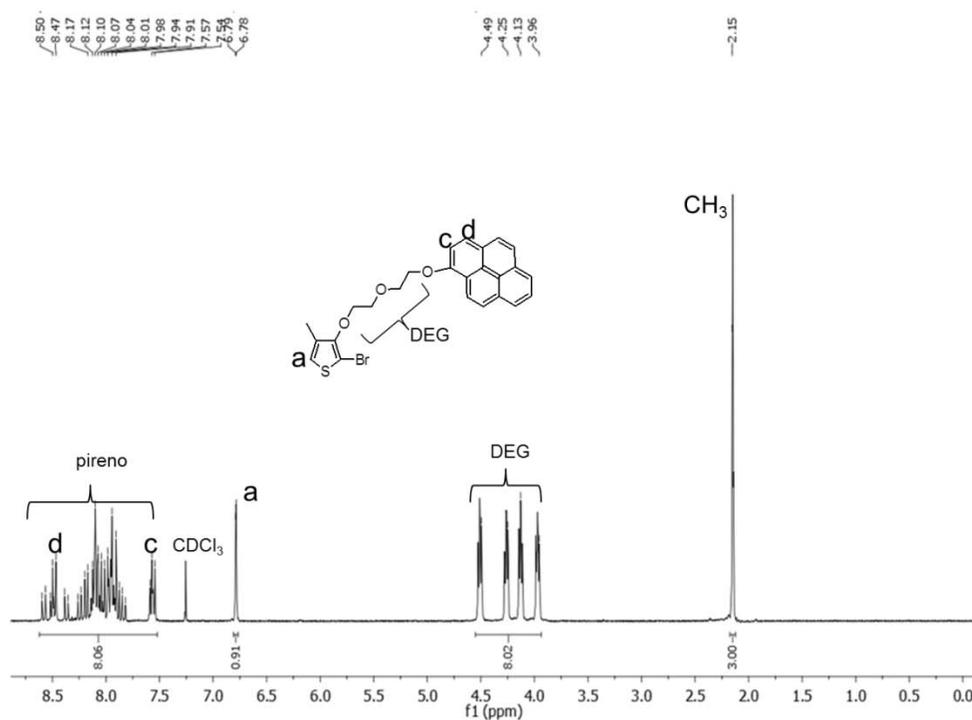


Figura 32. Espectro ^1H NMR del monómero M2 bromado en CDCl_3 .

Desarrollo experimental primera etapa

2-bromo-4-metil-3-(3-(1-pirenil)tetraetoxi)tiofeno (9) Se sintetizó a partir del monómero **M4** usando el mismo procedimiento que para el compuesto anterior. A una disolución de N-bromosuccinimida NBS (0.31 g, 1.7 mmol) en 5 mL de CHCl₃, se agregó 3-metil-4-(4-(1-pirenil)tetraetoxi)tiofeno (**M4**) (0.861 g, 1.7 mmol) y HClO₄ al 70%, (1% mol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1.5 horas. Después de ese tiempo, se agregó NaCO₃ en cantidad analítica (20 mg). El sólido formado se filtró al vacío y el disolvente colectado se concentró, obteniéndose el compuesto **9** como cristales amarillo verdosos (0.69g) con un rendimiento del 70%.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm) (Figura 33): 8.49 (d, 1H, Hd, *J*=12), 8.10-7.90 (m, 7H, Py), 7.56 (d, 1H, Hc, *J*=8), 6.76 (m, 1H, Ha), 4.49 (t, 2H, Py-O-CH₂, *J*= 4 Hz), 4.13 (t, 2H, Tiof-O-CH₂, *J*= 4.2 Hz), 4.07 (t, 2H, Py-O-CH₂-CH₂, *J*= 4.8 Hz), 3.83 (t, 2H, Tiof-O-CH₂-CH₂, *J*= 4 Hz), 3.74 (m, 8H, el resto de los O-CH₂), 2.10 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm): 155.8 (C¹, Tiof), 152.91 (C², Py); 131.55, 131.61, 129.16, 127.27, 126.32, 126.07, 125.64, 125.52, 125.47, 125.13, 124.87, 124.25, 124.14, 121.32, 120.49, 119.93 (C_{Py-tiof}); 109.33(C⁴-Br), 96.48 (C³, Py); 71.06, 70.68, 70.67, 70.66, 69.89, 69.66, 69.54, 68.34 (C_{O-CH2}), 12.72 (CH₃-Tiof).

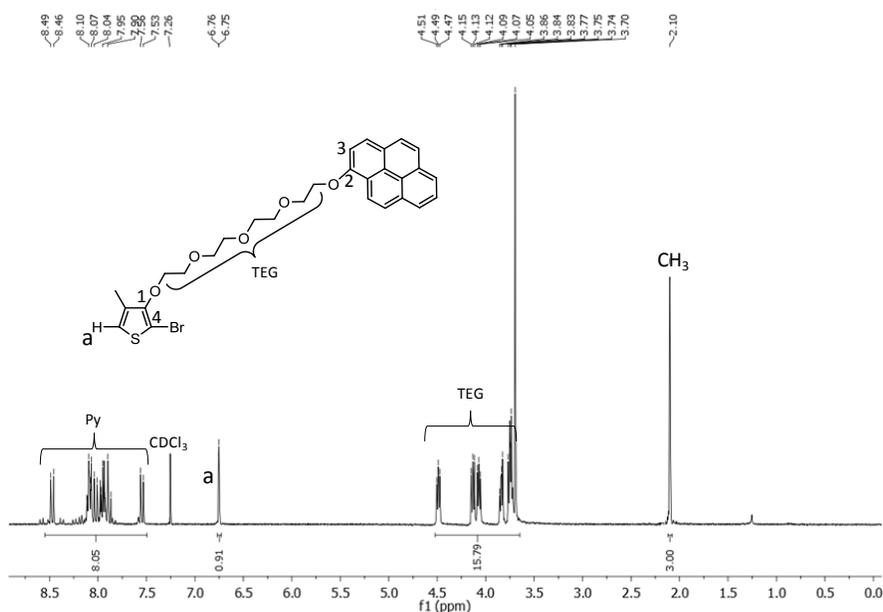


Figura 33. Espectro ^1H NMR del monómero M4 bromado en CDCl_3 .

5.2.2 SÍNTESIS DE DIOXABOROLANOS

2,5-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)tiofeno (10). Primero se sintetizó el 2,5-dibromotiofeno, usando el mismo procedimiento que para el compuesto anterior. A una disolución de N-bromosuccinimida NBS (8.88 g, 49 mmol) en 100 mL de hexano, se agregó tiofeno (2 g, 23 mmol) y HClO_4 al 70%, (1% mol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30min. Después de ese tiempo, se agregó NaCO_3 en cantidad analítica (20 mg). El sólido formado se filtró al vacío y el disolvente colectado se concentró, obteniéndose el 2,5-dibromotiofeno como un líquido amarillo verdoso (5.03 g) con un rendimiento del 87.5%. El dioxaborolano correspondiente (**10**) fue obtenido usando un procedimiento reportado por Wu.⁵⁸

Desarrollo experimental primera etapa

5,5'-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-2,2'-bitiofeno (11) Primero se sintetizó el 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofeno, usando el mismo procedimiento que para el compuesto anterior. A una disolución de N-bromosuccinimida NBS (2.82 g, 15.86 mmol) en 50 mL de hexano, se agregó 2,2-bitiofeno (7.55 g, 1.25 mmol) y HClO₄ al 70%, (1% mol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Después de ese tiempo, se agregó NaCO₃ en cantidad analítica (20 mg). El sólido formado se filtró al vacío y el disolvente colectado se concentró obteniéndose el 5,5'-dibromo-2,2'-bitiofeno como un sólido café (2.21 g) con un rendimiento del 90.5%. El oxoborolano correspondiente **(11)** fue obtenido usando el procedimiento reportado por Wu.⁵⁸

5.2.3 SÍNTESIS DE OLIGOTIOFENOS (TERTIOFENOS Y CUATERTIOFENOS) CON EL PAR PIRENO-PIRENO.

Síntesis de tertiofeno TT2. Este trímero se obtuvo utilizando un procedimiento como el descrito por Anant,⁵⁹ *2,5-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)tiofeno (10)* (0.336 mg, 1mmol), *2-bromo-4-metil-3-(3-(1-pirenil)dietoxi)tiofeno (8)* (0.595 g, 2.1 mmol), bromuro de tetrametilamonio (cantidad analítica) y Na₂CO₃ (2 M, 2mL) se disolvieron en 30 mL de THF anhidro. La disolución se purga con nitrógeno y entonces dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (57 mg, 0.05 mmol) se adiciona a la mezcla de reacción y se calentó a 80°C con agitación constante. Después de ese tiempo, la mezcla de reacción se enfrió y se extrajo con diclorometano (3 X 50mL), se lavó y

Desarrollo experimental primera etapa

se secó con Mg_2SO_4 . El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en silica gel, usando mezcla de disolventes cloroformo:hexano (80:20) como eluyente para obtener el trímero (**TT2**) (620 mg) con un rendimiento del 54%.

1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm) (Figura 34): 8.52 (d, 2H, Py, $J=12.4$), 8.12-7.95 (m, 14H, Py), 7.55 (d, 2H, Py, $J=8.2$), 6.85 (d, 2H, Ha, $J= 4.6$ Hz), 6.79 (m, 2H, Hb), 4.47 (t, 4H, Py-O- $\underline{CH_2}$, $J= 4.2$ Hz), 4.25 (t, 4H, Tiof-O- $\underline{CH_2}$, $J= 4.8$ Hz), 4.10 (t, 4H, Py-O- $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_2}$, $J= 4.2$ Hz), 4.0 (t, 4H, Tiof-O- $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_2}$, $J= 4.0$ Hz), 2.16 (s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz, ppm): 153.63 (C1, Tiof), 153.41 (C2, Py); 132.30, 132.17, 131.69, 131.65, 130.32, 130.26, 130.19, 128.91, 128.72, 127.60, 126.18, 126.10, 125.18, 123.66, 123.04, 121.73, 120.13, 118.95. (CPy-tiof); 110.07 (C4, Tiof), 96.73 (C3, Py), 72.73, 70.79, 70.18, 68.92 (Carbonos O- $\underline{CH_2}$), 13.78 (CH_3 -Tiof).

EM Calculado para ($C_{54}H_{44}O_6S_3$) $[M]^+$ $m/z = 885.12$, EM experimental MALDI-TOF $[M]^+$ $m/z = 885.08$

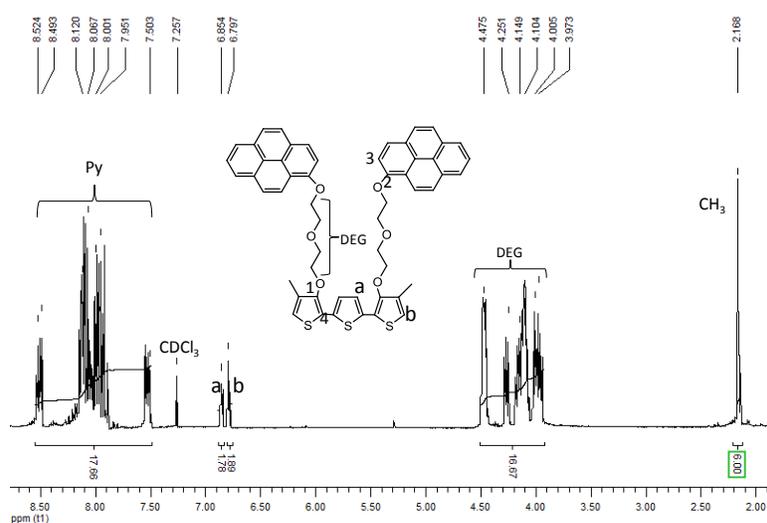


Figura 34. Espectro 1H NMR del tertiofeno (TT2) en $CDCl_3$.

Desarrollo experimental primera etapa

Síntesis de tertiofeno TT4. Este trímero se obtuvo utilizando el mismo procedimiento que para del compuesto anterior, *2,5-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)tiofeno (10)* (0.13 g, 0.4 mmol), *2-bromo-4-metil-3-(3-(1-pirenil)tetraetoxi)tiofeno (9)* (0.466 g, 0.8 mmol), bromuro de tetrametilamonio (cantidad analítica) y Na₂CO₃ (2 M, 1.5mL) se disolvieron en 30 mL de THF anhidro, la disolución se purgó con nitrógeno; después dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (20 mg, 0.002 mmol) se adicionó a la mezcla de reacción y se calentó a 80°C con agitación constante. Después de ese tiempo, se enfrió la mezcla de reacción y se extrajo con diclorometano (3 X 50mL); se lavó y se secó con Mg₂SO₄. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en silica gel, usando mezcla de disolventes cloroformo:hexano (80:20) como eluyente para obtener el trímero (**TT4**) (519 mg) con un rendimiento de 58%.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm) (Figura 35): 8.50 (d, 2H, Py, *J*=12.4), 8.098-7.905 (m, 14H, Py), 7.56 (d, 2H, Py, *J*=11.2), 6.78 (d, 2H, Ha, *J*= 4.3 Hz), 6.67 (m, 2H, Hb), 4.47 (t, 4H, Py-O-CH₂, *J*= 6.4 Hz), 4.06 (t, 4H, Tiof-O-CH₂, *J*= 5.6 Hz), 3.86-3.70 (m, 24H, todos los O-CH₂), 2.08 (s, 6H, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm): 155.95 (C1, Tiof), 152.95 (C2, Py); 131.79, 131.75, 129.24, 127.32, 126.48, 126.21, 125.84, 125.67, 125.55, 125.20, 125.09, 124.44, 124.30, 121.43, 120.09, 119.99 (CPy-tiof); 109.62(C4, Tiof), 96.59 (C3, Py); 71.17, 70.97, 70.88, 70.84, 70.33, 70.09, 69.77, 69.66 (C O-CH₂), 12.84 (CH₃-Tiof).

Desarrollo experimental primera etapa

EM Calculado para (C₆₂H₆₀O₁₀S₃) [M]⁺ m/z = 1061.33, EM experimental MALDI-TOF [M]⁺ m/z = 1059.59

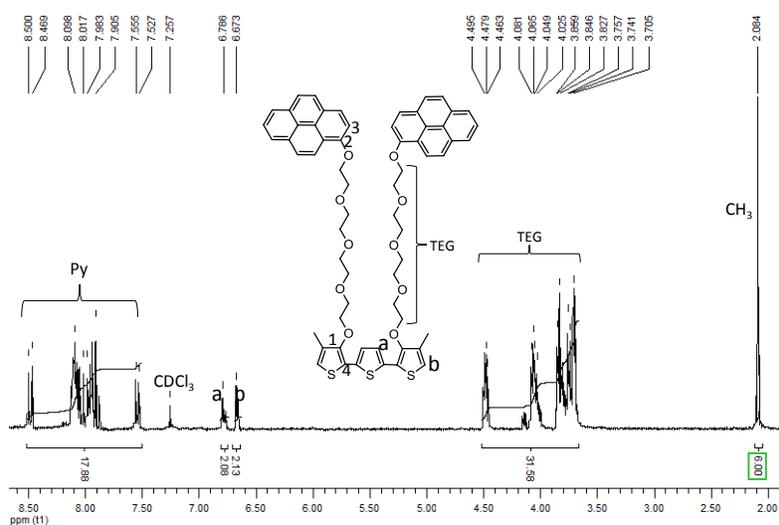


Figura 35. Espectro ¹H NMR del tertiofeno (TT4) en CDCl₃.

Síntesis de cuatertiofeno QT2. Este tetrámero se obtuvo utilizando el mismo procedimiento que del compuesto anterior, *5,5'-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-2,2'-bitiofeno (11)* (0.5 g, 1.2 mmol), *2-bromo-4-metil-3-(3-(1-pirenil)dietoxi)tiofeno (8)* (0.69 g, 2.4 mmol), bromuro de tetrametilamonio (cantidad analítica) y Na₂CO₃ (2M, 3mL) se disolvieron en 30 mL de THF anhidro, la disolución se purgó con nitrógeno; después se adicionó dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (69 mg, 0.06 mmol) a la mezcla de reacción y se calentó a 80°C con agitación constante. Después de ese tiempo, se enfrió la mezcla de reacción y se extrajo con diclorometano (3 X 50ml), se lavó y se secó con Mg₂SO₄. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en sílica

Desarrollo experimental primera etapa

gel usando mezcla de disolventes cloroformo:hexano (80:20) como eluyente para obtener el tetrámero (**QT2**) (718 mg) con un rendimiento del 61 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) (Figura 36): 8.51 (d, 2H, Py, $J=12.4$), 8.11-7.91 (m, 14H, Py), 7.58 (d, 2H, Py, $J=12.4$), 6.84 (d, 2H, Ha, $J= 4.0$ Hz), 6.79 (d, 2H, Hb, $J= 4.1$ Hz), 6.48 (m, 2H, Hc), 4.49 (t, 4H, Py-O- CH_2 , $J= 4.2$ Hz), 4.26 (t, 4H, Tiof-O- CH_2 , $J= 4.8$ Hz), 4.11 (t, 4H, Py-O- CH_2 - CH_2 , $J= 4.2$ Hz), 3.96 (t, 4H, Tiof-O- CH_2 - CH_2 , $J= 4.0$ Hz), 2.16 (s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): 153.62 (C1, Tiof), 153.42 (C2, Py); 132.17, 131.27, 131.17, 130.32, 130.27, 130.14, 128.91, 127.61, 126.39, 126.19, 126,10, 125.45, 124,92, 124.89, 124.82, 123.67, 123.04, 121.70, 119.88 (CPy-tiof); 110.07 (C4, Tiof), 96.72 (C3, Py), 72.72, 70.79, 70.18, 68.93, 68.80 (Carbonos O- CH_2), 13.77 (CH_3 -Tiof).

EM Calculado para ($\text{C}_{58}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{S}_4$) $[\text{M}]^+$ $m/z = 967.24$, EM experimental MALDI-TOF $[\text{M}]^+$ $m/z = 967.26$

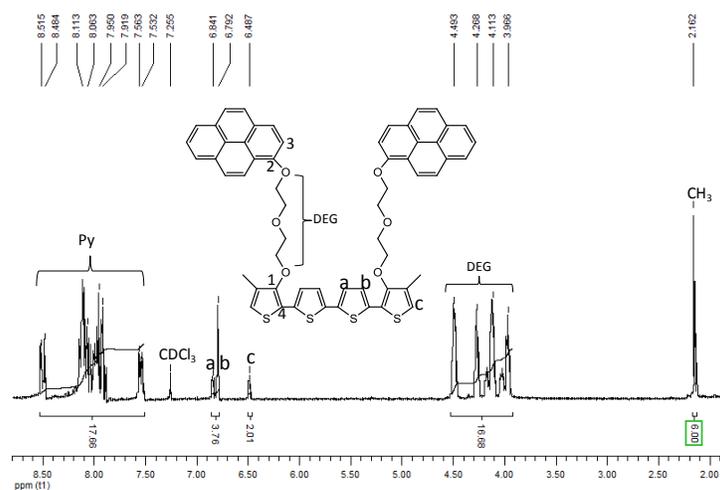


Figura 36. Espectro ^1H NMR del cuatertiofeno (QT2) en CDCl_3 .

Desarrollo experimental primera etapa

Síntesis de cuatertiofeno QT4. Este tetrámero se obtuvo utilizando el mismo procedimiento que para el compuesto anterior. *5,5'-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-2,2'-bitiofeno (11)* (0.171g, 0.4 mmol), *2-Bromo-4-metil-3-(3-(1-pirenil)tetraetoxi)tiofeno (9)* (0.471 g, 0.8 mmol), bromuro de tetrametilamonio (cantidad analítica) y Na₂CO₃ (2M, 3mL) se disolvieron en 30 mL de THF anhidro, la disolución se purgó con nitrógeno; entonces dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (23 mg, 0.02 mmol) se adicionó a la mezcla de reacción y se calentó a 80°C con agitación constante. Después de ese tiempo, la mezcla de reacción se enfrió y se extrajo con diclorometano (3 X 50mL), se lavó y se secó con Mg₂SO₄. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en silica gel usando mezcla de disolventes cloroformo:hexano (80:20) como eluyente para obtener el tetrámero (**QT4**) (620 mg) con un rendimiento del 54%

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm) (Figura 37): 8.51 (d, 2H, Py, *J*=12.4), 8.10-7.90 (m, 14H, Py), 7.56 (d, 2H, Py, *J*=12), 6.78 (d, 2H, Ha, *J*= 4.1 Hz), 6.73 (d, 2H, Hb, *J*= 4.0 Hz), 6.39 (m, 2H, Hc), 4.48 (t, 2H, Py-O-CH₂, *J*= 4.2 Hz), 4.07 (t, 2H, Tiof-O-CH₂, *J*= 4.0 Hz), 3.82-3.70 (m, 12H, el resto de los O-CH₂), 2.07 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm): 155.95 (C1, Tiof), 153.48 (C2, Py); 131.79, 131.75, 129.25, 127.33, 126.48, 126.22, 125.90, 125.56, 125.20, 124.99, 124.56, 124.40, 124.30, 121.44, 120.66, 120.00, 119.77, 109.60, (Carbonos Py-tiof); 109.60(C4, Tiof), 96.60 (C3, Py); 72.57, 71.16, 70.97, 70.84, 70.33, 70.88, 69.66, 68.81 (Carbonos O-CH₂), 12.86 (CH₃-Tiof).

Desarrollo experimental primera etapa

EM Calculado para $(C_{66}H_{62}O_{10}S_4)$ $[M]^+$ $m/z = 1143.45$, EM experimental MALDI-TOF $[M]^+$ $m/z = 1142.85$.

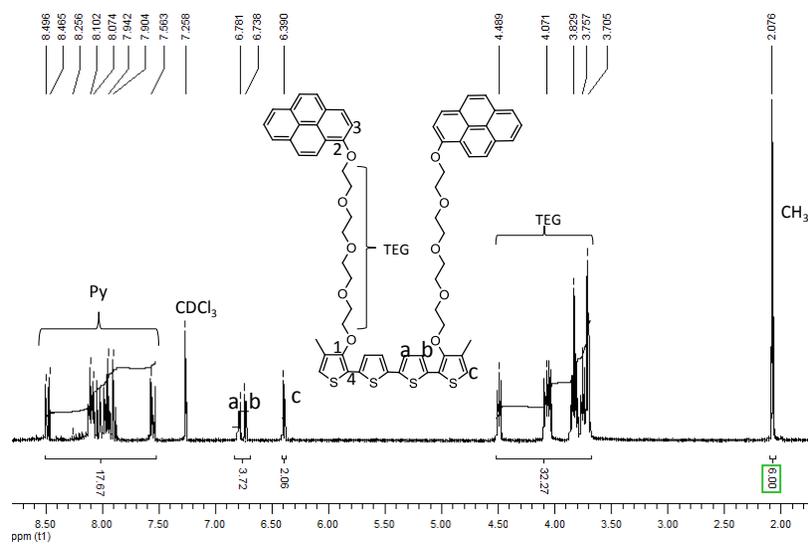


Figura 37. Espectro 1H NMR del cuatertiofeno (QT4) en $CDCl_3$.

6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 PRIMERA ETAPA: SISTEMAS PIRENO-PIRENO, TERTIOFENOS (TT2, TT4) Y CUATERTIOFENOS (QT2, QT4)

Se sintetizaron y caracterizaron dos nuevos monómeros con una unidad de pireno cada uno, a partir de los cuales se obtuvo una nueva serie de oligotiofenos. La síntesis de los monómeros (**M2**, **M4**) y oligómeros (**TT2**, **TT4**, **QT2**, **QT4**) se observa en la Figura 27. Los nuevos monómeros fueron sintetizados a partir del 3-bromo-4-metiltiofeno, el cual se hizo reaccionar con los respectivos alcóxidos del di(etilénglicol) y del tetra(etilénglicol) (preparados *in situ*), usando CuI como catalizador y NMP como disolvente bajo atmósfera inerte para dar los correspondientes 3-alcoxitiofenos (**1**, **2**) (Figura 27). Estos alcoxitiofenos se hicieron reaccionar con I₂ en presencia de trifenilfosfina e imidazol, empleando CH₂Cl₂ como disolvente para obtener los intermediarios yodados (**3**, **4**). Cada compuesto yodado respectivo se hizo reaccionar con 1-hidroxipireno (**5**), usando K₂CO₃ como base, 18-corona-6 como catalizador y DMF como disolvente para dar los monómeros con pireno (**M2**, **M4**). Dichos monómeros se bromaron en posición 2 del anillo de tiofeno con NBS en medio ácido (HClO₄) para obtener los intermediarios (**8**, **9**).

Por otro lado, se llevó a cabo la síntesis de los oxoborolanos 2,5-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolán-2-il)tiofeno (**10**), 5,5'-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolán-2-il)-2,2'-bitiofeno (**11**). Primeramente, se bromo el tiofeno (en las posiciones 2 y 5) y el 2,2'-bitiofeno (en las posiciones 5 y 5') usando NBS

como fuente de bromo. Los compuestos bromados obtenidos se hicieron reaccionar con n-butillitio y 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano en THF como disolvente a -78°C .

Finalmente, para obtener los oligómeros correspondientes (**TT2**, **TT4**, **QT2**, **QT4**,) se llevaron a cabo acoplamientos C-C mediante reacciones de Suzuki entre los respectivos monómeros bromados en posición 2 del anillo de tiofeno y los oxoborolanos correspondientes, usando Na_2CO_3 , $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ y bromuro de tetrametilamonio.

6.1.1 CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS (**M2**, **M4**) Y OLIGÓMEROS (**TT2**, **TT4**, **QT2**, **QT4**)

La estructura de los monómeros fue corroborada por espectroscopía RMN en todos los casos. En el espectro RMN ^1H del monómero **M2** (Figura 30) se aprecian las señales características de los hidrógenos del pireno, se observa una señal doble a 8.50ppm con $J=12$, una señal múltiple entre 8.10-7.91 ppm y otra señal doble a 7.56 con $J=8$. También se observa una señal múltiple a 6.86 ppm correspondiente al hidrógeno Ha del anillo de tiofeno; para los protones Hb del anillo de tiofeno se observa una señal doble a 6.19 ppm con $J= 4$ Hz. Además, se observa una señal triple a 4.43 ppm perteneciente a los hidrógenos [Py-O-CH₂] con $J= 4.8$ Hz, seguido de una señal triple a 4.15 ppm, correspondiente a los hidrógenos [fiofeno-O-CH₂] con $J= 4.5$ Hz. Otra señal triple a 4.07 ppm referente a los hidrógenos [Py-O-CH₂-CH₂] con $J= 4.8$ Hz, seguida de una señal triple

Resultados y discusión primera etapa

adicional a 3.98 ppm, que corresponde a los hidrógenos [tiofeno-O-CH₂-CH₂] con $J = 4.6$ Hz. Finalmente, se aprecia una simple a 2.13 ppm asignado a los hidrógenos presentes en el grupo CH₃.

En el espectro RMN ¹H del monómero **M4** (Figura 31) se aprecian las señales características de los hidrógenos del pireno, una señal doble a 8.50 ppm con $J = 12$, una señal múltiple entre 8.10-7.90 ppm y otra señal doble a 7.55 con $J = 8$. Se observa otra señal múltiple a 6.81 ppm correspondiente al hidrógeno Ha del anillo de tiofeno. Para los protones Hb del anillo de tiofeno se aprecia una señal doble a 6.10 ppm con $J = 4$ Hz, se observa una señal triple a 4.48 ppm atribuido a los hidrógenos [Py-O-CH₂] con $J = 4.8$ Hz. Se percibe también una señal triple a 4.03 ppm, perteneciente a los hidrógenos [tiofeno-O-CH₂] con $J = 4.8$ Hz. Además, se aprecia una señal múltiple entre 3.85-3.70 ppm correspondiente al resto de los hidrógenos O-CH₂. Finalmente, se observa una señal simple a 2.11 ppm, asignado a los hidrógenos CH₃.

La estructura de los oligómeros fue corroborada por espectrometría de masas MALDI-TOF usando ditranol como matriz. Se puede observar que el peso molecular calculado para cada oligómero corresponde al ión molecular en cada caso (Figuras 38, 39, 40 y 41).

Resultados y discusión primera etapa

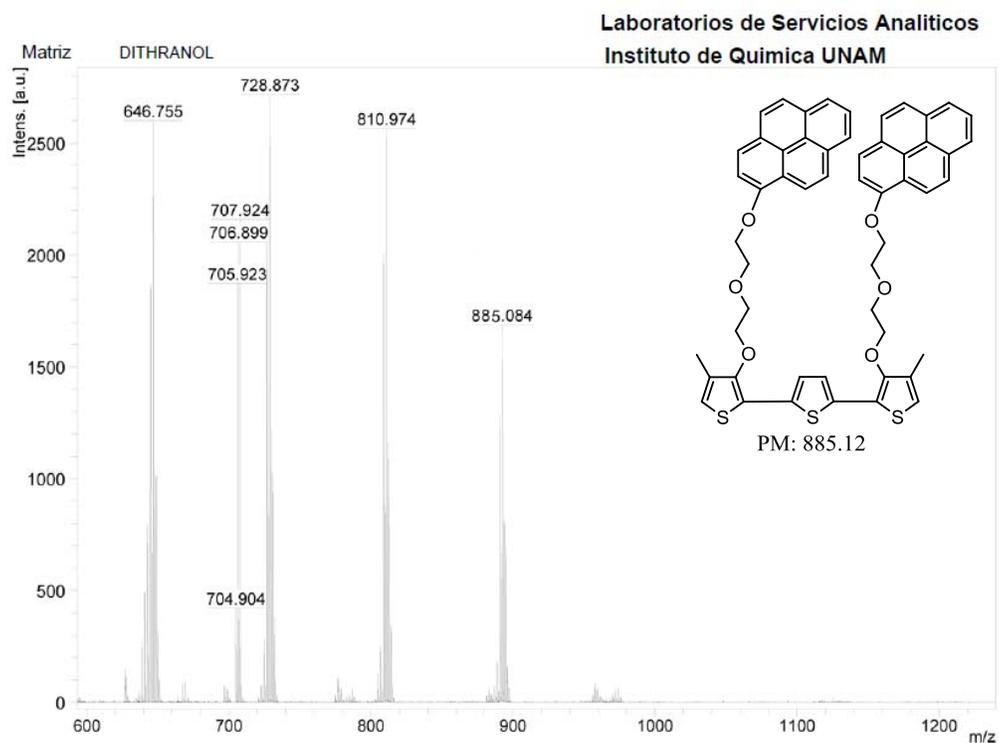


Figura 38. Espectro de masas MALDI-TOF TT2.

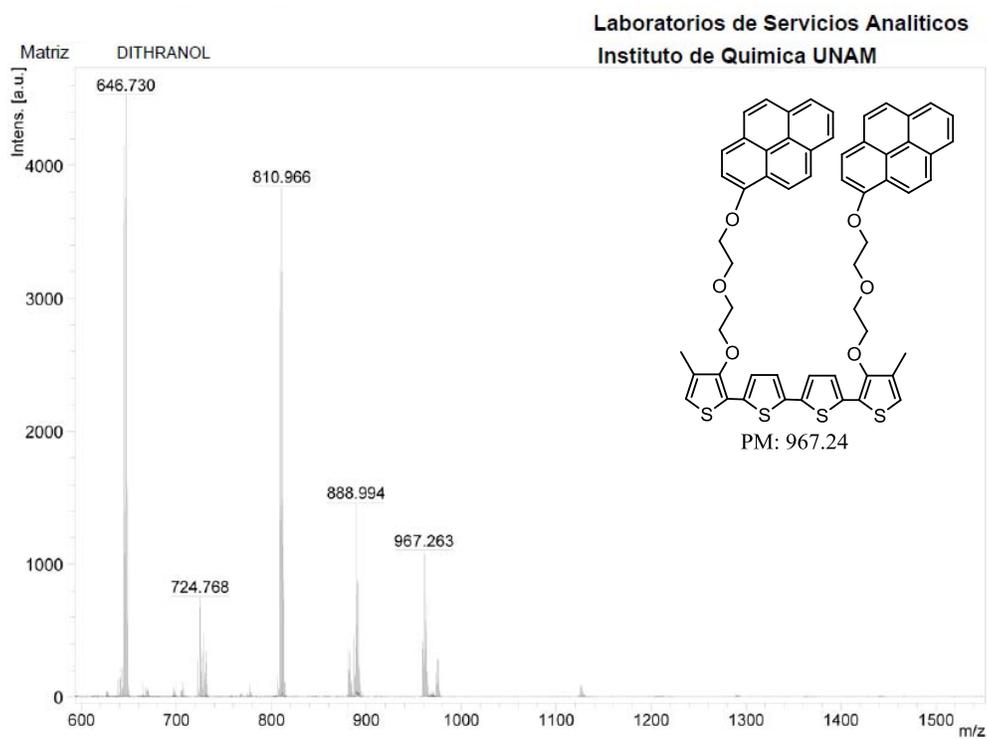


Figura 39. Espectro de masas MALDI-TOF QT2.

Resultados y discusión primera etapa

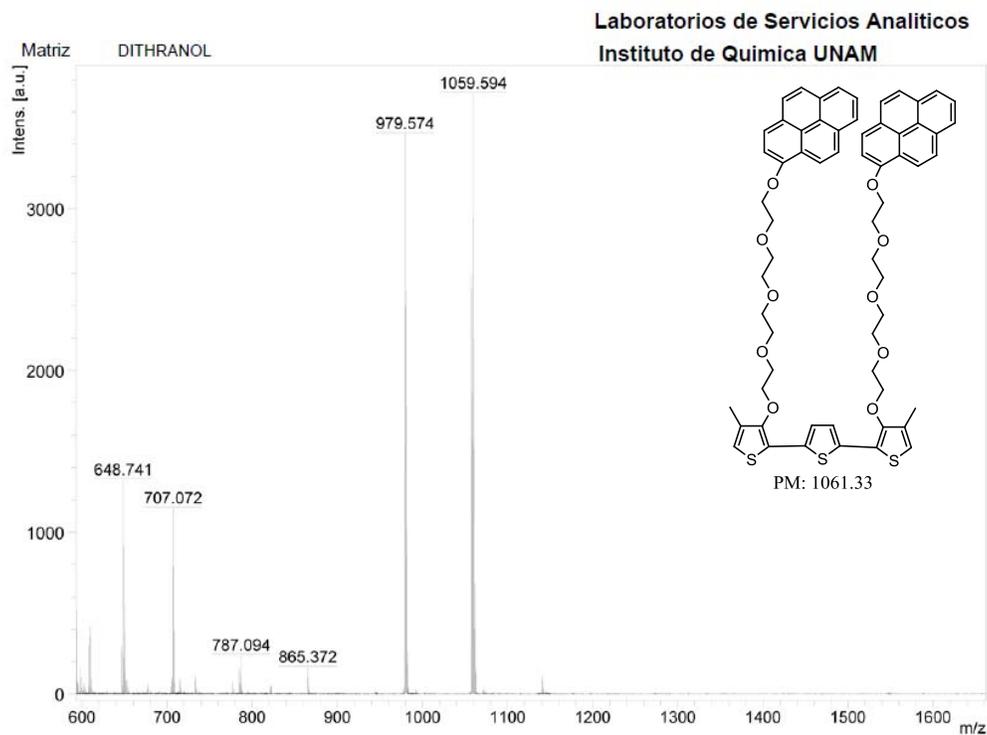


Figura 40. Espectro de masas MALDI-TOF TT4.

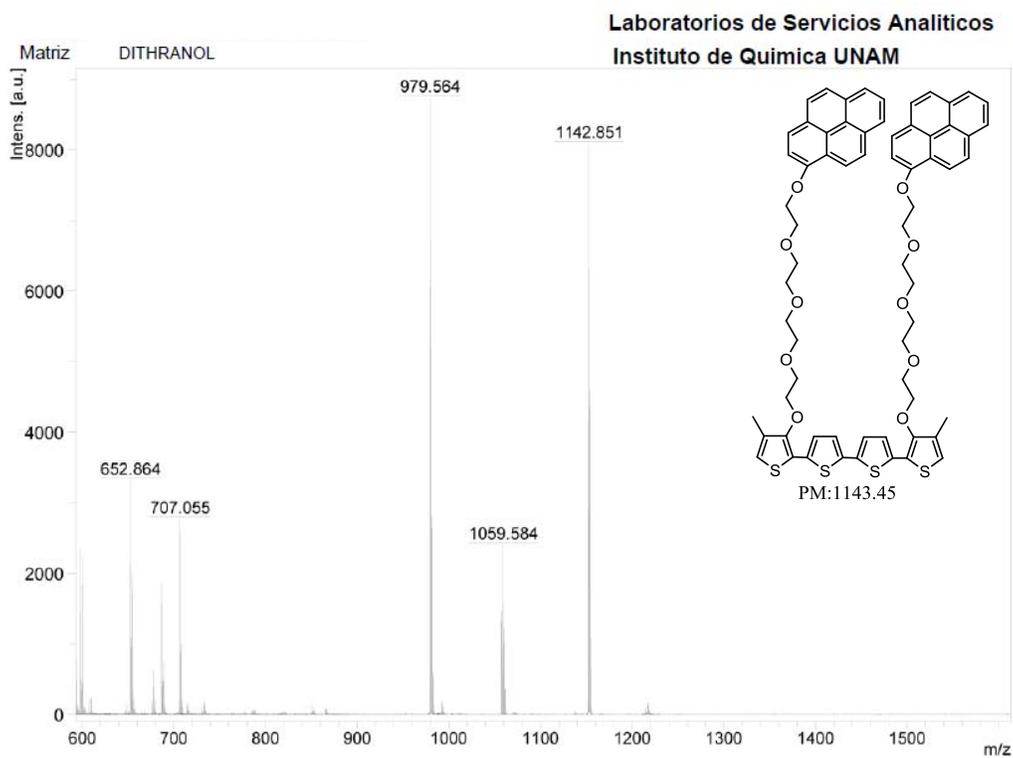


Figura 41. Espectro de masas MALDI-TOF QT4.

6.1.2 PROPIEDADES ÓPTICAS DE MONÓMEROS (M2, M4) Y OLIGÓMEROS (TT2, TT4, QT2, QT4)

Las propiedades ópticas de los monómeros y oligómeros se estudiaron mediante espectroscopías de absorción y fluorescencia en estado estacionario en el intervalo del UV-vis; los resultados se resumen en la **Tabla 1**. Los espectros de absorción de los compuestos que tienen espaciadores de dietilenglicol (M2, TT2, QT2) y tetraetilenglicol (M4, TT4, QT4) se observan en las Figuras 42 y 43 respectivamente. En los espectros se puede apreciar una banda bien definida a $\lambda = 280$ nm debida a la transición $S_0 \rightarrow S_3$ del pireno, se observa también una banda de absorción amplia a $\lambda_{\text{max}} = 350$ nm, correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ del pireno; esta banda se traslapa considerablemente con la transición $S_0 \rightarrow S_1$ y banda ($n-\pi^*$) del esqueleto de oligotiofeno que aparece a $\lambda = 385$ nm. Valores de absorción similares han sido reportados para series de oligotiofenos con sustituyentes alquílicos y alcoxi.³²

Los monómeros de tiofeno usualmente presentan una banda de absorción a 280 nm, en nuestro caso ésta se sobrepone con la banda correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_3$ del pireno.⁶⁰ Una banda muy amplia a $\lambda = 350$ nm revela la presencia de interacciones intramoleculares pireno-tiofeno en todos los compuestos inclusive en los espectros de los monómeros (**M2**, **M4**), aunque en estos sólo existe una unidad tanto de tiofeno como de pireno. En los oligómeros (**TT2**, **TT4**, **QT2** y **QT4**) se llevan a cabo interacciones intramoleculares pireno-pireno, las cuales se confirman por la formación de excímeros como se

Resultados y discusión primera etapa

observa en los espectros de fluorescencia de dichos compuestos (Figuras 45 y 46).

Tabla 1. Propiedades ópticas de monómeros **M2**, **M4** y oligómeros **TT2**, **TT4**, **QT2**, **QT4**

Compuesto	ε ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$) a $\lambda = 345$ nm	Absorción λ (nm)	Emisión λ (nm)	I_E/I_M
M2	28,669	345 ^a	385-450 ^b	-----
TT2	29,829	350 ^a	425 ^b , 570 ^c	4.14
QT2	40,164	345 ^a	425 ^b , 570 ^c	4.68
M4	21,143	345 ^a	385-450 ^b	-----
TT4	44,924	345 ^a	425 ^b , 570 ^c	4.97
QT4	45,886	345 ^a	425 ^b , 576 ^c	7.64

^a banda de absorción del pireno

la banda del tiofeno se encuentra traslapada con la banda del pireno

^b emisión de monómero

^c emisión de excímero

I_E intensidad de la banda de emisión del excímero

I_M intensidad de la banda de emisión del monómero

Resultados y discusión primera etapa

El corte de barrido de los espectros de absorción fue a 395 nm para todos los compuestos; por otro lado el corte de barrido de emisión fue a 500 nm para los monómeros M2, M4 y a 570 nm para los oligotiofenos.

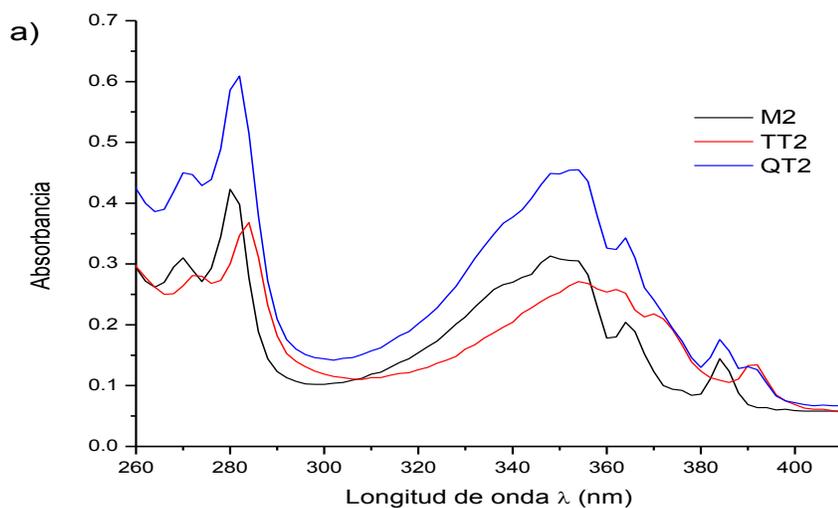


Figura 42. Espectros de absorción de M2, TT2, QT2 en CHCl_3 grado espectrofotométrico, concentración 1×10^{-5} M).

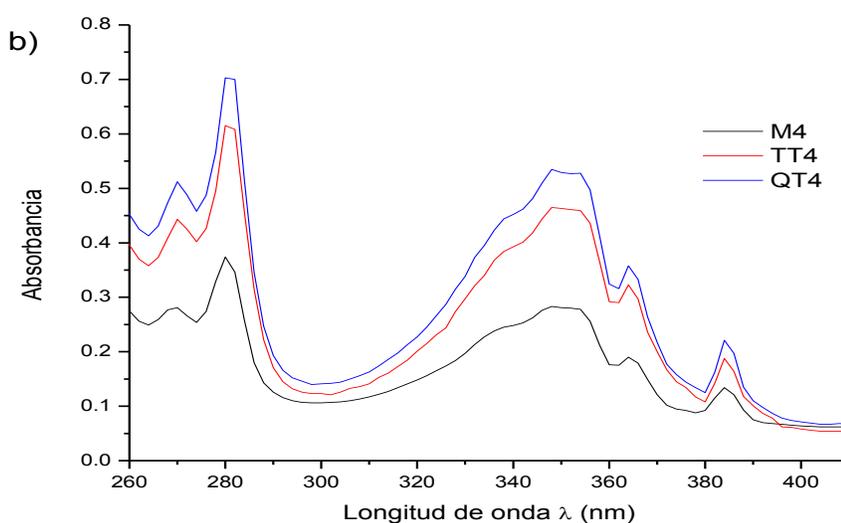


Figura 43. Espectros de absorción de M4, TT4, QT4 en CHCl_3 grado espectrofotométrico, concentración 1×10^{-5} M).

Los espectros de fluorescencia de los monómeros **M2** y **M4** se observan en la Figura 44. Como se puede apreciar, en ambos espectros se observan bien estructuradas las bandas de emisión a $\lambda_M = 385\text{-}450\text{ nm}$, debido a la “emisión de monómero”, dichas bandas de emisión son debidas a la transición $S_1 \rightarrow S_0$ del pireno en el estado no asociado.⁶¹ Como se esperaba, en los espectros de emisión de los monómeros no se observa emisión de excímero, debido a que no existe interacción alguna entre unidades de pireno en estos compuestos, por lo tanto la emisión que se percibe corresponde únicamente al pireno “monómero” en cada caso.

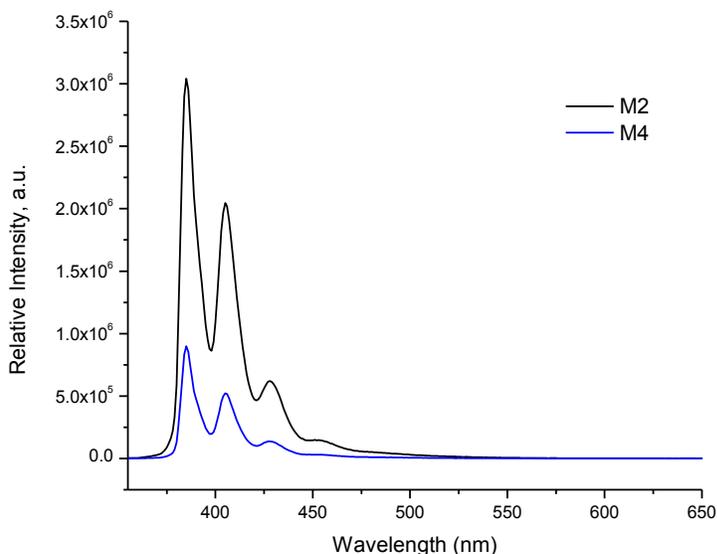


Figura 44. Espectros de emisión de los monómeros **M2**, **M4** en CHCl_3 .

Resultados y discusión primera etapa

Los espectros de emisión de los oligómeros **TT2**, **TT4**, **QT2** y **QT4** se muestran en las Figuras 45 y 46; en éstos se observan unas bandas discretas de “emisión de monómero” a $\lambda_M = 379-450$ nm debidas a la transición $S_1 \rightarrow S_0$ de las moléculas de pireno en estado no asociado. Además, se puede percibir una banda ancha pero de baja intensidad a $\lambda_M = 470$ nm, que se atribuye a la emisión del esqueleto de oligotiofeno. Cabe mencionar que valores similares de longitud de onda de fluorescencia han sido reportados para series de oligotiofenos con sustituyentes alquílicos y alcoxi.³² Finalmente una banda muy amplia e intensa se observa a $\lambda_E = 570$ nm, la cual corresponde a la emisión de excímero, es decir, se debe a la presencia de interacciones intramoleculares pireno-pireno. En estos oligómeros las unidades de pireno interaccionan de forma no paralela provocando un desplazamiento batocrómico (hacia el rojo) de la banda de emisión. Un comportamiento similar fue observado en los polímeros que contenían pireno [*cis*-poli(1-etinil-pireno)], el cual muestra emisión de excímero a $\lambda_E = 550$ nm.³² Aunque en la estructura de nuestros oligómeros tenemos segmentos flexibles, también existe una parte rígida (esqueleto de oligotiofeno), la cual puede no favorecer que las dos unidades de pireno en los oligómeros se encuentren de modo cara a cara.

Se calcularon las razones de intensidad I_E/I_M para los cuatro oligómeros, donde I_E es la intensidad de la banda de emisión de excímero e I_M es la intensidad de la banda de emisión de monómero; los resultados se resumen en la **Tabla 1**. Como podemos observar, **TT2** y **TT4** muestran valores I_E/I_M de 4.14 y 4.97, respectivamente; estos valores nos indican que entre más larga es la cadena de oligo(etilenglicol) más intensa es la banda de emisión del excímero. Si

Resultados y discusión primera etapa

comparamos **QT2** ($I_E/I_M = 4.68$) con **QT4** ($I_E/I_M = 7.64$) podemos observar un comportamiento similar.

Como podemos apreciar, entre más larga es la cadena del espaciador flexible se disminuyen las restricciones geométricas, permitiendo así que las unidades de pireno se encuentren e interaccionen para formar excímeros. Sin embargo, si comparamos **TT2** ($I_E/I_M = 4.14$) con **QT2** ($I_E/I_M = 4.68$) podemos ver que entre más largo es el esqueleto de oligotiofeno es más fácil que las unidades de pireno se encuentren por difusión y formen excímeros. Se observa la misma tendencia para los oligómeros **TT4** ($I_E/I_M = 4.97$) y **QT4** ($I_E/I_M = 7.64$), pero en este caso hay una diferencia considerable siendo mayor la intensidad de formación de excímeros en el tetrámero que en el trímero. El efecto de la longitud, tanto del espaciador como del esqueleto del oligotiofeno, influye considerablemente en las interacciones intramoleculares pireno-pireno de cada compuesto.

En todos estos oligómeros existe una tendencia de las unidades de pireno para interactuar desde el estado fundamental a través de interacciones π - π , lo que se puede detectar en los espectros de absorción. Por otro lado, el esqueleto de oligotiofeno presenta una conformación ligeramente torcida ($\lambda = 385$ nm).³²

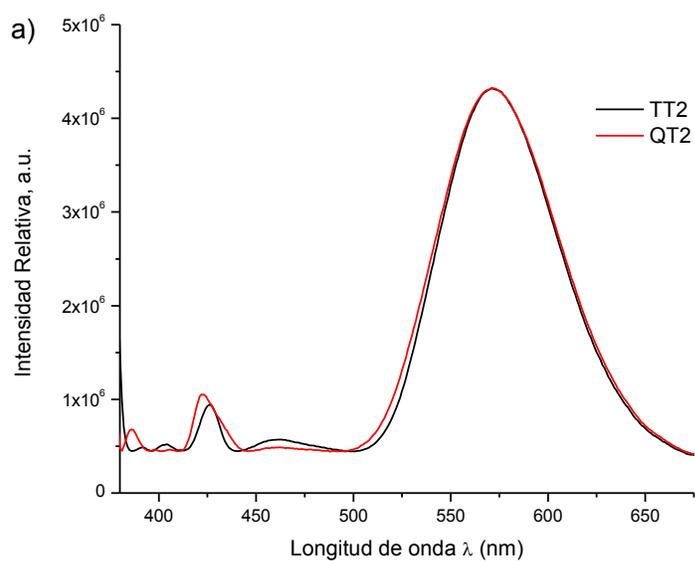


Figura 45. Espectros de emisión de los oligómeros TT2, QT2 en CHCl_3 .

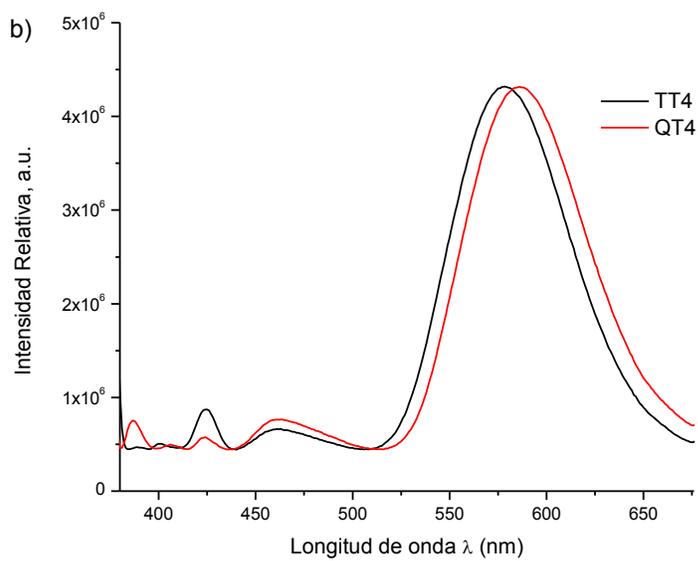


Figura 46. Espectros de emisión de los oligómeros TT4, QT4 en CHCl_3 .

Resultados y discusión primera etapa

Los rendimientos cuánticos de los monómeros y oligómeros fueron calculados mediante el método estándar utilizando como referencia pireno $\Phi=0.32$ en ciclohexano. Los rendimientos cuánticos fueron calculados usando la ecuación descrita por Fery Forgues y Lavabre,⁶² los resultados se muestran en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Rendimientos cuánticos relativos de monómeros M2, M4 y oligómeros TT2, TT4, QT2, QT4

	Pireno	M2	TT2	QT2	M4	TT4	QT4
$\Phi_{(F)}$	0.32	0.49	0.68	0.74	0.35	0.69	0.68

Como se puede ver en la Tabla 2 se observa un incremento del rendimiento cuántico de fluorescencia de los oligómeros respecto a los monómeros lo cual es consistente debido al incremento de unidades de pireno

El procedimiento realizado para llevar a cabo la segunda etapa del proyecto se describe a continuación:

5.3 SEGUNDA ETAPA: SÍNTESIS DE OLIGOTIOFENOS QUE CONTIENEN UNIDADES DE *PIRENO-PORFIRINA* UNIDAS AL ESQUELETO DEL OLIGOTIOFENO MEDIANTE CADENAS FLEXIBLES DE OLIIETILÉNGLICOL.

El esquema de síntesis de los oligotiofenos que contienen el par donador-aceptor pireno-porfirina (tertiofenos **TT2Py-Pf**, **TT4 Py-Pf** y cuatertiofenos **QT2Py-Pf**, **QT4Py-Pf**) donde **TT** significa tertiofeno, **QT** cuatertiofeno, **Py** pireno, **Pf** porfirina, (2 y 4 indican la longitud del espaciador di(etilénglicol) y tetra(etilénglicol), respectivamente), se muestra en la Figura 47.

Desarrollo experimental segunda etapa

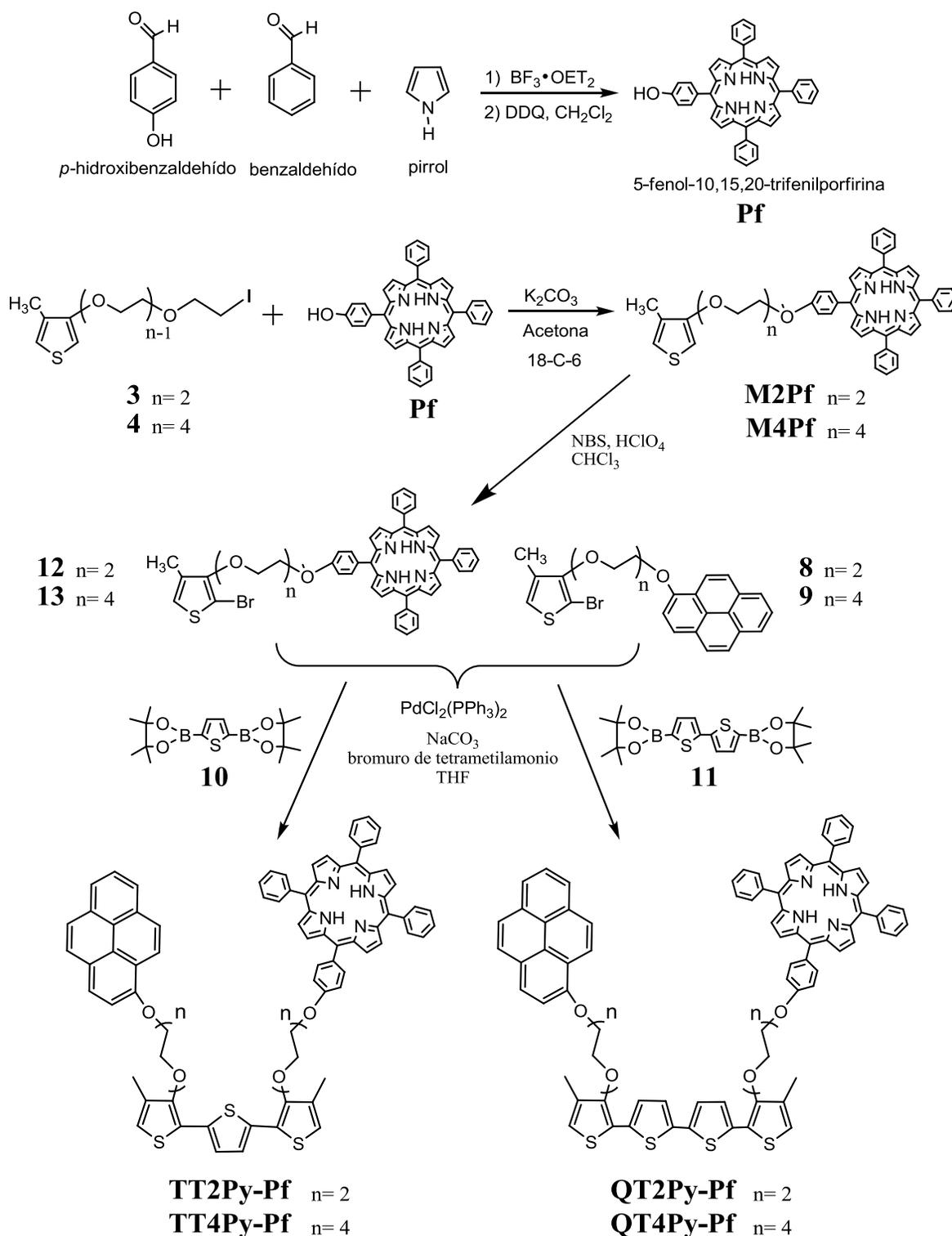


Figura 47. Esquema de síntesis utilizado para la obtención de tertiofenos y cuatertiofenos con el par donador-aceptor pireno-porfirina.

Desarrollo experimental segunda etapa

A continuación se describe el procedimiento experimental llevado en cabo en cada una de las reacciones, involucradas en la obtención de estos derivados de oligotiofeno.

5.3.1 SÍNTESIS DE LA PORFIRINA 5-FENOL-10,15,20-TRIFENILPORFIRINA (PF).

En la parte superior de la Figura 47, se observa la secuencia sintética llevada a cabo para la obtención de la (Pf), a continuación se describe el procedimiento de obtención. A 300 mL de CH_2Cl_2 anhidro, se adicionaron: pirrol (2.68 g, 40 mmol) filtrado previamente en alúmina, 4-hidroxibenzaldehído (1.22 g, 10 mmol), benzaldehído (3.18 g, 30 mmol), $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{PCl}$ (26.53 mg, 0.09 mmol) y 1 mL de metanol, la mezcla se agitó vigorosamente. Posteriormente, se adicionó $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0.425 g, 3 mmol) y se agitó durante 15 min a temperatura ambiente; después de este tiempo se adicionó DDQ (5.44g, 24mmol) y se dejó agitando la mezcla de reacción durante 1 hora. Una vez transcurrido este tiempo se agregó 1 mL de trietilamina para detener la reacción, la mezcla de reacción se concentró a presión reducida y se purificó primero en columna de alúmina neutra, utilizando un gradiente de polaridad de hexano:cloroformo (80:20) hasta cloroformo 100%. Posteriormente, se realizó otra purificación con silica gel utilizando el mismo gradiente, obteniendo un polvo color morado 1.57 g con un rendimiento del 24.9%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) (Figura 48) δ ppm: 8.89-8.87 (d, 2H, H2, $J=6$ Hz), 8.84 (s, 6H, H1), 8.23 (m, 6H, H6), 8.09 (d, 2H, H4, $d=9$ Hz), 7.77 (m, 9H, H3), 7.21 (d, 2H, H5, $J=9$ Hz), -2.79 (s, 2H, NH).

Desarrollo experimental segunda etapa

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ ppm: 155.96 (C1, C-OH), 142.28 (C2, C-NH), 135.80 (C3), 134.89 (C4, fenol), 129.21 (C5, fenilos), 127.79 (C6, fenilos), 126.78 (C7, C-meso-porfirina), 120.10 (C8, fenol), 113.76 (C9, C- endo-porfirina).

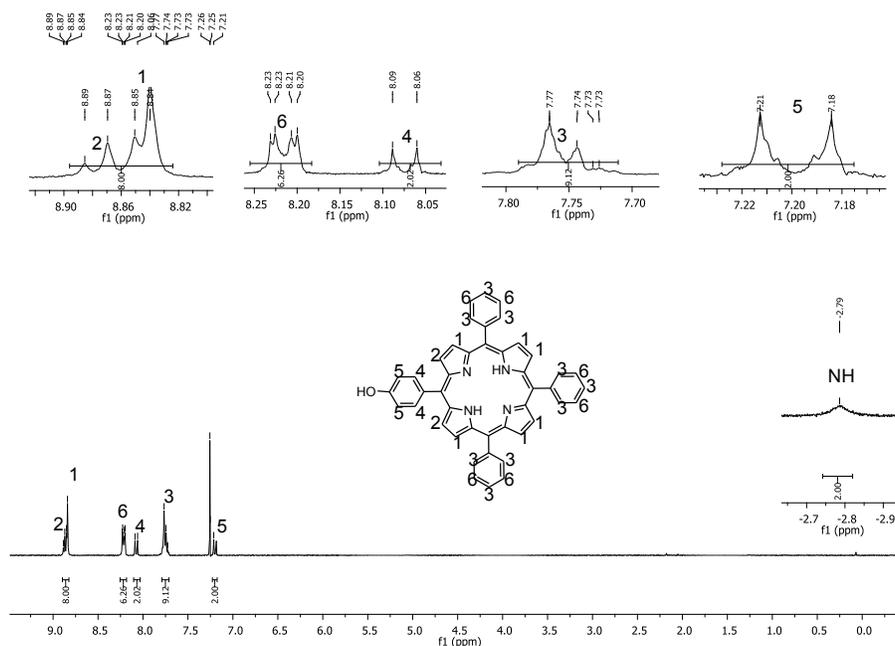


Figura 48. Espectro ^1H NMR de la porfirina 5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina (Pf) en CDCl_3 .

5.3.2 SÍNTESIS DE LOS MONÓMEROS (M2PF, M4PF).

3-Metil-4-(4-(1-(5-fenil-10,15,20-trifenilporfirina)diatoxi)tiofeno (M2Pf). Este compuesto se obtuvo mediante una reacción de eterificación. 5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina (**Pf**), (0.4g, 0.63 mmol) y 3-metil-4-(4-(yodo)diatoxi)tiofeno (**3**) (0.23 g, 0.7 mmol) se disolvieron en 50 mL de acetona y se hicieron reaccionar en presencia de K_2CO_3 (0.61 g, 4.4 mmol), y de 18-éter-corona-6 en cantidad catalítica. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 48 horas; después de

Desarrollo experimental segunda etapa

este tiempo se enfrió a temperatura ambiente y se concentró en un rotavapor. El producto se purificó por cromatografía en columna en silica gel, usando mezcla de disolventes hexano:DCM (1:1) a gradiente hasta llegar a DCM puro. Se obtuvieron (310 mg) de monómero **M2Pf** como un sólido morado. Rendimiento: 60 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) (Figura 49) δ ppm: 8.96 (d, 2H, H2, $J=6$ Hz), 8.95 (s, 6H, H1), 8.31 (m, 6H, H6), 8.16 (d, 2H, H4, $J=9$ Hz), 7.81 (m, 9H, H3), 7.23 (d, 2H, H5, $J=9$ Hz), 6.90 (m, 1H, Ha), 6.21 (d, 1H, Hb, $J=4$ Hz), 4.28 (t, 2H, Pf-O-CH₂, $J=4$ Hz), 4.17 (t, 2H, Tiof-O-CH₂, $J=4.5$ Hz), 4.01 (t, 2H, Pf-O-CH2-CH₂, $J=4.5$ Hz), 3.98 (t, 2H, Tiof-O-CH2-CH₂, $J=4.5$ Hz), 2.22 (s, 3H, CH₃). -2.62 (s, 2H, NH).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ ppm: 158.72 (C1, tiof-O), 156.02 (C2, Cfenilo-O), 142.37 (C4, C-N), 135.71 (C5, C-porf, Cfenilo), 134.86 (C11, tiof-CH3), 129.35 (C10, CH-C-porf), 127.88 (C9, CH-S), 126.87 (C8,12), 120.24 (C7, O-C-CH, fenilo), 112.97 (C6, Cmeso porf), 96.79 (C3, C-tiof), (70.17, 70.08, 69.82, 67.78, O-CH₂), 13.00 (CH₃).

Desarrollo experimental segunda etapa

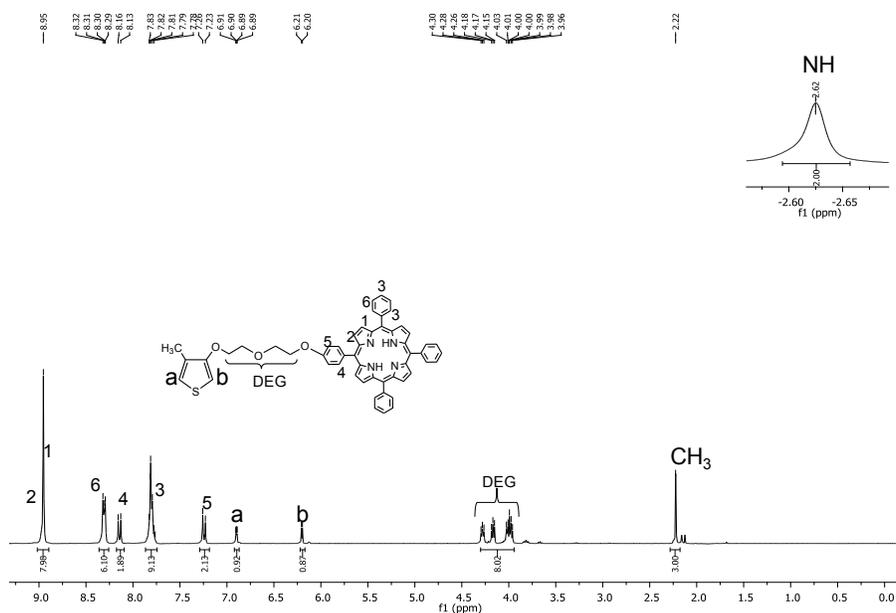


Figura 49. Espectro ¹H NMR del monómero M2Pf en CDCl₃.

3-Metil-4-(4-(1-(5-fenil-10,15,20-trifenilporfirina))tetraetoxi)tiofeno (M4Pf).

Este compuesto se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento que para el compuesto anterior. 5-fenil-10, 15, 20-trifenilporfirina (**Pf**), (0.4 g, 0.63 mmol) y 3-metil-4-(4-(yodo)tetraetoxi)tiofeno (**4**) (0.28 g, 0.7 mmol) se disolvieron en 50 mL de acetona y se hicieron reaccionar en presencia de K₂CO₃ (0.68 g, 4.9 mmol) y de 18-éter-corona-6 en cantidad catalítica. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 48 horas; después de este tiempo se enfrió a temperatura ambiente y se concentró en un rotavapor. El producto se purificó por cromatografía en columna en silica gel, usando mezcla de disolventes hexano:DCM (40:60) siguiendo un gradiente de polaridad hasta llegar a DCM puro. Se obtuvieron (355 mg) del monómero **M4Pf** como un sólido morado. Rendimiento: 62%.

Desarrollo experimental segunda etapa

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) (Figura 50) δ ppm: 8.88 (d, 2H, H2, $J=6$ Hz), 8.86 (s, 6H, H1), 8.24 (m, 6H, H6), 8.12 (d, 2H, H4, $d=9$ Hz), 7.77 (m, 9H, H3), 7.27 (d, 2H, H5, $J=9$ Hz), 6.82 (m, 1H, Ha), 6.16 (d, 1H, Hb, $J= 4.4$ Hz), 4.39 (t, 2H, Py-O- CH_2 , $J= 4.8$ Hz), 4.12 (t, 2H, Tiof-O- CH_2 , $J= 4.9$ Hz), 3.91-3.74 (m, 12H, resto de los O- CH_2), 2.11 (s, 3H, CH_3). -2.74 (s, 2H, NH).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ ppm: 158.75 (C1, tiof-O), 155.99 (C2, Cfenilo-O), 142.31 (C4, C-N), 135.67 (C5, Cfenilo), 134.78 (C11, tiof- CH_3), 129.27 (C10, CH -C-porf), 127.80 (C9, CH-S), 126.79 (C8,12), 120.14 (C7, O-C- CH , fenilo), 112.95 (C6, Cmeso porf), 96.63 (C3, C-tiof), (Carbonos O- CH_2 72.08, 71.07, 71.01, 70.86, 70.03, 69.85, 69.75, 69.79), 12.89 (CH_3).

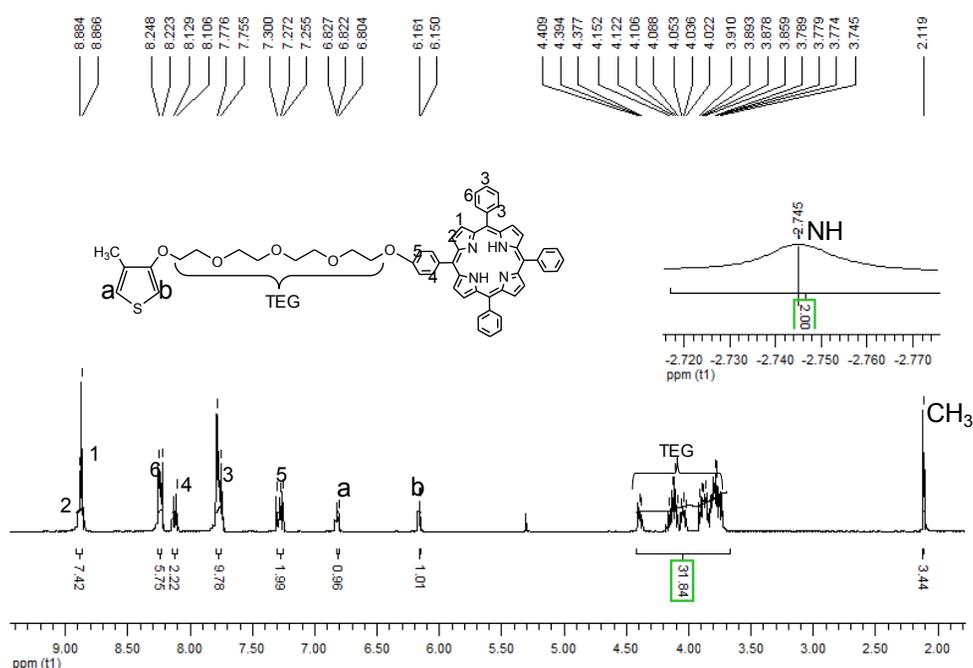


Figura 50. Espectro ^1H NMR del monómero M4Pf en CDCl_3 .

Desarrollo experimental segunda etapa

2-Bromo-4-Metil-3-(3-(1-(5-fenil-10,15,20-trifenilporfirina))dietoxi)tiofeno

(12). Este compuesto se sintetizó a partir del monómero **M2Pf** usando un procedimiento similar al descrito por Goldberg⁵⁷. A una disolución de N-bromosuccinimida NBS (80 mg, 0.012 mmol) en 10 mL de CHCl₃, se agregó 3-metil-4-(4-(1-(5-fenil-10,15,20-trifenilporfirina))dietoxi)tiofeno (**M2Pf**) (100mg, 0.012 mmol) y HClO₄ al 70%, (1% mol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1.5 horas, después de ese tiempo, se agregó NaCO₃ en cantidad analítica (40 mg). El sólido formado se filtró al vacío y el disolvente colectado se concentró obteniéndose el compuesto **12** como un sólido morado (82 mg). Rendimiento: 75%.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) (Figura 51) δ ppm: 8.86 (d, 2H, H2, *J*=6 Hz), 8.83 (s, 6H, H1), 8.2 (m, 6H, H6), 8.13 (d, 2H, H4, *J*=8.4 Hz), 7.75 (m, 9H, H3), 7.31 (d, 2H, H5, *J*=8.4 Hz), 6.85 (m, 1H, Ha), 4.58 (t, 2H, Pf-O-CH₂, *J*= 4.6 Hz), 4.32 (t, 2H, Tiof-O-CH₂, *J*= 4.8 Hz), 4.12 (t, 2H, Pf-O-CH₂-CH₂, *J*= 4.8 Hz), 4.0 (t, 2H, Tiof-O-CH₂-CH₂, *J*= 4.2 Hz), 2.24 (s, 3H, CH₃). -2.78 (s, 2H, NH).

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ ppm: 160.02 (C1, tiof-O), 157.71 (C2, Cfenilo-O), 143.37 (C4, C-N), 137.27 (C5, C-porf, Cfenilo), 135.01 (C11, tiof-CH₃), 130.05 (C10, CH-C-porf), 128.58 (C9, CH-S), 127.54 (9C, C8,12), 120.05 (C7, O-C-CH, fenilo), 114.07 (C6, Cmeso porf), (71.01, 70.36, 70.32, 69.10, O-CH₂), 12.50 (CH₃).

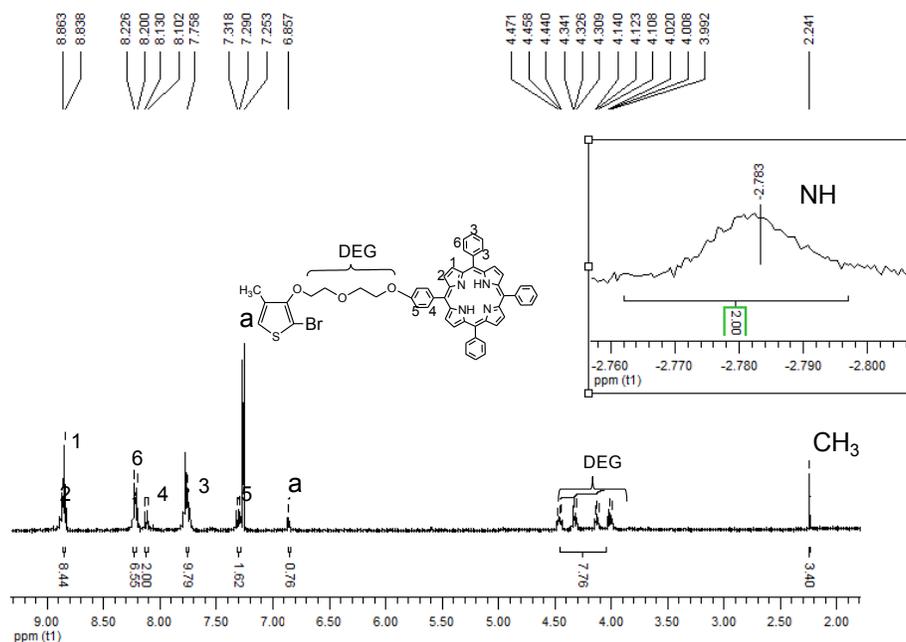


Figura 51. Espectro ¹H NMR del monómero M2Pf bromado en CDCl₃.

2-Bromo-4-Metil-3-(3-(1-(5-fenil-10,15,20-trifenilporfirina))tetraetoxi)tiofeno

(13). Fue sintetizado a partir del monómero **M4Pf**, usando un procedimiento similar al descrito para el compuesto anterior. A una disolución de N-bromosuccinimida NBS (49 mg, 0.028 mmol) en 10 mL de CHCl₃, se agregó 3-Metil-4-(4-(1-(5-fenil-10,15,20-trifenilporfirina))tetraetoxi)tiofeno (**M4Pf**) (252 mg, 0.028 mmol) y HClO₄ al 70%, (1% mol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1.5 horas. Después de ese tiempo, se agregó NaCO₃ en cantidad analítica (40 mg). El sólido formado se filtró al vacío y el disolvente colectado se concentró, obteniéndose el compuesto **13** como un sólido morado (222 mg). Rendimiento: 81%.

Desarrollo experimental segunda etapa

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) (Figura 52) δ ppm: 8.88 (d, 2H, H2, $J=6$ Hz), 8.86 (s, 6H, H1), 8.24 (m, 6H, H6), 8.12 (d, 2H, H4, $d=8.9$ Hz), 7.77 (m, 9H, H3), 7.27 (d, 2H, H5, $J=9.6$ Hz), 6.79 (m, 1H, Ha), 4.39 (t, 2H, Py-O- CH_2 , $J=4.8$ Hz), 4.12 (t, 2H, Tiof-O- CH_2 , $J=4.9$ Hz), 3.91-3.74 (m, 12H, resto de los O- CH_2), 2.11 (s, 3H, CH_3), -2.74 (s, 2H, NH).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ ppm: 160.03 (C1, tiof-O), 157.13 (C2, Cfenilo-O), 143.71 (C4, C-N), 139.97 (C5, Cfenilo), 135.98 (C11, tiof- CH_3), 130.58 (C10, CH -C-porf), 129.09 (C9, CH-S), 127.59 (C8,12), 121.14 (C7, O-C- CH , fenilo), 114.09 (C6, Cmeso porf), (73.38, 73.17, 72.81, 72.19, 71.88, 71.23, 71.13, 70.88, O- CH_2), 12.29 (CH_3).

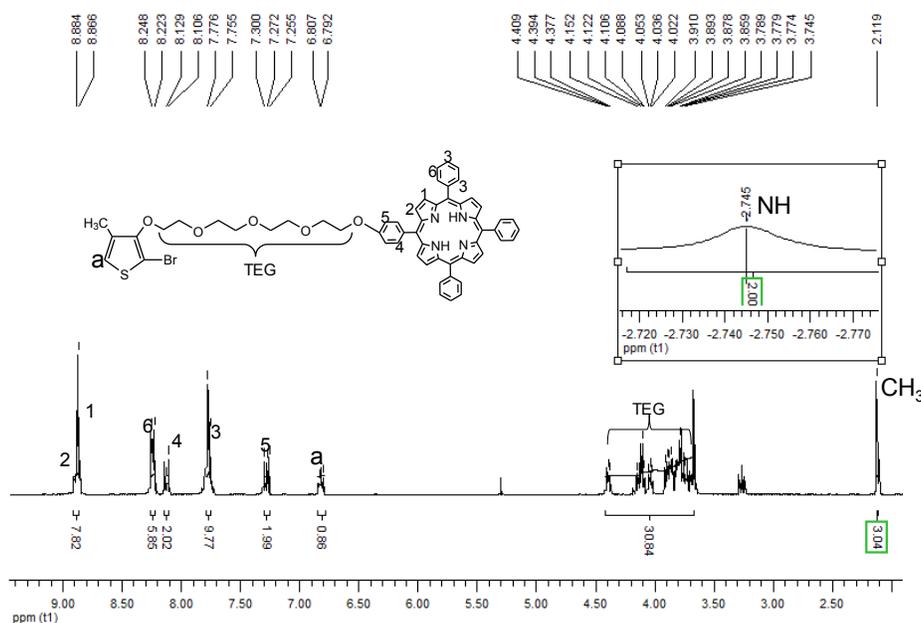


Figura 52. Espectro ^1H NMR del monómero M4Pf bromado en CDCl_3 .

5.3.3 SÍNTESIS DE OLIGOTIOFENOS (TERTIOFENOS Y CUATERTIOFENOS) CON EL PAR PIRENO-PORFIRINA

Síntesis de tertiofeno TT2Py-Pf.

Este trímero se obtuvo utilizando un procedimiento como el descrito por Anant et al,⁵⁹ *2,5-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)tiofeno* (**10**) (30.91 mg, 0.0091 mmol), *2-bromo-4-metil-3-(3-(1-pirenil)dietoxi)tiofeno* (**8**) (44.4 mg, 0.092 mmol), *2-bromo-4-metil-3-(3-(1-(5-fenil-10,15,20-trifenilporfirina))dietoxi)tiofeno* (**12**) (138 mg, 0.15 mmol) bromuro de tetrametilamonio (cantidad analítica) y Na₂CO₃ 2M (4.82 mg, 0.0455 mmol) se disolvieron en 20 mL de tolueno anhidro. La disolución se purgó con nitrógeno; después se adicionó dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (0.31mg, 0.0045 mmol) a la mezcla de reacción y se calentó a 80°C con agitación constante. Después de ese tiempo, la mezcla de reacción se enfrió y se extrajo con diclorometano (3 X 50mL), se lavó con agua y posteriormente se secó con Mg₂SO₄. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en silica gel, usando mezcla de disolventes cloroformo:hexano (90:10) como eluyente para obtener el trímero (**TT2Py-Pf**) (85mg). Rendimiento: 72%.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm) (Figura 53): 8.87 (d, 2H, Hd, *J*=6.0 Hz), 8.85 (s, 6H, Hd), 8.49-7.27 (27H, pireno y fenilos), 6.85 (d, 2H, Ha, *J*=4.0 Hz), 6.73 (m, 2H, Hb) 4.49-4.03 (16H, O-CH₂), 2.18 (s, 6H, CH₃), -2.76 (s, 2H, NH).

EM Calculado para (C₈₂H₆₄N₄O₆S₃) [M]⁺ m/z = 1297.60, EM experimental MALDI-TOF [M]⁺ m/z = 1296.25.

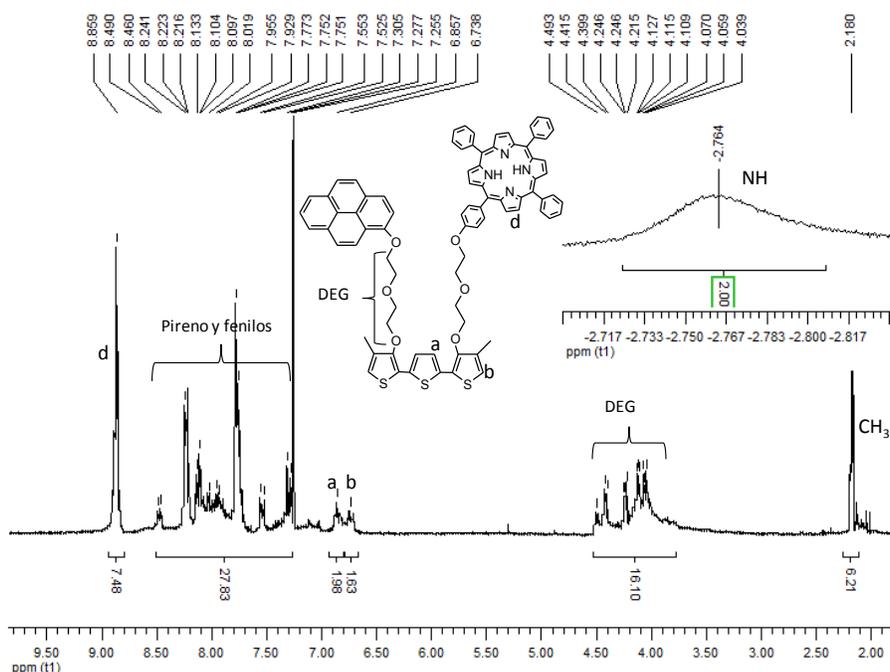


Figura 53. Espectro ¹H NMR del trímero TT2Py-Pf en CDCl₃.

Síntesis de cuatertiofeno QT2Py-Pf.

Este tetrámero se obtuvo empleando el mismo procedimiento que para el compuesto anterior, *5,5'-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolán-2-il)-2,2'-bitiofeno (11)* (36.38 g, 0.0087 mmol), *2-bromo-4-metil-3-(3-(1-pirenil)dietoxi)tiofeno (8)* (42.4 mg, 0.0087 mmol), *2-bromo-4-metil-3-(3-(1-(5-fenil-10,15,20-trifenilporfirina))dietoxi)tiofeno (12)* (114.1 mg, 0.12 mmol), bromuro de tetrametilamonio (cantidad analítica) y Na₂CO₃ 2M (4.61 mg, 0.043 mmol) se disolvieron en 30 mL de tolueno anhidro; la disolución se purgó con nitrógeno. Posteriormente, se adicionó dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (0.30 mg, 0.0043 mmol) a la mezcla de reacción y se calentó a 80°C con agitación

Desarrollo experimental segunda etapa

constante. Después de ese tiempo, ésta se enfrió y se extrajo con diclorometano (3 X 50mL), se lavó y se secó con Mg_2SO_4 . El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en silica gel, usando una mezcla de cloroformo:hexano (80:20) como eluyente para obtener el tetrámero (**QT2**) (91.12 mg). Rendimiento: 76 %.

1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm) (Figura 54): 8.84 (d, 2H, Hd, $J=6.2$ Hz), 8.82 (s, 6H, Hd), 8.48-7.31(27H, pireno y fenilos), 7.05 (d, 2H, Ha, $J=4.2$ Hz), 6.76 (d, 2H, Hb, $J=4.1$ Hz), 6.66 (m, 2H, Hc) 4.53-3.98 (16H, O- CH_2), 2.14 (s, 6H, CH_3), -2.78 (s, 2H, NH).

EM Calculado para $(C_{86}H_{66}N_4O_6S_4)$ $[M]^+$ $m/z = 1379.73$, EM experimental MALDI-TOF $[M]^+$ $m/z = 13.79.73$.

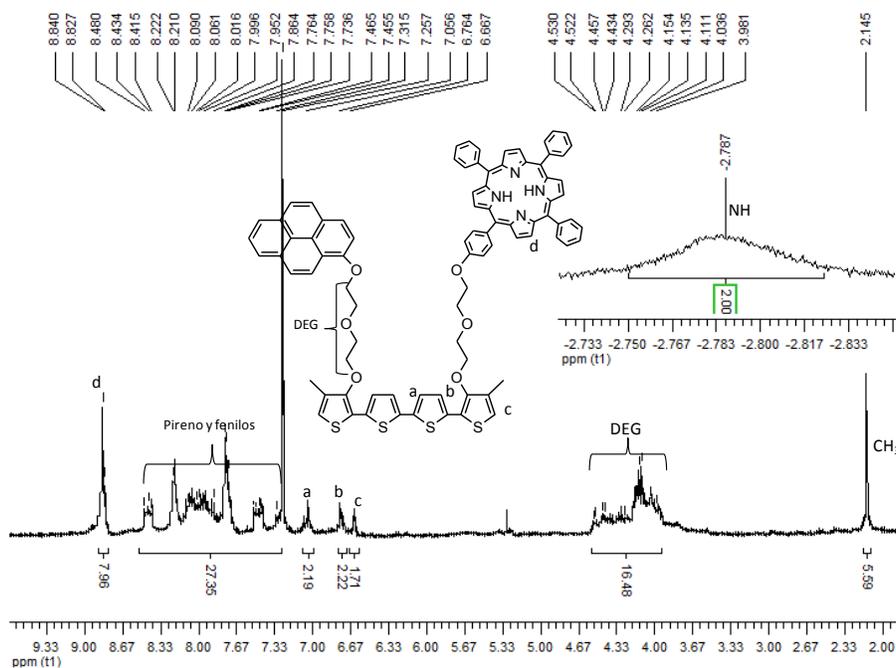


Figura 54. Espectro 1H NMR del tetrámero QT2Py-Pf en $CDCl_3$.

Síntesis de tertiofeno **TT4Py-Pf**

Este trímero se obtuvo utilizando el mismo procedimiento que para el compuesto anterior, 2,5-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)tiofeno (**10**) (45.36 mg, 0.135 mmol), 2-bromo-4-metil-3-(3-(1-pirenil)tetraetoxi)tiofeno (**9**) (80.7 mg, 0.14 mmol), 2-bromo-4-metil-3-(3-(1-(5-fenil-10,15,20-trifenilporfirina))tetraetoxi)tiofeno (**13**) (132.5 mg, 0.135 mmol), bromuro de tetrametilamonio (cantidad catalítica) y Na_2CO_3 2M (7.1 mg, 0.067 mmol) se disolvieron en 30 mL de tolueno anhidro. La disolución se purgó con nitrógeno; después se agregó dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (4.7 mg, 0.0067 mmol) a la mezcla de reacción y se calentó a 80°C con agitación constante. Después de ese tiempo, se enfrió la mezcla de reacción y se extrajo con diclorometano (3 X 50mL); se lavó con agua y se secó con Mg_2SO_4 . El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en sílica gel, usando una mezcla de cloroformo: hexano (80:20) como eluyente para dar el trímero (**TT4**) (147 mg). Rendimiento de 74%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) (Figura 55): 8.85 (d, 2H, H^d , $J=6.0$ Hz), 8.83 (s, 6H, H^d), 8.60-7.29 (27H, pireno y fenilos) 7.01 (d, 2H, H^a , $J=4.1$ Hz), 6.88 (m, 2H, H^b), 4.5-3.66 (32H, O- CH_2), 2.19 (s, 6H, CH_3), -2.79 (s, 2H, NH).

EM Calculado para ($\text{C}_{90}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_3$) $[\text{M}]^+$ $m/z = 1473.81$, EM experimental MALDI-TOF $[\text{M}]^+$ $m/z = 1473.63$.

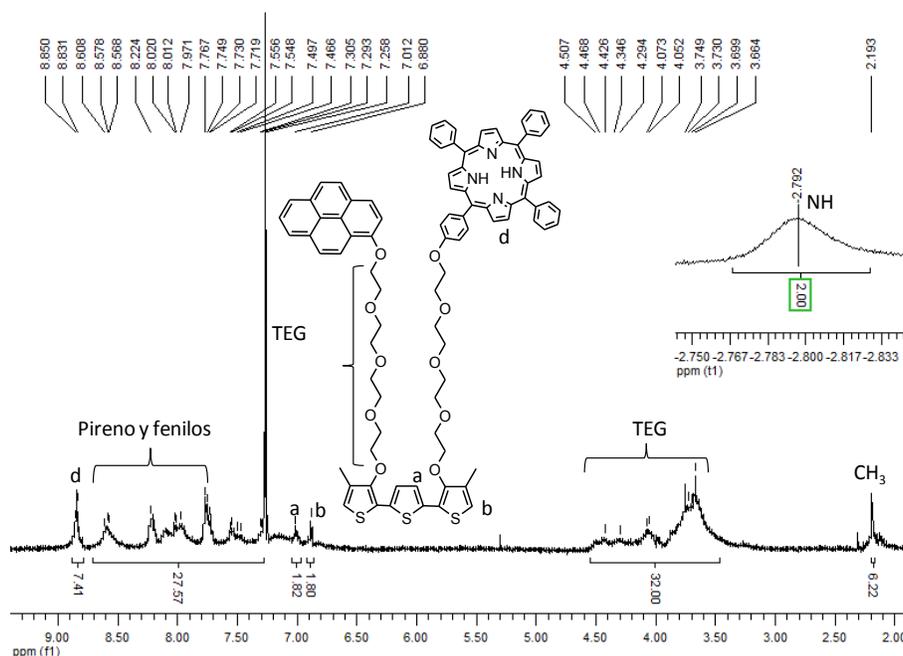


Figura 55. Espectro ¹H NMR del trómero TT4Py-Pf en CDCl₃.

Síntesis de cuaternio QT4Py-Pf

Este tetrámero se obtuvo utilizando el mismo procedimiento que para el compuesto anterior, 5,5'-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolán-2-il)-2,2'-bitiofeno (**11**) (54.36 mg, 0.13 mmol), 2-bromo-4-metil-3-(3-(1-pirenil)tetraetoxi)tiofeno (**9**) (92.5 mg, 0.162 mmol), 2-bromo-4-metil-3-(3-(1-(5-fenil-10,15,20-trifenilporfirina))tetraetoxi)tiofeno (**13**) (128.2 mg, 0.13 mmol), bromuro de tetrametilamonio (cantidad catalítica) y Na₂CO₃ 2M (6.88 mg, 0.065 mmol) se disolvieron en 30 mL de tolueno anhidro, la disolución se purgó con nitrógeno adicionándose dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) (4.55 mg, 0.0065 mmol) a la mezcla de reacción, a continuación se calentó a 80°C con agitación constante. Después de ese tiempo, se enfrió la mezcla de reacción extrayéndose con diclorometano (3 X 50mL), se lavó con agua y se secó con Mg₂SO₄.

Desarrollo experimental segunda etapa

El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en sílica gel usando una mezcla de cloroformo:hexano (80:20) como eluyente para obtener el tetrámero (**QT2**) (137 mg). Rendimiento: 68%

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) (Figura 56): 8.84 (d, 2H, Hd, $J=6.2$ Hz), 8.83 (s, 6H, Hd), 8.60-7.50 (27H, pireno y fenilos) 7.03 (d, 2H, Ha, $J=4.0$ Hz), 6.80 (d, 2H, Hb, $J=4.2$ Hz), 6.69 (m, 2H, Hc) 4.45-3.64 (32H, O-CH₂), 2.14 (s, 6H, CH₃), -2.78 (s, 2H, NH).

EM Calculado para ($\text{C}_{94}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_4$) $[\text{M}]^+$ $m/z = 1555.94$, EM experimental MALDI-TOF $[\text{M}]^+$ $m/z = 1555.38$.

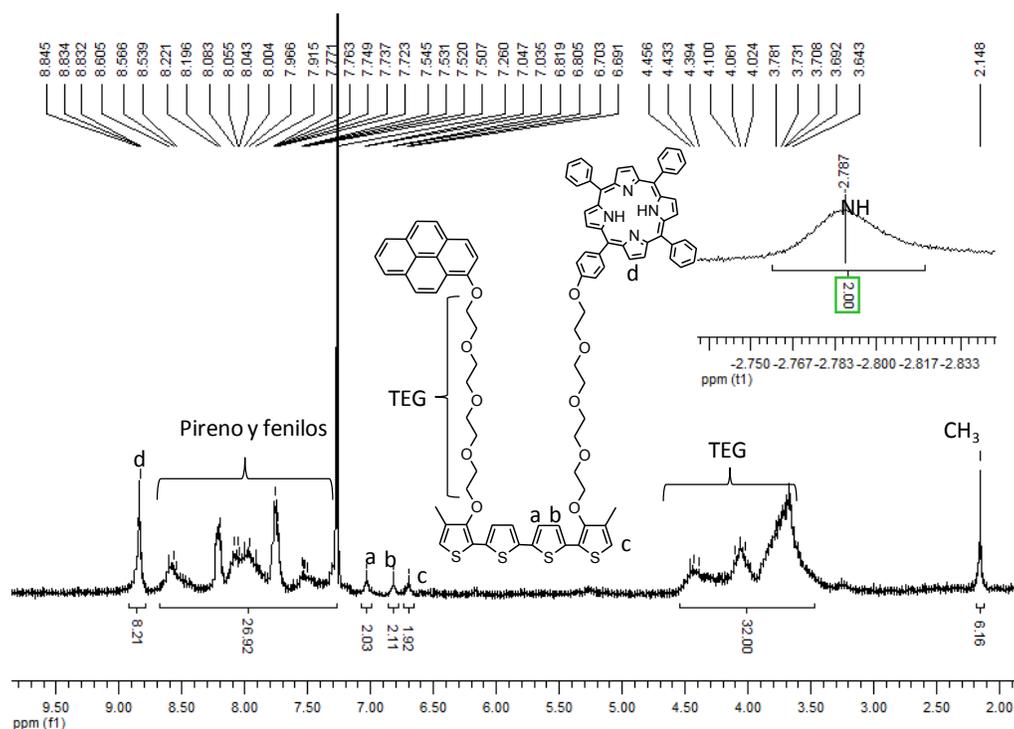


Figura 56. Espectro ^1H NMR del tetrámero QT4Py-Pf en CDCl_3 .

A continuación se describe el análisis de los resultados y discusión de la segunda etapa del proyecto.

6.2 SEGUNDA ETAPA: SISTEMAS PIRENO-PORFIRINA, TERTIOFENOS (TT2PY-PF, TT4 PY-PF) Y CUATERTIOFENOS (QT2 PY-PF, QT4 PY-PF)

Para la obtención de los oligotiofenos con el par donador-aceptor pireno-porfirina, primero se sintetizó la 5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina, haciendo reaccionar estequiometricamente *p*-hidroxibenzaldehído, benzaldehído y pirrol en DCM con trifluoruro de boro eterato de dietilo, para formar el porfirinógeno correspondiente. Posteriormente, al adicionar el agente oxidante 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona se obtuvo la porfirina deseada.

Una vez obtenida la porfirina, se sintetizaron y caracterizaron dos nuevos monómeros con una unidad de porfirina cada uno, a partir de los cuales se obtuvo otra serie de oligotiofenos. La síntesis de los monómeros (**M2Pf**, **M4Pf**) y oligómeros (**TT2Py-Pf**, **TT4 Py-Pf**, **QT2 Py-Pf**, **QT4 Py-Pf**) se ilustra en la Figura 47. Los nuevos monómeros fueron sintetizados a partir del 3-bromo-4-metiltiofeno, el cual se hizo reaccionar con los alcóxidos respectivos del di(etilénglicol) y tetra(etilénglicol) (preparados *in situ*), usando CuI como catalizador y NMP como disolvente bajo atmósfera inerte para dar los 3-alcoxitiofenos correspondientes (**1**, **2**) (Figura 27). Estos alcoxitiofenos se hicieron reaccionar con I₂ en presencia de trifenilfosfina e imidazol, utilizando CH₂Cl₂ como disolvente para obtener los intermediarios yodados (**3**, **4**) (Figura 27). Cada compuesto yodado respectivo se

Resultados y discusión segunda etapa

hizo reaccionar a su vez con 5-fenol-10,15,20-trifenilfosfina (**Pf**), usando K_2CO_3 como base, 18-corona-6 como catalizador y acetona como disolvente para dar los monómeros con porfirina (**M2Pf**, **M4Pf**). Dichos monómeros se bromaron en la posición 2 del anillo de tiofeno con NBS en medio ácido ($HClO_4$) para dar los intermediarios (**12**, **13**).

Para obtener los oligómeros correspondientes (**TT2 Py-Pf**, **TT4Py-Pf**, **QT2 Py-Pf**, **QT4 Py-Pf**,) se llevaron a cabo acoplamientos C-C mediante reacciones de Suzuki entre la respectiva mezcla de monómeros con pireno (**M2**, **M4**) y porfirina (**M2Pf**, **M4Pf**), bromados en la posición 2 del anillo de tiofeno y los oxoborolanos correspondientes (**10**, **11**), usando Na_2CO_3 , $PdCl_2(PPh_3)_2$ y bromuro de tetrametilamonio en tolueno.

6.2.1 CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS (M2PF, M4PF) Y OLIGÓMEROS (TT2PY-PF, TT4 PY-PF, QT2 PY-PF, QT4 PY-PF)

Síntesis de la 5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina (Pf)

En el espectro 1H RMN (Figura 48) se aprecian varias señales en la región aromática; primero se observa una señal doble a 8.89 ppm ($J=6Hz$) debido a los hidrógenos H2. Además, se aprecia una señal simple a 8.84 ppm, correspondiente a los hidrógenos H1, una señal múltiple a 8.23 ppm debido a los hidrógenos H6. Igualmente, a 8.09 ppm se observa una señal doble con $J=9 Hz$ perteneciente a los hidrógenos H4, una señal múltiple a 7.77 ppm atribuidos a los hidrógenos H3. Asimismo, se aprecia una señal doble a 7.21 ppm ($J= 9 Hz$) correspondiente a los

Resultados y discusión segunda etapa

hidrógenos H5. Finalmente a -2.79 ppm se observa una señal simple relacionada a los hidrógenos NH.

La estructura de los monómeros fue corroborada por espectroscopia RMN. En el espectro RMN ^1H del monómero **M2Pf** (Figura 49) a 8.96 ppm se observa una señal doble perteneciente a los hidrógenos H2, $J=6$ Hz, a 8.95 ppm se muestra una señal simple debido a los hidrógenos H1, a 8.31 ppm se aprecia una señal múltiple que corresponde a los hidrógenos H6, a 8.16 ppm se observa una señal doble, perteneciente a los hidrógenos H4 con $J=9$ Hz. Asimismo, a 7.81 ppm se aprecia otra señal múltiple que corresponde a los hidrógenos H3, a 7.23 ppm se observa un doblete perteneciente a los hidrógenos H5 $J = 9$ Hz, a 6.90 ppm se muestra una señal múltiple correspondiente a los hidrógenos Ha, a 6.21 ppm se aprecia una señal doble asignada a los hidrógenos Hb $J= 4$ Hz, a 4.28 ppm se observa una señal triple correspondiente a los hidrógenos del metileno más cercano a la porfirina Pf-O-CH₂, $J= 4$ Hz. A 4.17 ppm se aprecia otra señal triple atribuida a los hidrógenos del metileno más cercano al tiofeno Tiof-O-CH₂ $J= 4.5$ Hz, a 4.01 ppm se aprecia una señal triple que corresponde a los hidrógenos del metileno (Pf-O-CH₂-CH₂), $J= 4.5$ Hz, a 3.98 ppm se observa una señal triple perteneciente a los hidrógenos del metileno (Tiof-O-CH₂-CH₂), $J= 4.5$ Hz, a 2.22 ppm se observa una señal simple perteneciente a los hidrógenos del CH₃. Finalmente, a -2.62 se aprecia otra señal simple debido a los hidrógenos unidos al nitrógeno.

En el espectro RMN ^1H del monómero **M4Pf** (Figura 50) observa una señal doble a 8.88 ppm debido a los hidrógenos H2 con $J=6$ Hz, a 8.86 se aprecia una señal

Resultados y discusión segunda etapa

simple atribuida a los hidrógenos H1, una señal múltiple a 8.24 ppm debido a los hidrógenos H6. Igualmente, a 8.12 ppm se observa una señal doble con $J=9$ Hz perteneciente a los hidrógenos H4, a 7.77 ppm; se aprecia una señal múltiple que corresponde a los hidrógenos H3, a 7.27 ppm se observa una señal doble perteneciente a los hidrógenos H5 $J=9$ Hz, a 6.82 ppm se muestra una señal múltiple correspondiente a los hidrógenos Ha, a 6.16 ppm se aprecia una señal doble debido a los hidrógenos Hb $J= 4.4$ Hz. Asimismo, a 4.39 ppm se observa una señal triple correspondiente a los hidrógenos del metileno más cercano a la porfirina Pf-O-CH₂ $J= 4.8$ Hz; a 4.12 ppm se aprecia otra señal triple debido a los hidrógenos del metileno más cercano al tiofeno Tiof-O-CH₂ $J= 4.9$ Hz. Por otro lado, entre 3.91-3.74 ppm se observa una señal múltiple correspondiente a los hidrógenos del resto de los metilenos, a 2.11ppm se aprecia una señal simple perteneciente a los hidrógenos de los metilos. Finalmente a -2.74 se distingue otra señal simple debido a los hidrógenos unidos al nitrógeno.

La estructura de los oligómeros fue corroborada por espectrometría de masas MALDI-TOF usando ditranol como matriz. En los espectros se puede observar que el peso molecular calculado para cada oligómero corresponde al ión molecular en cada caso (Figuras 57, 58, 59 y 60).

Resultados y discusión segunda etapa

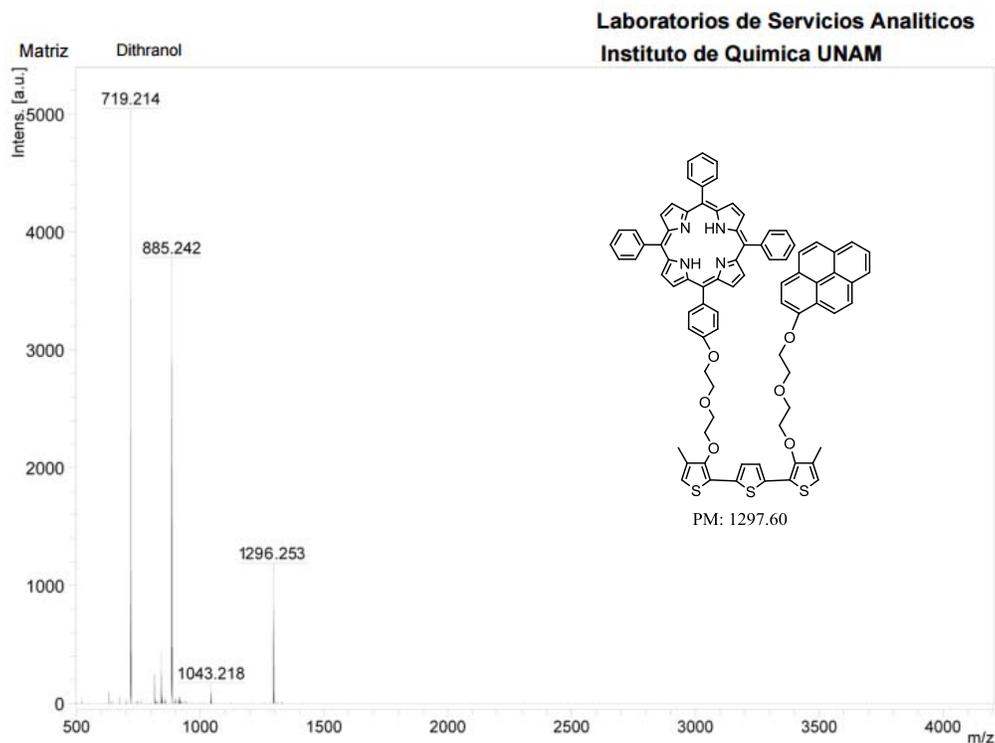


Figura 57. Espectro de Masas MALDI-TOF de TT2Py-Pf.

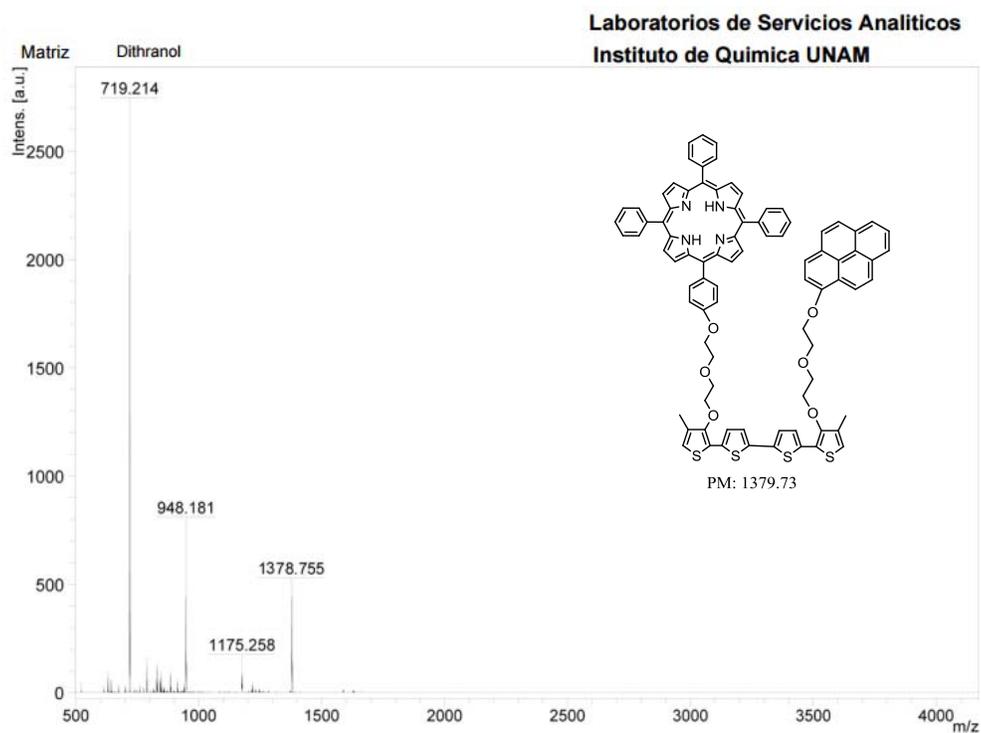


Figura 58. Espectro de Masas MALDI-TOF de QT2Py-Pf.

Resultados y discusión segunda etapa

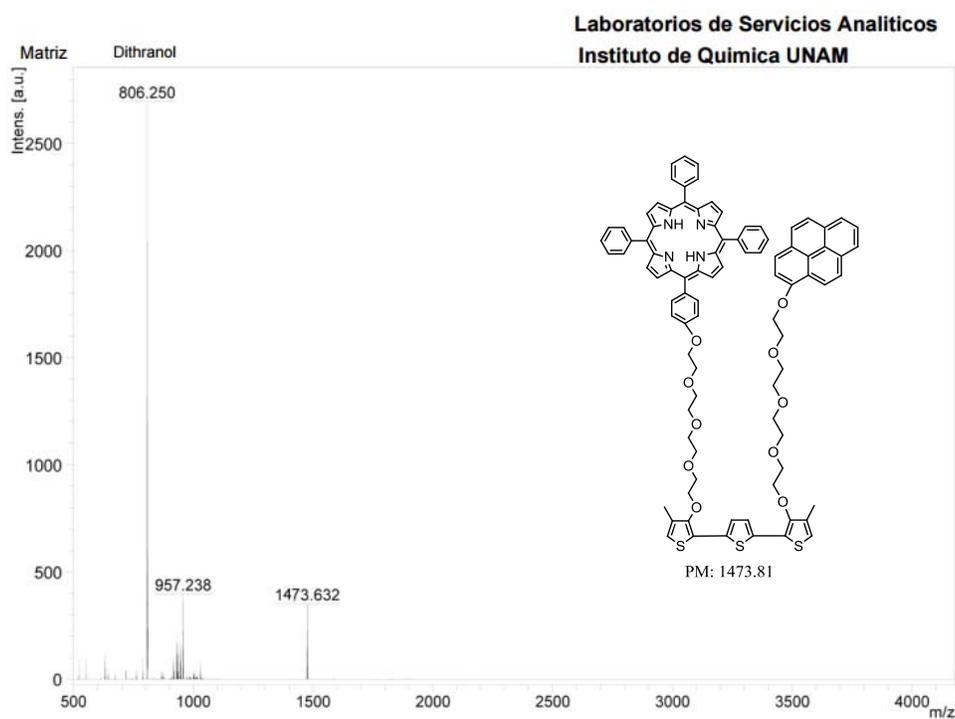


Figura 59. Espectro de Masas MALDI-TOF de TT4Py-Pf.

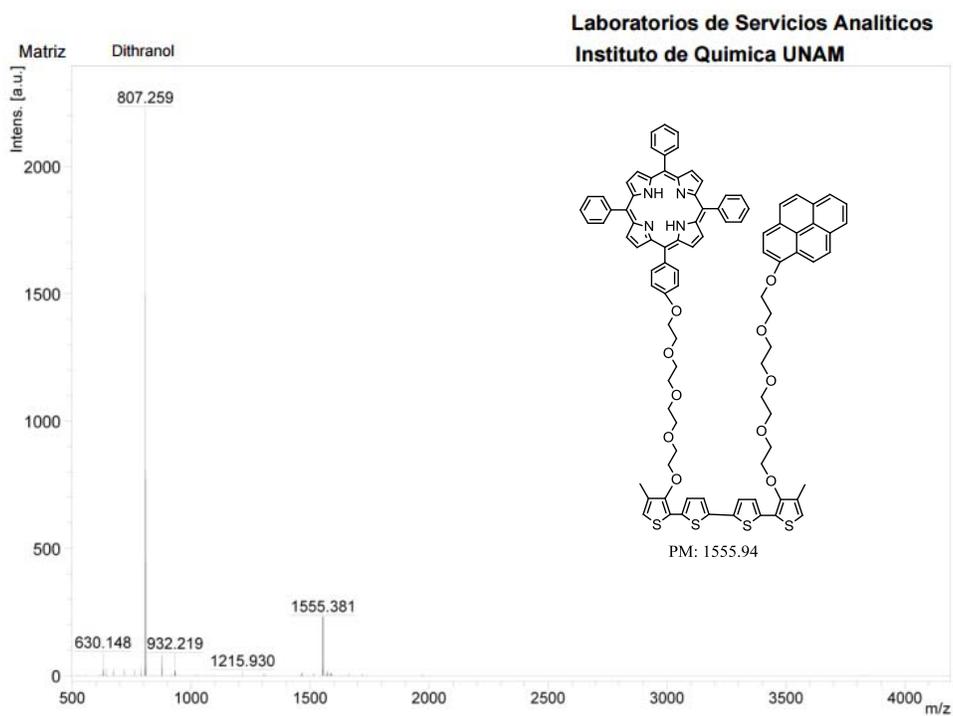


Figura 60. Espectro de Masas MALDI-TOF de QT4Py-Pf.

6.2.2 PROPIEDADES ÓPTICAS DE MONÓMEROS (M2PF, M4PF) Y OLIGÓMEROS (TT2PY-PF, TT4PY-PF, QT2PY-PF, QT4PY-PF).

Las propiedades ópticas de los monómeros y oligómeros con el par donador-aceptor pireno-porfirina se estudiaron mediante espectroscopías de absorción y fluorescencia estática “steady state”, en el intervalo del UV-vis; los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 3**. En los espectros de los monómeros **M2Pf** y **M4Pf**, se aprecia la banda Soret a $\lambda = 420$ nm, seguida de cuatro bandas Q de baja intensidad a $\lambda = 514$ nm, $\lambda = 549$ nm, $\lambda = 591$ nm y $\lambda = 647$ nm, las cuales son típicas en las porfirinas base libre. Mientras que en los espectros de los oligotiofenos así como en el de la mezcla de monómeros se puede apreciar una banda bien definida a $\lambda = 280$ nm, debida a la transición $S_0 \rightarrow S_3$ del pireno, se observa también una banda de absorción amplia a $\lambda_{max} = 350$ nm, correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ del pireno. Esta banda se sobrepone considerablemente con la banda debida a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ y banda ($n-\pi^*$) del esqueleto de oligotiofeno, la cual aparece a $\lambda = 385$ nm. Además, se aprecia la banda Soret a $\lambda = 420$ nm, así como las cuatro bandas Q de baja intensidad a $\lambda = 514$ nm, $\lambda = 549$ nm, $\lambda = 591$ nm y $\lambda = 647$ nm, correspondientes a la porfirina base libre. Cabe resaltar que los espectros de absorción de la mezcla de monómeros (**M2-M2Pf**, **M4-M4Pf**) difieren de los espectros de absorción de los oligotiofenos, ya que en estos existen uniones covalentes.

Los espectros de absorción de los compuestos que contienen espaciadores flexibles de dietilenglicol (**M2Pf**, **TT2Py-Pf**, **QT2Py-Pf**, **mezcla M2-M2Pf**) y de tetraetilenglicol (**M4Pf**, **TT4Py-Pf**, **QT4Py-Pf**, **mezcla M4-M4Pf**) se ilustran en las

Resultados y discusión segunda etapa

Figuras 61 y 62, respectivamente. En los espectros de los monómeros **M2Pf** y **M4Pf**, se aprecia la banda Soret a $\lambda = 420$ nm, seguida de cuatro bandas Q de baja intensidad a $\lambda = 514$ nm, $\lambda = 549$ nm, $\lambda = 591$ nm y $\lambda = 647$ nm, las cuales son típicas en las porfirinas base libre. Mientras que en los espectros de los oligotiofenos así como en el de la mezcla de monómeros se puede apreciar una banda bien definida a $\lambda = 280$ nm, debida a la transición $S_0 \rightarrow S_3$ del pireno, se observa también una banda de absorción amplia a $\lambda_{\max} = 350$ nm, correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ del pireno. Esta banda se sobrepone considerablemente con la banda debida a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ y banda ($n-\pi^*$) del esqueleto de oligotiofeno, la cual aparece a $\lambda = 385$ nm. Además, se aprecia la banda Soret a $\lambda = 420$ nm, así como las cuatro bandas Q de baja intensidad a $\lambda = 514$ nm, $\lambda = 549$ nm, $\lambda = 591$ nm y $\lambda = 647$ nm, correspondientes a la porfirina base libre. Cabe resaltar que los espectros de absorción de la mezcla de monómeros (**M2-M2Pf**, **M4-M4Pf**) difieren de los espectros de absorción de los oligotiofenos, ya que en estos existen uniones covalentes.

Tabla 3. Propiedades ópticas de monómeros **M2Pf**, **M4Pf** y oligómeros **TT2Py-Pf**, **TT4 Py-Pf**, **QT2Py-Pf**, **QT4Py-Pf**.

Compuesto	ϵ^e ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Absorción λ (nm)	Emisión λ (nm)
M2Pf	485,882	420 ^a	650, 718
TT2Py-Pf	546,666	350 ^b	380-430 ^c , 650-750 ^d
QT2 Py-Pf	540,000	350 ^b	380-430 ^c , 650-750 ^d
Mezcla M2-M2Pf	-----	350 ^b	-----
M4Pf	478,750	420 ^a	650, 718
TT4 Py-Pf	505,384	350 ^b	380-430 ^b , 650-750 ^d
QT4 Py-Pf	510,000	350 ^b	380-430 ^b , 650-750 ^d
Mezcla M2-M2Pf	-----	350 ^b	-----

^a banda de absorción de la porfirina

^b banda de absorción del pireno

la banda del tiofeno se encuentra traslapada con la banda del pireno

^c emisión de pireno

^d emisión de porfirina

^e valor de ϵ medido a 420 nm

El corte de barrido de los espectros de absorción fue a 670 nm para todos los compuestos; por otro lado el corte de barrido de emisión fue a 760 nm para los todos los compuestos.

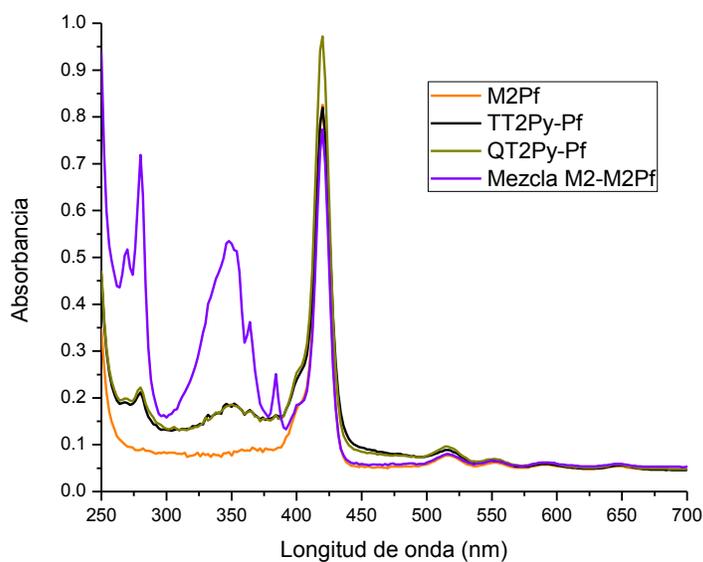


Figura 61. Espectros de absorción de M2Pf, TT2Py-Pf, QT2 Py-Pf en CHCl_3 grado espectrofotométrico, concentración $1 \times 10^{-6} \text{ M}$).

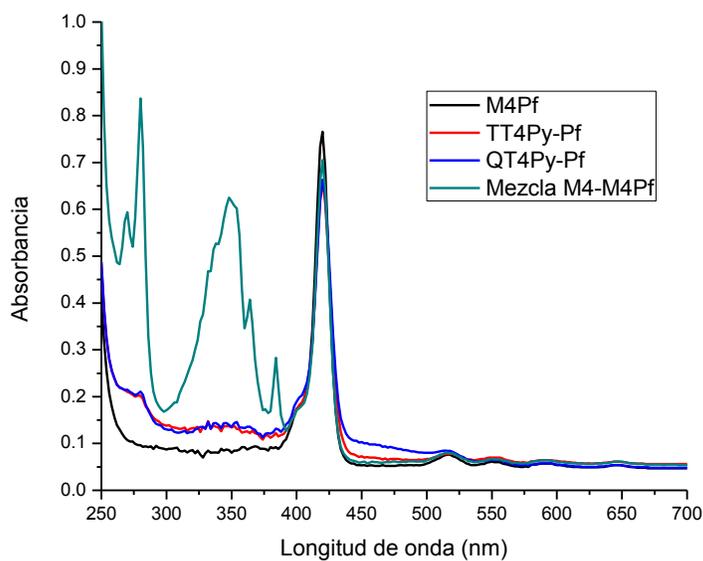


Figura 62. Espectros de absorción de M4Pf, TT4Py-Pf, QT4 Py-Pf en CHCl_3 grado espectrofotométrico, concentración $1 \times 10^{-6} \text{ M}$).

Resultados y discusión segunda etapa

Los espectros de fluorescencia de los monómeros **M2Pf** y **M4Pf** fueron obtenidos excitando a 415 nm a temperatura ambiente y se ilustran en las Figura 63 y Figura 64. Como se puede apreciar, en ambos espectros se observan dos bandas a 650 nm y a 718 nm, correspondientes a las transiciones $S_2 \rightarrow S_0$ y $S_1 \rightarrow S_0$ respectivamente. Estas bandas son características de la emisión de las tetrafenilporfirinas y ya han sido previamente reportadas en la literatura.^{60,63}

Los espectros de fluorescencia de los oligotiofenos **TT2Py-Pf**, **QT2 Py-Pf**, **TT4Py-Pf** y **QT4 Py-Pf**, fueron obtenidos excitando a 345 nm a temperatura ambiente; en éstos se observa la banda de emisión de pireno entre $\lambda = 380-430$ nm, debida a la transición $S_1 \rightarrow S_0$ del pireno en el estado no asociado, la cual se conoce como “emisión de monómero”.⁶¹

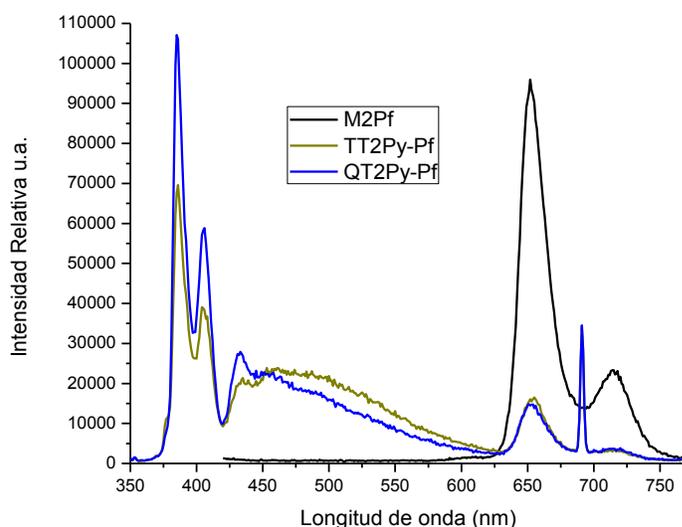


Figura 63. Espectros de emisión de monómero **M2Pf** y de los oligómeros **TT2Py-Pf**, **QT2Py-Pf** en CHCl_3 .

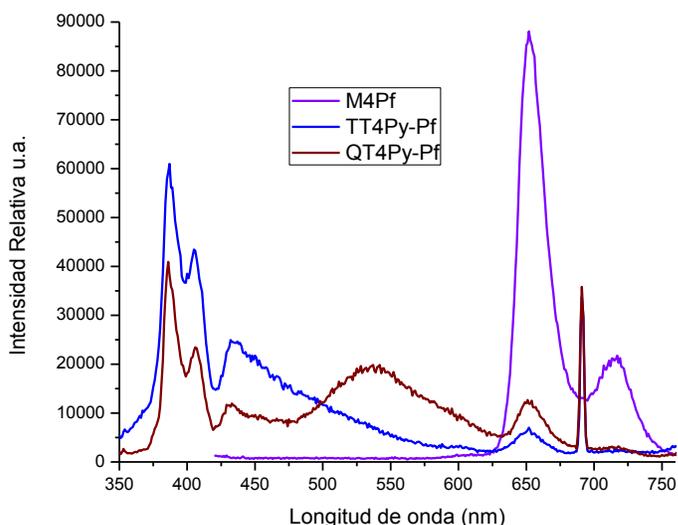


Figura 64. Espectros de emisión de monómero M4Pf y de los oligómeros TT4Py-Pf, QT4Py-Pf en CHCl_3 .

Además de las bandas del pireno, se puede percibir una banda ancha pero de baja intensidad a $\lambda = 470\text{-}550$ nm, que se atribuye a la emisión del esqueleto de oligotiofeno; valores similares de longitud de onda de fluorescencia han sido reportados para series de oligotiofenos con sustituyentes alquílicos y alcoxi.¹ Finalmente, se observa una banda a $\lambda = 650$ nm, debida a la emisión del grupo porfirina, la cual comprueba la presencia de un proceso de transferencia de energía del pireno excitado a la porfirina, ya que en la longitud de onda de excitación ($\lambda_{\text{exc}} = 345$ nm) la absorción es principalmente la del pireno.

Si comparamos las series de oligómeros que contienen dos grupos pireno con aquellas que tienen el par donador-aceptor pireno-porfirina podemos apreciar notables diferencias en los espectros de emisión. Los espectros de emisión de la

Resultados y discusión segunda etapa

serie de oligómeros bien definidos con dos grupos pireno (**TT2**, **QT2**, **TT4**, y **QT4**) muestran una banda de emisión de monómero a $\lambda_M = 379-450$ nm seguida de una banda muy intensa de emisión de excímero a 570 nm, la cual se debe a interacciones intramoleculares pireno-pireno. En contraste, en la serie de compuestos con el par pireno-porfirina (**TT2Py-Pf**, **QT2 Py-Pf**, **TT4Py-Pf** y **QT4Py-Pf**), se puede ver que la sustitución de un grupo pireno por un grupo porfirina da lugar a un apagamiento drástico de la luminiscencia, ya que en los espectros de fluorescencia de estos oligómeros solamente se aprecia una banda de emisión de monómero a $\lambda = 380-430$ nm, seguida de una banda de emisión a $\lambda = 470-550$ nm proveniente del segmento de oligotiofeno y una banda a $\lambda = 650$ nm, debida a la emisión proveniente de la porfirina después del fenómeno FRET. En el caso de los oligómeros **TT2Py-Pf**, **QT2 Py-Pf**, **TT4Py-Pf** y **QT4Py-Pf** no se observó ninguna banda de emisión de excímero, como era de esperarse.

Los rendimientos cuánticos de los compuestos obtenidos fueron calculados mediante el método estándar; para los monómeros (**M2Pf**, **M4Pf**) se utilizó como referencia tetrafenilporfirina en tolueno $\Phi=0.11$ y para los oligómeros se usó pireno en ciclohexano $\Phi=0.32$. Los rendimientos cuánticos fueron calculados usando la ecuación descrita por Fery Forgues y Lavabre.⁶² Los resultados obtenidos para los oligómeros con el par donador-aceptor pireno-porfirina se comparan con los obtenidos para los oligómeros con dos grupos pireno y se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Rendimientos cuánticos y eficiencia de Transferencia de Energía (E_{FRET} %) para los compuestos estudiados.

Compuesto	Rendimiento Cuántico Relativo (Φ_{Py}) ($\lambda_{\text{exc}} = 345 \text{ nm}$)	E_{FRET} % Transferencia de Energía
Pireno	0.32	-----
TPP	0.11	-----
M2Pf	0.18	-----
M4Pf	0.21	-----
TT2	0.68	-----
QT2	0.74	-----
TT4	0.69	-----
QT4	0.68	-----
TT2Py-Pf	0.035	96.5%
QT2Py-Pf	0.022	97.8%
TT4Py-Pf	0.069	93.1%
QTPy-Pf	0.046	95.4%

Como se puede ver, los monómeros (**M2Pf** y **M4Pf**), así como el compuesto porfirínico usado como referencia (**TTP**) muestran rendimientos cuánticos con valores de $\Phi = 0.18$, 0.21 y 0.11 para **M2Pf**, **M4Pf** y **TTP**, respectivamente. Con esto se muestra que la luminiscencia de la porfirina es mucha más modesta que la del pireno ($\Phi = 0.32$). Por otro lado, los oligómeros bien definidos conteniendo dos

Resultados y discusión segunda etapa

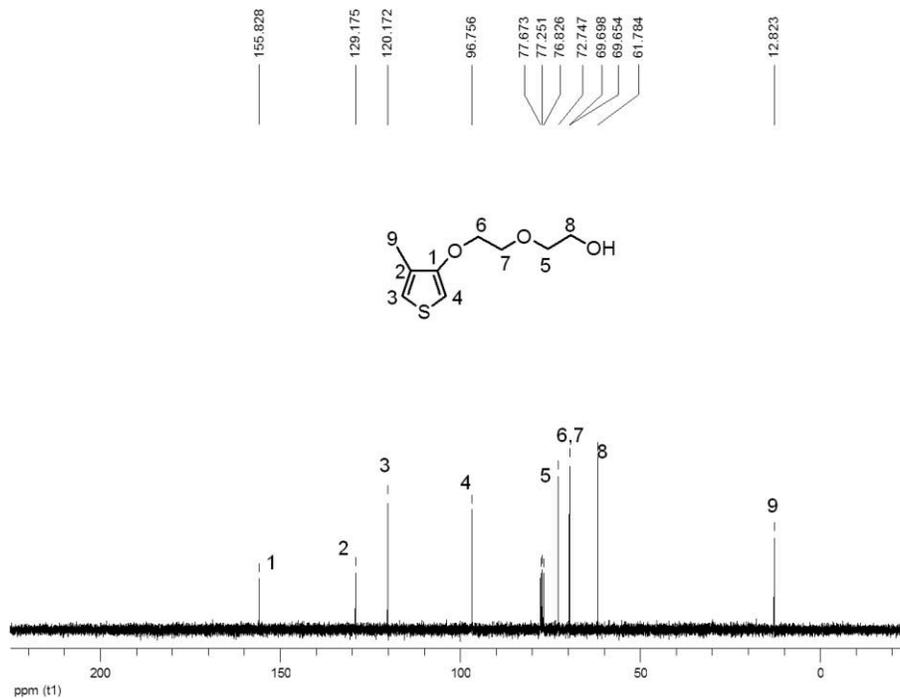
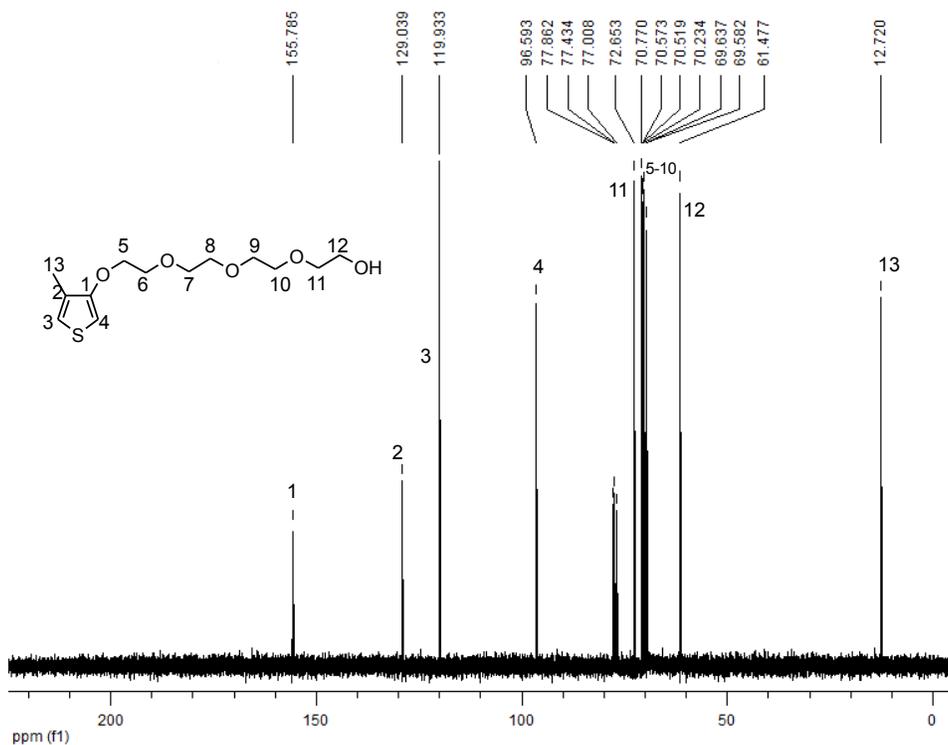
grupos pireno (**TT2**, **QT2**, **TT4**, **QT4**) muestran valores de rendimiento cuántico superiores al del pireno ($\Phi = 0.32$), con valores de Φ que varían entre 0.68 y 0.74, debido a la presencia de dos cromóforos pireno, lo cual induce la formación de excímeros, lo que incrementa la luminiscencia notablemente. No obstante, en la serie de oligómeros modelo que contienen el par donador-aceptor pireno-porfirina, se puede apreciar que el rendimiento cuántico decae drásticamente, debido a un fenómeno de transferencia de energía (FRET) del pireno a la porfirina, dando valores de rendimiento cuántico Φ en el intervalo de 0.022 – 0.069, lo que indica un apagamiento “quenching” casi total de la luminiscencia para estos oligómeros. En base a este apagamiento de fluorescencia se calcularon las eficiencias de transferencia de energía (E_{FRET}) para estos oligómeros, dando valores de $E_{\text{FRET}} = 96.5, 97.8, 93.1$ y 95.4% para **TT2Py-Pf**, **QT2Py-Pf**, **TT4Py-Pf** y **QT4Py-Pf**, respectivamente.

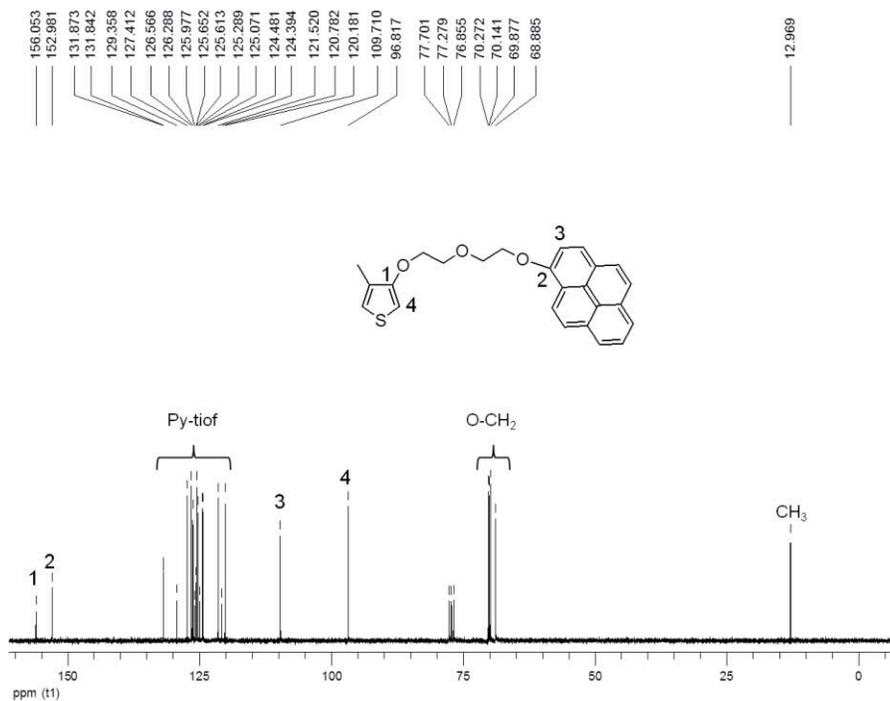
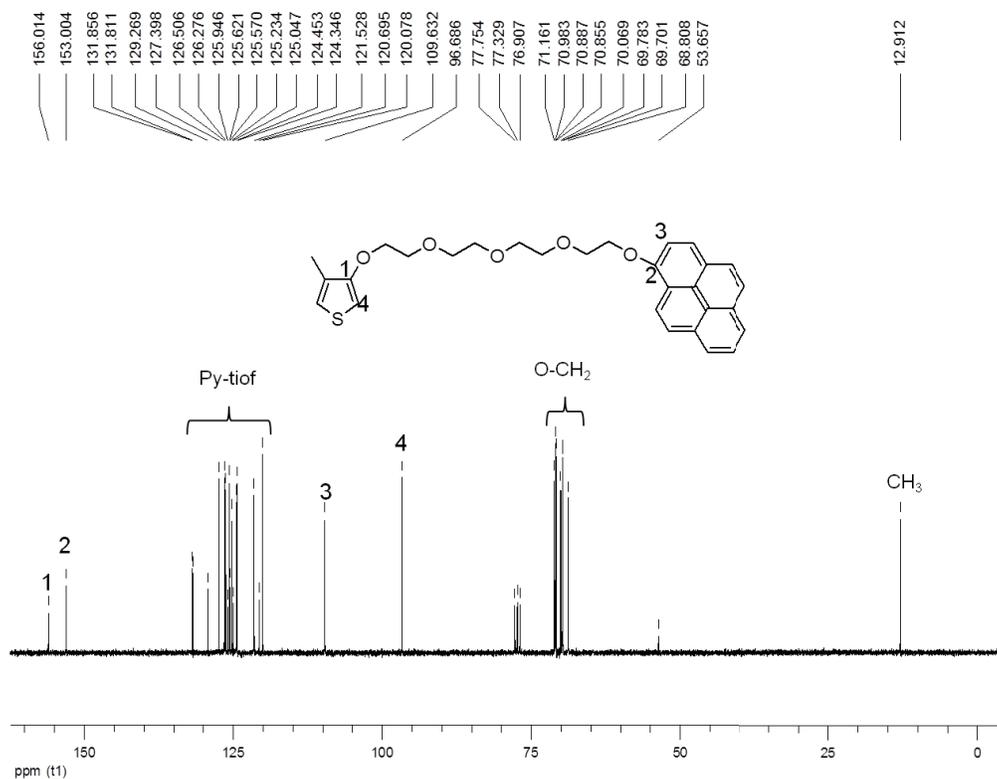
7.0 CONCLUSIONES

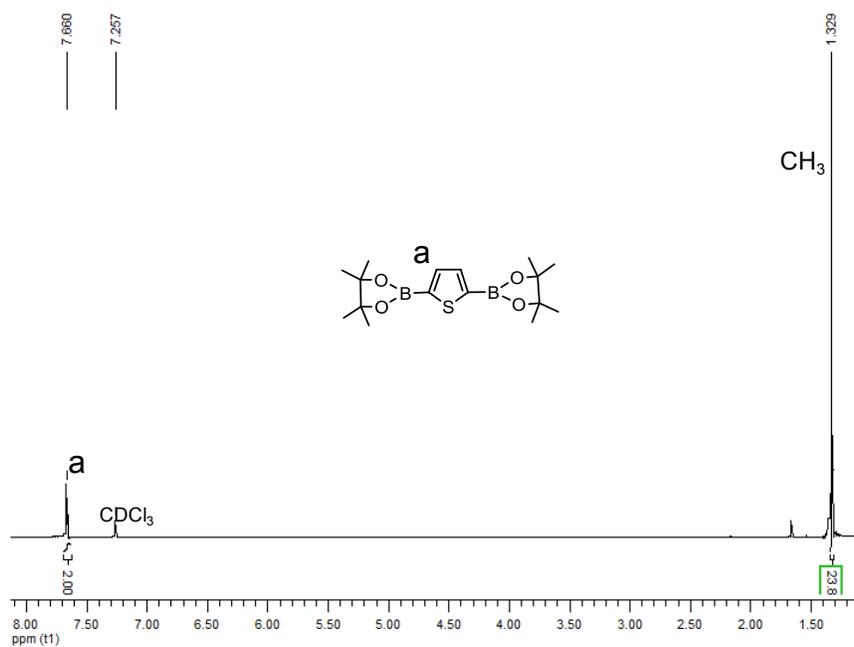
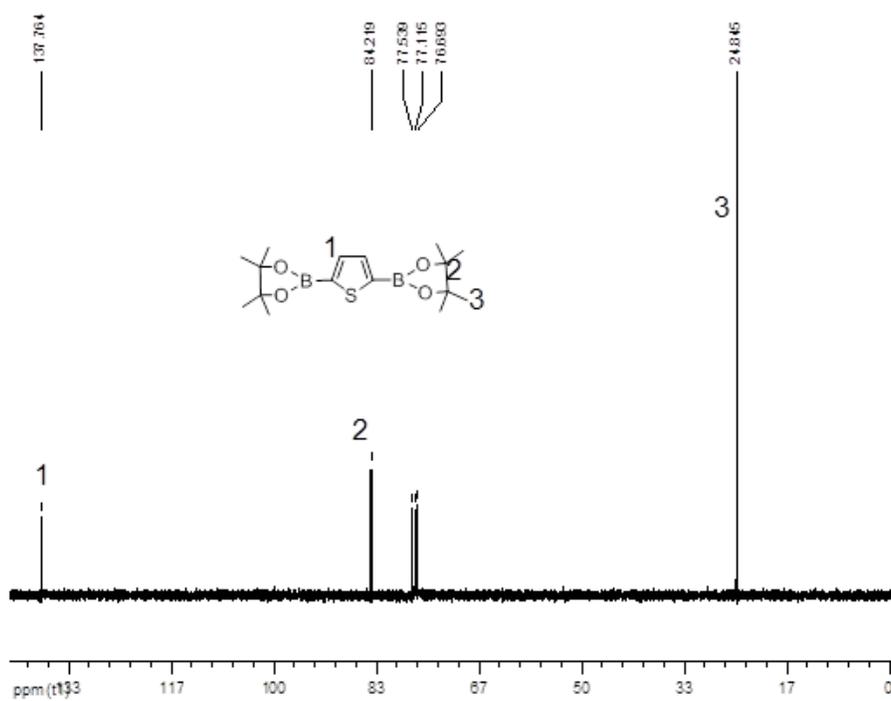
- Se sintetizó y caracterizó una nueva serie de oligotiofenos que contienen unidades de pireno unidos al esqueleto de oligotiofeno a través de espaciadores de oligo(etilenglicol) bien definidos.
- Las propiedades de absorción de los monómeros y los oligómeros exhibieron dos bandas de absorción a 280 y 350 nm, debidas a las transiciones $S_0 \rightarrow S_3$ y $S_0 \rightarrow S_2$ de las unidades de pireno. La banda de absorción del esqueleto de oligotiofeno también se puede apreciar alrededor de $\lambda = 385$ nm.
- Las propiedades fotofísicas (espectros de fluorescencia) de los monómeros (**M2** y **M4**) exhibieron una banda de emisión de “monómero” entre 350-450 nm, mientras que los oligómeros (**TT2**, **TT4**, **QT2** y **QT4**) presentaron la misma banda de emisión, seguida de una intensa emisión de excímero a 570 nm, lo que revela la presencia de interacciones intramoleculares pireno-pireno en estos oligómeros. Estas interacciones tienen lugar en el estado fundamental, lo que puede se puede confirmar mediante los espectros de absorción.
- En cuanto a la eficiencia de los compuestos sintetizados, se observó que entre más largo es el espaciador flexible y el esqueleto de oligotiofeno, más fuertes son las interacciones intramoleculares pireno-pireno. Este fenómeno se puede apreciar en los espectros de fluorescencia mediante la formación de excímeros de distinta intensidad.

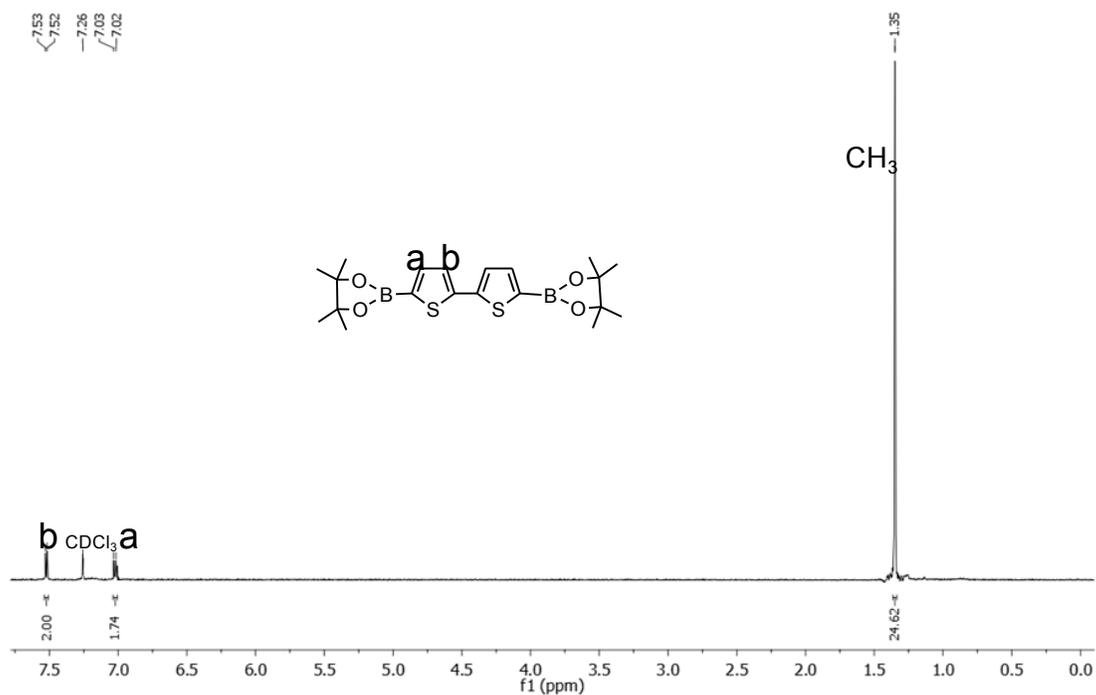
- Para la transferencia de energía, en la serie de compuestos con el par pireno-porfirina (**TT2Py-Pf**, **QT2 Py-Pf**, **TT4Py-Pf** y **QT4Py-Pf**) se aprecia un apagamiento drástico de la fluorescencia, ya que solo se observa una banda de emisión de monómero a $\lambda = 380-430$ nm, seguida de una banda de emisión a $\lambda = 470-550$ nm, debida al segmento de oligotiofeno y una banda a $\lambda = 650$ nm causada por la emisión de la porfirina después del fenómeno FRET.
- En la serie de oligómeros modelo que contienen el par donador-aceptor pireno-porfirina, el rendimiento cuántico decae drásticamente (valores en el rango $\Phi = 0.022 - 0.069$), debido a un fenómeno de transferencia de energía (FRET) del pireno a la porfirina
- Las eficiencias de transferencia de energía (E_{FRET}) se calcularon para cada oligómero, dando valores de $E_{\text{FRET}} = 96.5, 97.8, 93.1$ y 95.4% para **TT2Py-Pf**, **QT2Py-Pf**, **TT4Py-Pf** y **QT4Py-Pf**, respectivamente. En todos los casos los porcentajes de transferencia de energía son muy altos y cercanos al 100%.
- Perspectivas a futuro. Se está llevando a cabo la síntesis de oligotiofenos con fulereno ya que este es un mejor aceptor respecto a la porfirina. Además sería interesante evaluar estos compuestos en aplicaciones como: diodos orgánicos electroluminiscentes (OLED's), así como en celdas fotovoltaicas para verificar la eficiencia de estos compuestos en dispositivos.

8.0 ANEXOS

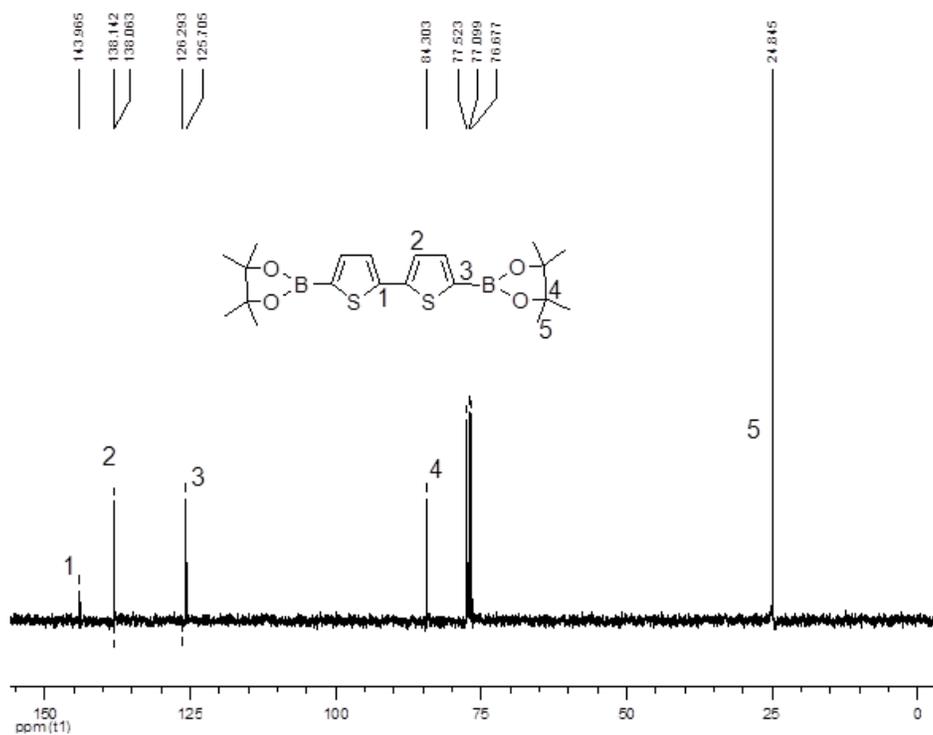
Espectro RMN ^{13}C del 3-metil-4-(diethoxy)tiófeno (1) en CDCl_3 .Espectro RMN ^{13}C del 3-metil-4-(tetraethoxy)tiófeno (2) en CDCl_3 .

Espectro RMN ¹³C del 3-metil-4-(4-(1-pirenil)di-etoxi)tiofeno (M2) en CDCl₃.Espectro RMN ¹³C del 3-metil-4-(4-(1-pirenil)tetra-etoxi)tiofeno (M4) en CDCl₃.

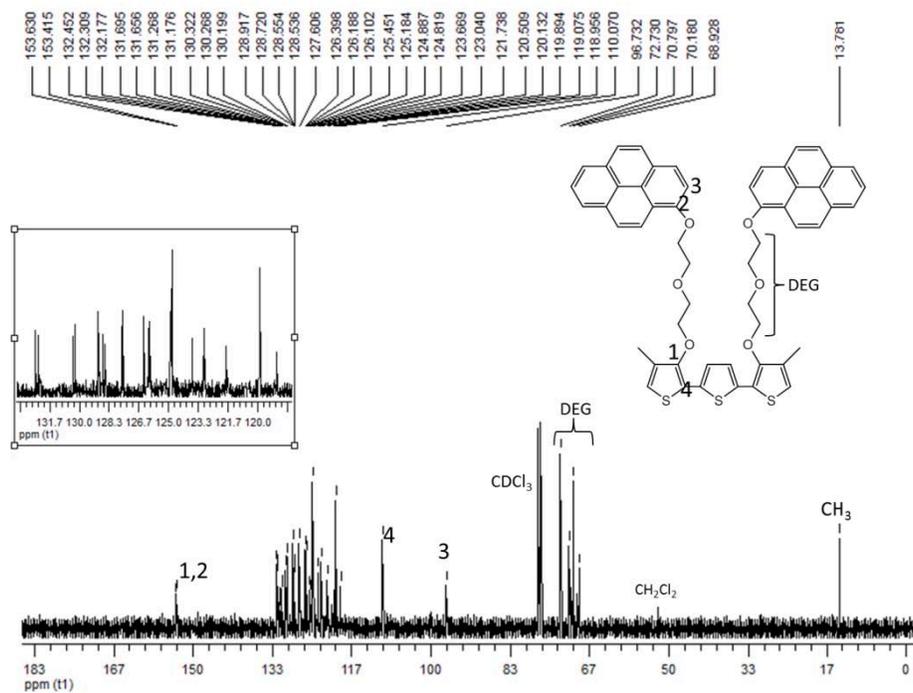
Espectro RMN ¹H del 2,5-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)tiofeno (10) en CDCl₃.Espectro RMN ¹³C del 2,5-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)tiofeno (10) en CDCl₃.



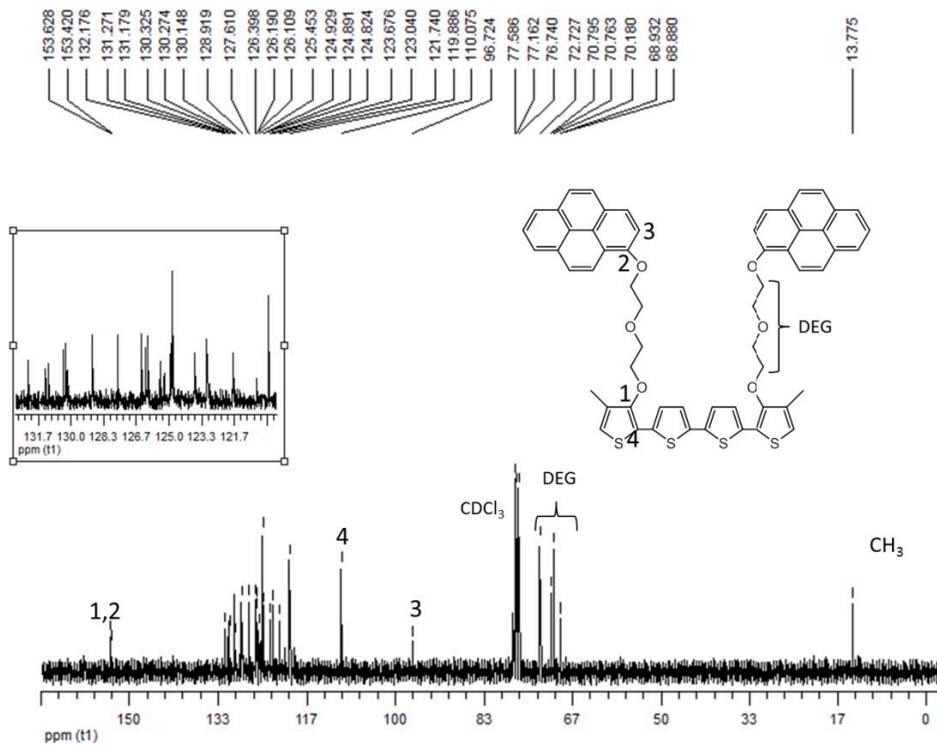
Espectro RMN ¹H del 5,5'-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-2,2'-bitiofeno (11) en CDCl₃.



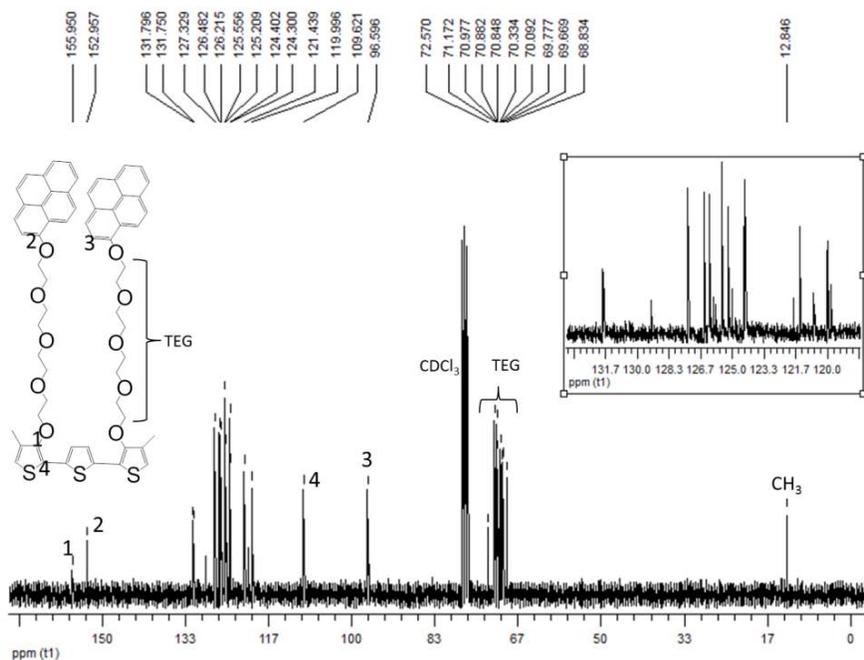
Espectro RMN ¹³C del 5,5'-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-2,2'-bitiofeno (11) en CDCl₃.



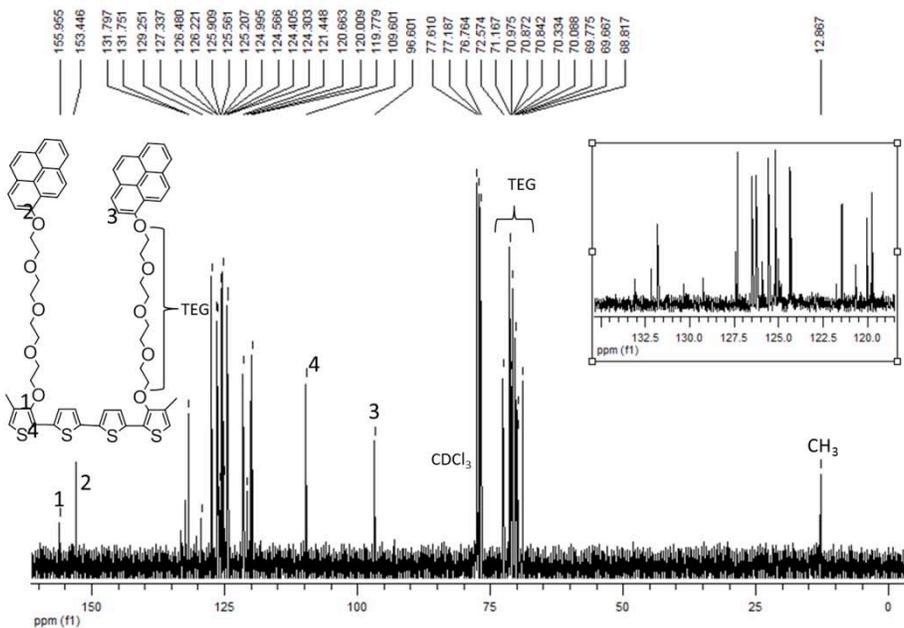
Espectro RMN ¹³C del trímero *TT2* en CDCl₃.



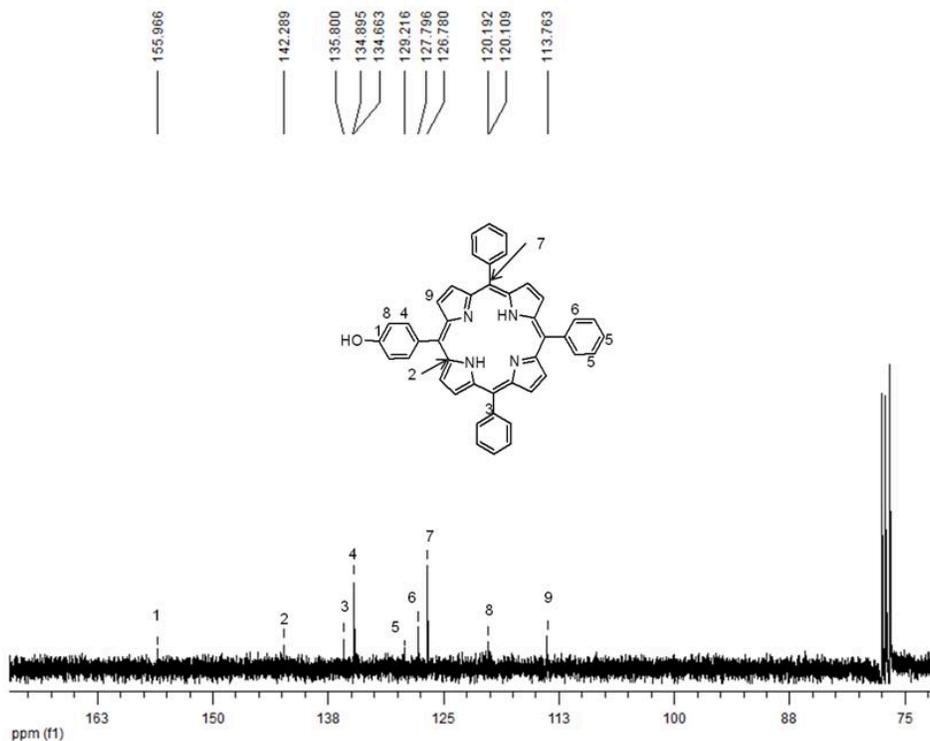
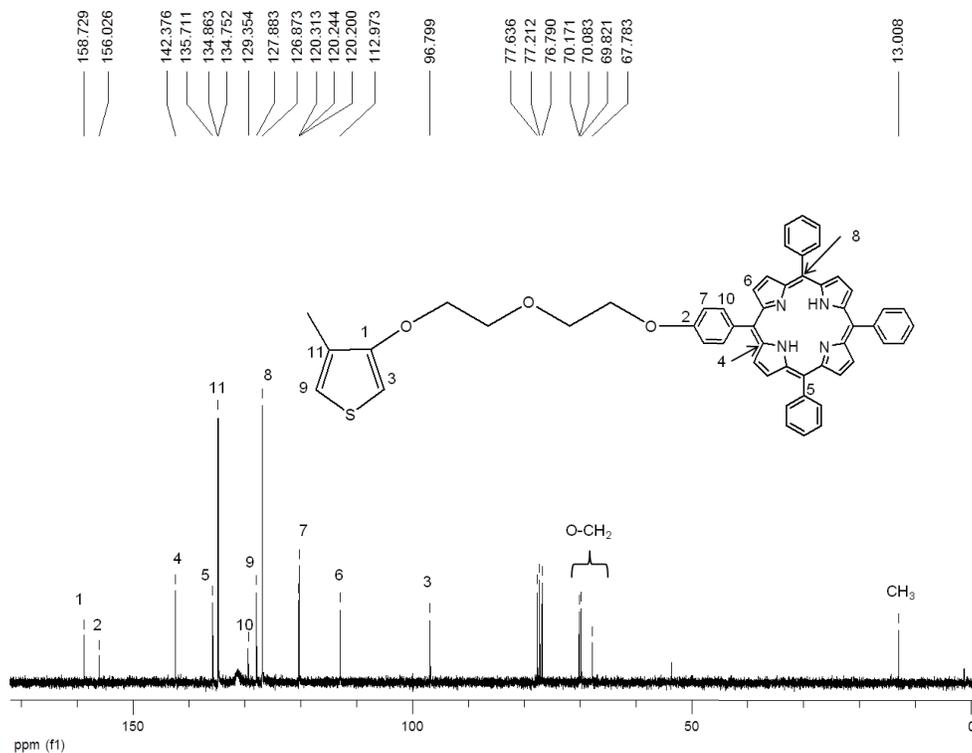
Espectro RMN ¹³C del tetrámero *QT2* en CDCl₃.

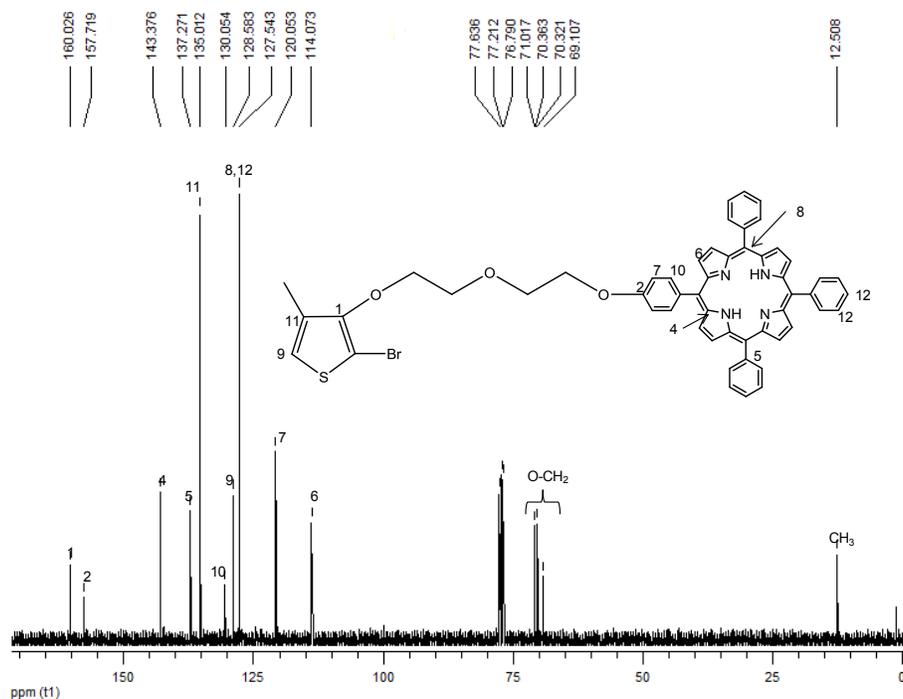


Espectro RMN ¹³C del *trímero TT4* en CDCl₃.

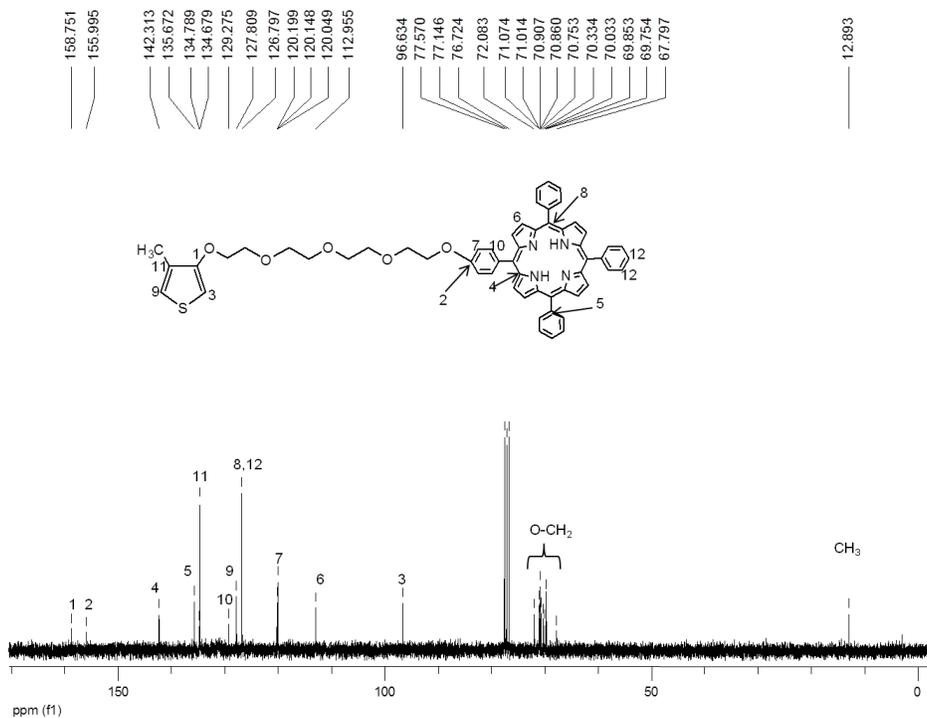


Espectro RMN ¹³C del *tetrámero QT4* en CDCl₃.

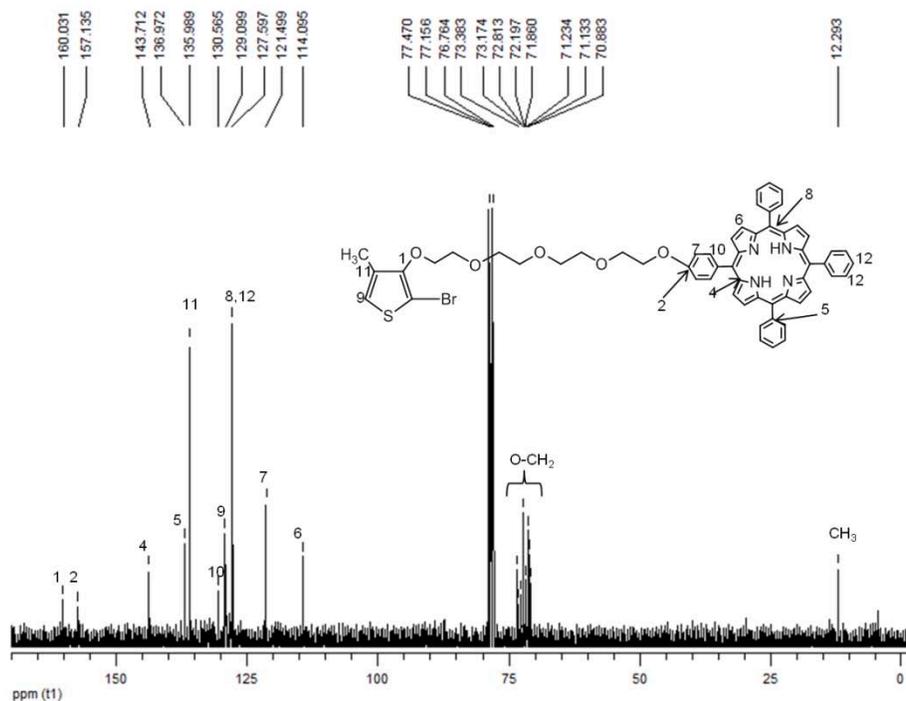
Espectro RMN ^{13}C de 5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina (**Pf**) en CDCl_3 .Espectro RMN ^{13}C de 3-Metil-4-(4-(1-(5-fenil-10,15,20-trifenilporfirina))dietoxi)tiófeno (**M2Pf**) en CDCl_3 .



Espectro RMN ^{13}C de 2-bromo-4-metil-3-(3-(1-(5-fenil-10,15,20-trifenilporfirina))dietoxi)tiofeno (12) en CDCl_3 .



Espectro RMN ^{13}C de 3-metil-4-(4-(1-(5-fenil-10,15,20-trifenilporfirina))tetraetoxi)tiofeno (M4Pf) en CDCl_3 .



Espectro RMN ^{13}C de 2-bromo-4-metil-3-(3-(1-(5-fenil-10,15,20-trifenilporfirina))tetraetoxi)tiofeno (**13**) en CDCl_3 .

9.0 BIBLIOGRAFÍA

1. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 578.
2. M. Vanjinathan, H. Lin, A.S. Nasar. *Macromol. Chem. Phys*, 212, **2011**, 849.
3. H. N. Mc Coy, W.C. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 33, **1911**, 273.
4. H. Akamatu, H. Inokutchi, Y. Matsunaga, *Nature.*, 173, **1954**, 168.
5. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti. Acad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.*, 25, **1958**, 3.
6. J. Ferraris, D.O. Cowan, V.V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, **1973**, 948.
7. H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 12, **1974**, 11.
8. R. L. Greene, G.B. Street, L.J. Suter, *Phys. Rev. Lett.*, 34, **1975**, 577.
9. (a) H. Shirakawa, *Synth. Met.*, 125, **2002**, 3; (b) A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 125, **2002**, 11; (c) A. J. Heeger, *Synth. Met.*, 125, **2002**, 23.
10. (a) A. F. Díaz, J.I. Crowley, J. Bargon, G.P. Gardini, J.B. Torrance, *J. Electroanal Chem.*, 12, **1981**, 355; (b) G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal Chem.*, 135, **1981**, 173; (c) M. Kobayashi, J. Chen, T.C. Chung, F. Maredo, A.J. Heeger, F. Wudl, *Synth. Met.*, 9, **1984**, 77; (d) A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, S.L. Mu, N.D.L. Somasiri, W. Wu, S.I. Yaniger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, **1985**, 173.
11. (a) R.L. Elsembaumer, K.Y. Jen, R. Oboodi, *Synth. Met.*, 15, **1986**, 169; (b) M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyana, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 873, **1986**; (c) S.

- Hotta, S. Rughooputh, A. J. Heeger, F. Wudl, *Macromolecules.*, 20, **1987**, 212; (d) D.D. Cunningham, L. Lagurren-Davidson, H.B. Mark, C.V. Pham, H. Zimmer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 1021.
12. (a) D.D. Graf, R.G. Duan, J.P. Campbell, L.L. Miller, K.R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, **1997**, 5888; (b) T.F. Otero, S. Villanueva, E. Brillas, J. Carrasco, *J. Acta Polymerica.*, 49, **1998**, 433.
13. J.L. Brédas, *Conjugated Oligomers, Polymers, and Dendrimers: From Polyacetylene to DNA*, de Boeck Université, **1998**.
14. H.S. Nalwa (ed.), *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*, John Wiley: New York, **1997**.
15. F. Garnier, G. Horowitz, D. Fichou, A. Yassar, *Synth. Met.*, 81, **1996**, 163.
16. W. Osikowicz, A.W. Denier van der Gon, X. Crispin, M.P. de Jong, R. Friedlein, L. Groenendaal, M. Fahlman, D. Beljonne, R. Lazzaroni, W.R. Salaneck, *J. Chem. Phys.*, 119, **2003**, 10415.
17. (a) S. Baumgarten, K. Müllen, *Top. Curr. Chem.*, 169, **1994**, 1; (b) J.L. Brédas, R. Silvey, D.S. Boudrax, R.R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 6555; (c) D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Modelli, M. Fabricio, G.J. Diestefano, *J. Phys. Chem.*, 94, **1990**, 5761.
18. K. Müllen , G. Wegner (eds), *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH: Weinheim, **1998**.
19. D. Fichou, *Handbook of Oligo-and Polythiophenes*, Wiley, Weinheim, **1999**.
20. C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A. da Silva Filho, J.L. Brédas, P.C. Ewbank, K.R. Mann, *Chem. Mater.*, 16, **2004**, 4436.

21. (a) H.E. Katz, L. Torsi, A. Dodabalapur, *Chem. Mater.*, **7**, **1995**, 2235; (b) R. Hajlaoui, D. Fichou, G. Horowitz, B. Nessakh, M. Constant, F. Garnier, *Adv. Mater.*, **9**, **1997**, 557.
22. (a) F. Geiger, M. Stoldt, H. Schweizer, P. Bäuerle, E. Umbach, *Adv. Mater.*, **5**, **1993**, 922; (b) G. Horowitz, P. Delannoy, H. Bouchriha, F. Deloffre, J.L. Fave, F. Garnier, R. Hajlaoui, M. Heyman, F. Kouki, P. Valat, V. Wintgens, A. Yassar, *Adv. Mater.*, **6**, **1994**, 752.
23. D. Fichou, J.M. Nunzi, F. Charra, N. Pfeffer, *Adv. Mater.*, **6**, **1994**, 64.
24. F. Charra, M.P. Lavie, A. Lorin and D. Fichou, *Synth. Met.*, **65**, **1994**, 13.
25. D. Fichou, *J. Chem. Mater.*, **10**, **2000**, 571.
26. (a) K. Waragai, H. Akamichi, S. Hotta, H. Kano, H. Sakaki, *Phys. Rev. B*, **52**, **1995**, 1786; (b) L. Torsi, A. Dodabalapur, L.J. Rothberg, A.W.P. Fung, H. E. Katz, *Phys. Rev. B.*, **57**, **1998**, 2271.
27. (a) H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **125**, **2002**, 3; (b) A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **125**, **2002**, 11; (c) A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **125**, **2002**, 23.
28. a) C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A. Da Silva Filho, J.L. Bredas, P.C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.*, **16**, **2004**, 4436; b) G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **10**, **1998**, 365.
29. a) D. Fichou, G. Horowitz, Y. Nishikitani, F. Garnier, *Chemtromics.*, **3**, **1988**, 176; b) G. Horowitz, D. Fichou. X, Peng, Z. Xu, F. Garnier. *Solid State Commun.*, **72**, **1989**, 381; c) F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries. P. Alnot, *J. Am. Chem Soc.*, **115**, **1993**, 8761.

30. a) D. Fichou, S. Delysse, J. M. Nunzi, *Adv. Mater.*, 9, **1997**, 1178; b) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, 10, **2000**, 1; c) H. Yanagi, T. Koyama, *App. Phys. Lett.*, 75, **1999**, 187; d) M. Nagawa, R. Hibino, S. Hotta, H. Yanagi, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Tanigushi, *App. Phys. Lett.*, 80, **2002**, 544; e) F. Cicoira, C. Santato, M. Melucci, L. Favaretto, M. Gazzano, M. Muccini, G. Barbarella, *Adv. Mater.*, 18, **2006**, 169.
31. Leclerc, M. *Adv. Mater.*, 11, **1999**, 1491.
32. N. DiCésare, M. Belletête, E. Rivera, M. Leclerc, G. Durocher. *J. Phys. Chem. A.*, 103, **1999**, 3864.
33. Y. Aso, T. Okai, Y. Kawaguchi, T. Otsubo, *Chem. Lett.*, **2001**, 420.
34. F. Moggia, C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, P. Raynal, H. Brisset, F. Fages, *Mater. Chem.*, 16, **2006**, 2380.
35. E. Rivera, M. Belletête, X.X. Zhu, G. Durocher, R. Giasson, *Polymer.*, 43, **2002**, 5068.
36. a) E. Rivera, R. Wang, X.X. Zhu, D. Zargarian, R. Giasson, *J. Mol. Catal. A.*, 204, **2003**, 325 ; b) M. Belletête, E. Rivera, R. Giasson, X.X. Zhu, G. Durocher, *Synth. Met.*, 143, **2004**, 37; c) E. Rivera, M. Aguilar-Martínez, G. Terán, R.F. Flores, J.A. Bautista-Martínez, *Polymer* 46, **2005**, 4789.
37. E.G. Morales-Espinoza, E. Aguilar-Ortíz, A. Vázquez-Arce, H. Vázquez-Torres, E. Rodríguez-Alba, E. Rivera, *Synth. Met.*, 199, **2015**, 223.
38. Duhamel, J. *Acc. Chem. Res.*, 39, **2006**, 953.
39. M. Ogawa, A. Momotake, T. Arai., *Tetrahedron Letters.*, 45, **2004**, 8515.
40. C. Keyes-Baig, J. Duhamel, S. Wettig. *Langmuir.*, 27, **2011**, 3361.

41. Yip, J. Duhamel, J.. Bahun, G. J.; Adronov. *J. Phys. Chem. B.*, **114**, **2010**, 10254.
42. F.M. Winnik. *Chem. Rev.*, **93**, **1993**, 587.
43. J. Duhamel. *Langmuir.*, **28**, **2012**, 6527.
44. a) G. Zaragoza-Galán, M. Fowler, J. Duhamel, R. Rein, N. Solladié, E. Rivera, *Langmuir.*, **28**, **2012**, 11; b) G. Zaragoza-Galán, M. Fowler, R. Rein, N. Solladié, J. Duhamel, E. Rivera, *J. Phys. Chem. C.* **118**, **2014**, 8; c) G. Zaragoza-Galán, J. Ortíz-Palacios, B.X. Valderrama, A.A. Camacho-Dávila, D. Chávez-Flores, V.H. Ramos-Sánchez, E. Rivera, *Molecules.*, **19**, **2014**, 352.
45. T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya. *J. Mater. Chem.*, **12**, **2002**, 2565.
46. H.L. Anderson. *Chem. Commun.*, **1999**, 2323.
47. J.B. Kim, J.J. Leonard, F.R. Longo. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, **1972**, 3986.
48. D.J. Quimby, F.R. Longo. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, **1975**, 5111.
49. J.S. Lindsey, I.C. Schreiman; H.C. Hsu; P.C. Kewrney, A.M. Margueretazz. *J. Org. Chem.*, **52**, **1987**, 827.
50. P. Ceroni, G. Bergamini, F. Marchioni, V Balzani. *Prog. Polym. Sci.*, **30**, **2005**, 453.
51. J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* 3rd Ed.; Springer: New York, **2006**.
52. P. Ceroni, M. Venturi. *Aust. J. Chem.*, **64**, **2011**, 131.

53. W. L.E. Armarego, C.L.L. Chai. *Purification of laboratory chemicals*, fifth edition, Butterworth-Heinemann, Australia, **2003**.
54. S. Almeida, E. Rivera, J. M. Reyna-Gonzalez, G. Huerta, F. Tapia, M. Aguilar-Martínez. *Synth. Metals* 159, **2009**, 1215.
55. F. Tapia, J.M. Reyna-Gonzalez, G. Huerta, S. Almeida, E. Rivera. *Polym. Bull.* 64, (6), **2010**, 581
56. R. K .Sehgal; S. Kumar. *Org. Prep. Proced. Int.*, 21, **1989**, 223.
57. Y. Goldberg, H. Alper. *J. Org. Chem.*, 58, **1993**, 3072.
58. Z. Wu, A. Li a, B. Fan, F. Xue, C. Adachi, J. Ouyang. *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, 95, **2011**, 2516.
59. P. Anant, N. T. Luca, J. M. Ball, T. D. Anthopoulos, J. Jacob. *Synth. Metals.*, 160, **2010**, 1987.
60. A. Vazquez-Arce, G. Zaragoza-Galán, E. Aguilar-Ortiz, E.G. Morales-Espinoza, E. Rodríguez-Alba, E. Rivera. *Des. Monomers Polym.*, 17, (1), **2014**, 78.
61. N. DiCesare, M. Belletête, C. Marrano, M. Leclerc, G. Durocher. *J. Phys. Chem. A* (parts 1 and 2)., 103, **1999**, 795.
62. S. Fery-Forgues, D. Lavabre. *Journal of Chemical Education.* 76 (9), **1999**, 1260.
63. S. Carturana, M. Tonezzer, A. Quaranta, G. Maggioni, M. Buffa, R. Milan. *Sensors and Actuators B.*, 137, **2009**, 281.



Synthesis, characterization and optical properties of novel oligothiophenes bearing pyrene units attached via well defined oligo (ethylene glycol) spacers



Efraín Rodríguez-Alba, Jesús Ortíz-Palacios, Eric G. Morales-Espinoza, Mireille Vonlanthen, Bianca X. Valderrama, Ernesto Rivera *

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 February 2015
Received in revised form 15 April 2015
Accepted 9 May 2015
Available online xxx

Keywords:

Oligothiophene
Pyrene
Optical Properties
Fluorescence

ABSTRACT

Two new thiophene monomers bearing pyrene units attached via di(ethylene glycol) and tetra(ethylene glycol) spacers were synthesized, 3-methyl-4-(diethoxy) thiophene (**M2**) and 3-methyl-4-(tetraethoxy) thiophene (**M4**). These monomers were linked to thiophene and bithiophene via a Suzuki coupling reaction to give the corresponding terthiophenes and quaterthiophenes: [3,3-(di (diethoxypyrene)), 4,4''dimethyl-2,2':5'2''-terthiophene (**TT2**)], [3,3-(di(tetraethoxypyrene)), 4,4''dimethyl-2,2':5'2''-terthiophene (**TT4**)], [3,3''-di(diethoxypyrene), 4,4''methyl-2,2':5':2'':5'',2'''-quaterthiophene (**QT2**)], and [3,3''-di(tetraethoxypyrene), 4,4''methyl -2,2':5':2'':5'',2'''-quaterthiophene (**QT4**)]. The obtained oligothiophenes were characterized by ¹H, ¹³C NMR spectroscopies and MALDI-TOF mass spectrometry. The optical properties of these compounds were studied by absorption and fluorescence spectroscopy. The absorption spectra of these compounds exhibited a broad absorption band at $\lambda_{\max} = 350$ nm arising from the $S_0 \rightarrow S_2$ transition of the pyrene group. This broadening is an indication of the presence of pyrene–pyrene interactions in the ground state. A discrete band at $\lambda = 385$ nm due to the $S_0 \rightarrow S_1$ transition ($n-\pi^*$) of the oligothiophene backbone was also observed. The emission spectra of oligomers **TT2**, **TT4**, **QT2** and **QT4** showed a “monomer emission” band at $\lambda_M = 379$ –450 nm followed by an intense excimer emission band at $\lambda_E = 570$ nm due to intramolecular pyrene–pyrene interactions. The effect of the flexible spacer length as well as that of the oligomer backbone influences significantly the formation of pyrene–pyrene complexes.

©2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Polythiophenes have been widely studied in the last 25 years because they show reasonably good stability, ease of structural modification, controllable optical properties and electrochemical behaviour [1–3]. Nevertheless its applications were limited because of its insolubility in many organic solvents, due to its extended π -conjugated structure [4]. Oligothiophenes are very promising for the development of novel organic electronic materials. For instance, the conducting properties of tetramers and hexamers have allowed the development of organic semiconductors and light-emitting diodes [5,6]. Oligothiophenes also show chromic effects similar to those found for their corresponding polymers [7,8]. Later, alkyl chains have been incorporated into

the thiophene units in order to get monomers able to give soluble polymers. The incorporation of alkoxy groups into polythiophenes increases significantly their conductivity without diminishing their solubility in organic solvents [9,10].

It is very well known that π -conjugated oligomers are considered as promising materials since their optical and electrical properties make them excellent prospects for the elaboration of optoelectronic devices such as OFETs [11], OLEDs [12], electro-optic modulators and photovoltaic cells [13]. In oligothiophenes, the high conjugation degree causes a red-shift of the absorption and emission transition bands to the visible range, a significant reduction of the oxidation potentials as well as a high stabilization of the resulting radical-cation species, which is helpful for the elaboration of electronic materials [14].

On the other hand, pyrene is a fluorescent probe that has been widely used for polymer labeling because it easily forms excimers. Moreover, pyrene has a longer singlet lifetime than other chromophores, which facilitates the excimer formation. The main

* Corresponding author. Tel.: +52 55 5622 4733; fax: +52 55 5616 1201.
E-mail address: rivanje@unam.mx (E. Rivera).

photophysical properties of pyrene excimers have been studied in detail by Winnik [15]. An excimer emission band appears if an excited-state molecule associates with a ground-state molecule after which the photon is delocalized over the conjugate to show a net change in the fluorescence spectral profile. The resulting photophysical properties give us useful information about the conjugated geometry, internal stacking and long distance pyrene–pyrene interactions.

In a previous work Aso et al. [16] improved the emission properties of oligothiophenes modified it with pyrene units at the 2- or 3-positions (Fig 1a). The insertion of pyrenes has the advantage of not only enhancing the fluorescence but also the thermal stability and charge-transport capability of the oligothiophene films.

Moggia et al. [17] prepared pyrene-substituted oligothiophene derivatives (Fig 1b) in order to study the influence of the pyrene groups on the opto-electronic properties. Spectroscopic studies in solution show that the introduction of the pyrene moieties induces a significant extension of electronic conjugation and, consequently, a reduction of the gap value.

In our research group, we have synthesized and characterized different series of π -conjugated polymers and oligomers bearing pyrene units in their structure [18]. We studied the effect of the internal stacking in the optical and photophysical properties [19–22]. Very recently, we carried out the incorporation of pyrene units into dendritic molecules bearing porphyrin and fullerene moieties in order to study the fluorescence energy transfer phenomenon (FRET) as a function of the distance between the donor (pyrene) and the acceptor group (porphyrin or fullerene) [23–25]. We reported also a series of polythiophenes containing pyrene groups attached via alkyl chains. These polymers exhibited good thermal stability and showed the presence of non parallel intramolecular pyrene–pyrene interactions [26].

Oligothiophene systems exhibit outstanding opto-electronic properties arising from their well defined conjugated backbone

and the chromophores attached to it [27]. Indeed, the molecular architecture of the oligomers can be modified by changing the conjugated backbone length or by the incorporation of photoactive chromophores such as pyrene. This strategy is very useful to modulate their optical and photophysical properties in order to develop luminescent materials [28–30].

Here, we describe the synthesis, characterization and optical properties of a series of oligothiophenes [terthiophenes (TT2, TT4) and quaterthiophenes (QT2, QT4)], where TT means Terthiophene, QT means Quaterthiophene, 2 and 4 indicate the presence of di (ethylene glycol) and tetra(ethylene glycol) chains, respectively. These oligothiophenes bearing pyrene units attached via di (ethylene glycol) and tetra(ethylene glycol) spacers (Fig 2) were prepared in order to study the influence of the geometry of the molecules on the optical properties and the formation of excimers. Monomers and oligomers were characterized by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopies and MALDI-TOF mass spectrometry. Finally their optical properties of were studied by absorption and fluorescence spectroscopy.

2. Experimental work

2.1. Apparatus

^1H NMR and ^{13}C NMR spectra of all the compounds were carried out in CDCl_3 solution, using a Bruker Avance 400 spectrometer, operating at 400 MHz and 100 MHz for ^1H and ^{13}C , respectively. MALDI-TOF mass spectra of the oligomers were recorded using dithranol as matriz, on a Bruker Daltonics flexAnalysis

Absorption spectra of the oligomers in CHCl_3 solution (spectrometric grade, concentration $1 \times 10^{-5}\text{M}$) were scanned on a Varian Cary 1 Bio UV/vis spectrophotometer model 8452A using quartz cells with a width of 1 cm. Steady state fluorescence spectra were recorded on a Photon Technology International LS-100 steady-state system with a pulsed Xenon flash lamp as the

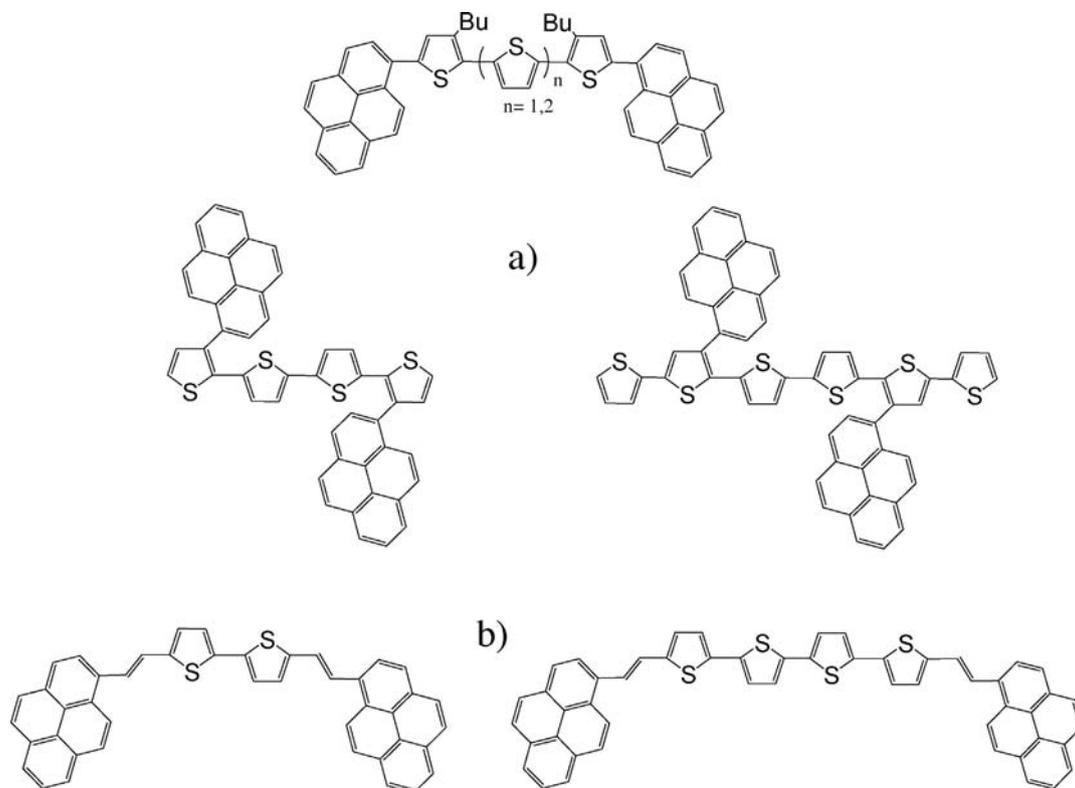


Fig. 1. (a) Chemical structure of pyrene-modified oligothiophenes, (b) pyrene-modified oligothiophenes Moggia.

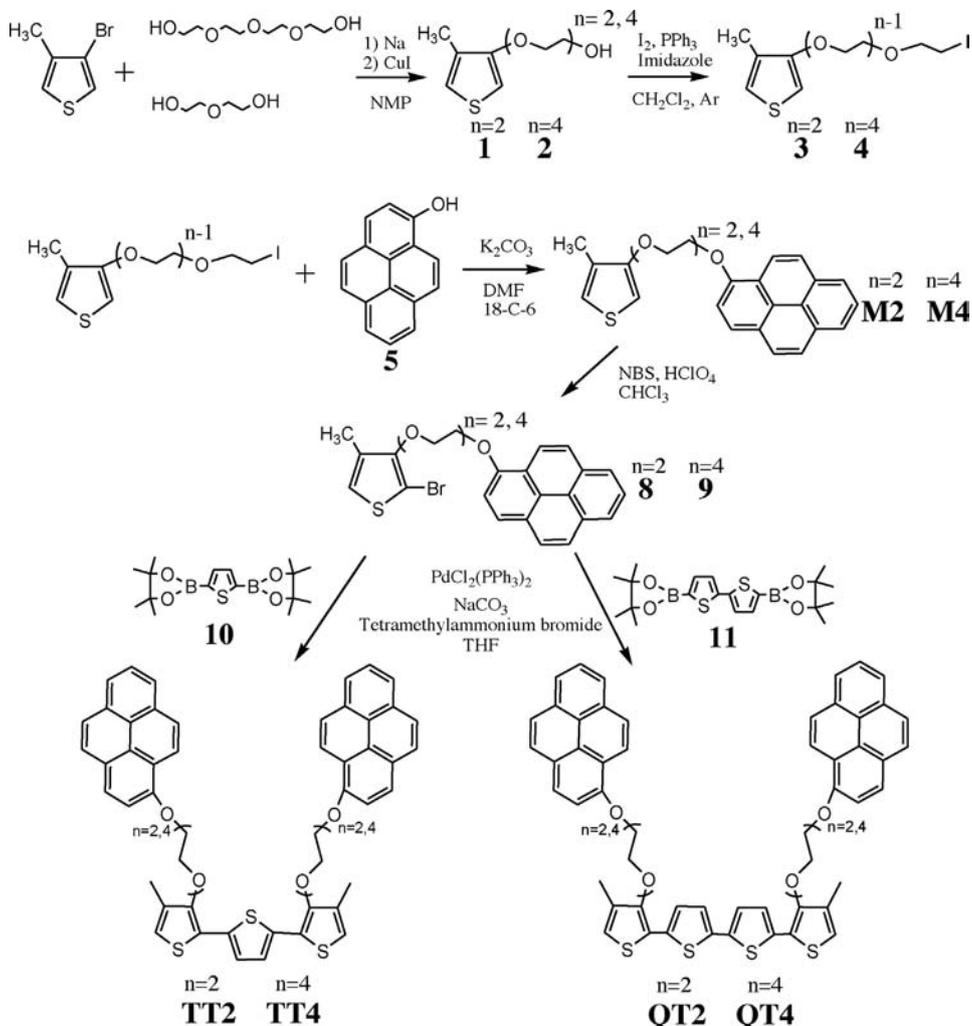


Fig. 2. Synthesis of oligothiophenes **TT2**, **TT4**, **QT2**, **QT4**.

light source. The slit widths on the excitation and emission monochromators equaled 1 and 1 nm, respectively. All spectra were obtained in CHCl_3 solution (spectrometric grade, concentration $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ for all compounds), with the usual right-angle configuration, exciting at $\lambda = 345 \text{ nm}$.

2.2. Chemicals

All the reagents involved in the synthesis were purchased from Aldrich and used as received. The solvents used in the reactions were dried and purified by simple distillation.

2.3. Synthesis of monomers and oligomers (terthiophenes and quaterthiophenes)

3-Methyl-4-(diethoxy) thiophene (**1**) was synthesized using a similar procedure reported by our research group [31,32]. Di (ethylene glycol) (7.49 g, 70.6 mmol) and Na (1.68 g, 73.3 mmol) were reacted at 80°C for 4 h under nitrogen atmosphere to give the corresponding alkoxide. Afterwards, a mixture of 3-bromo-4-methylthiophene (5.0 g, 28.2 mmol), CuI (5.9 g, 31 mmol) in NMP (60 mL) was added and the reaction mixture, which was heated at 110°C for 48 h. Then, it was cooled to room temperature, filtered, and the filtrates were extracted with diethyl ether ($3 \times 50 \text{ mL}$). The solution was dried with anhydrous MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. Finally, the product was purified by column

chromatography in silica gel, using hexane:ethyl acetate (60:40) as eluent to give **1** as a light yellow oil (2.68 g, 13.4 mmol). Yield: 47%.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) (Fig. 3): 6.81–6.78 (m, 1H, H^2), 6.15 (d, 1H, $J = 2.9 \text{ Hz}$, H^2), 4.09 (t, 2H, Thioph—O— CH_2 , $J = 0.3 \text{ Hz}$), 3.83 (t, 2H, Thioph—O— CH_2 — CH_2 , $J = 0.3 \text{ Hz}$), 3.71 (t, 2H, HO— CH_2 — CH_2 , $J = 0.3 \text{ Hz}$), 3.65 (t, 2H, HO— CH_2 — CH_2 , $J = 0.9 \text{ Hz}$), 2.08 (s, 3H, CH_3 —Thioph).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): 155.8 (1C, Thioph—O), 129.17 (1C, Thioph— CH_3), 120.1 (1C, C5-Thioph), 96.75 (1C, C2-Thioph), 72.74 (1C, CH_2 — CH_2 —OH), 69.69 (1C, Thioph—O— CH_2), 69.65 (1C, Thioph—O— CH_2 — CH_2), 61.78 (1C, CH_2 —OH), 12.82 (1C, CH_3).

3-Methyl-4-(tetraethoxy) thiophene (**2**) was synthesized using a similar procedure as that described for the previous compound [33]. Tetra(ethylene glycol) (13.74 g, 70.75 mmol) and Na (1.71 g, 27.8 mmol) were reacted at 80°C for 4 h under nitrogen atmosphere to give the corresponding alkoxide. Afterwards, a mixture of 3-bromo-4-methylthiophene (5.0 g, 28.2 mmol), CuI (5.71 g, 29.9 mmol) in NMP (10 mL) was added and the reaction mixture, which was heated at 110°C for 48 h. Then, it was cooled to room temperature, filtered, and the filtrates were extracted with diethyl ether ($3 \times 50 \text{ mL}$). The solution was dried with anhydrous MgSO_4 , and concentrated under reduced pressure. Finally, the crude product was purified by column chromatography in silica gel, using hexane:ethyl acetate (1:1) as eluent to give **2** as a light yellow oil (3.96 g, 13.5 mmol). Yield: 48%.

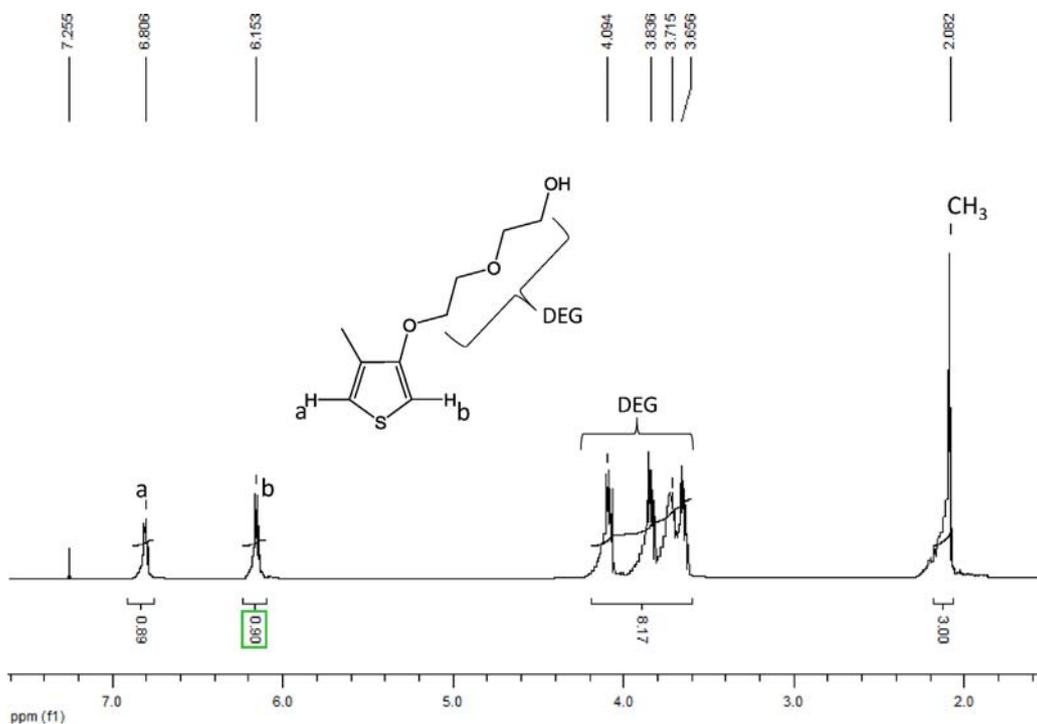


Fig. 3. ¹H NMR spectrum of 3-methyl-4-(diethoxy) thiophene (**1**) in CDCl₃ solution.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): 6.79–6.81 (m, 1H, H⁵), 6.15 (d, 1H, $J = 3.0$ Hz, H²), 4.08–4.11 (m, 2H, Thioph–O–CH₂), 3.82–3.86 (m, 2H, Thioph–O–CH₂–CH₂), 3.64–3.74 (m, 10H, all the other OCH₂), 3.57–3.60 (m, 2H, CH₂–OH), 2.08 (s, 3H, CH₃–Thioph). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm): 155.96 (1C, Thioph–O), 129.29 (1C, Thioph–CH₃), 120.10 (1C, C5–Thioph), 96.74 (1C, C2–Thioph), 72.71 (1C, CH₂–CH₂–OH), 70.99 (Thioph–O–CH₂), 70.79 (1C, Thioph–O–CH₂–CH₂), 70.74, 70.44, 69.85, 69.75 (4C, O–CH₂), 61.85 (1C, CH₂–OH), 12.89 (1C, CH₃).

3-Methyl-4-(4-(iodo) diethoxy) thiophene (**3**) was obtained from **1** using a similar procedure to that previously described by Almeida et al. [31]. First, CH₂Cl₂ (50 mL), triphenylphosphine (0.78 g, 3 mmol), imidazole (0.2 g, 3 mmol) and iodine (0.76 g, 3 mmol) were mixed in a bottom round flask under inert atmosphere. Then, a solution of **1** (0.59 g, 2 mmol) in anhydrous dichloromethane (20 mL) was added. The mixture was reacted for 3 h and the crude product was washed with water, in order to remove salts formed during the reaction. The organic phase was dried with anhydrous MgSO₄ and concentrated at reduced pressure. Finally, the crude product was purified by flash column chromatography on silica gel, using a mixture of ethyl acetate:hexanes (40:60) as eluent. The pure product was obtained as a light yellow solid (0.87 g, 1.8 mmol). Yield: 98 %. Because of its instability, this compound was immediately used in the next reaction.

3-Methyl-4-(4-(iodo) tetraethoxy) thiophene (**4**) was synthesized from **2** using a similar procedure as that described for the previous compound. First, CH₂Cl₂ (100 mL), triphenylphosphine (2.09 g, 8 mmol), imidazole (0.54 g, 8 mmol) and iodine (2.04 g, 8 mmol) were mixed in a bottom round flask under inert atmosphere. Then, a solution of **2** (1.56 g, 5 mmol) in anhydrous dichloromethane (50 mL) was added. The solution was reacted for 3 h and the crude product was washed with water, in order to remove salts formed during the reaction. The organic phase was dried with anhydrous MgSO₄ and concentrated at reduced pressure. Finally, this compound was purified by flash column

chromatography on silica gel, using a mixture of ethyl acetate:hexanes (1:1) as eluent. The pure product was obtained as a light yellow solid (2.0 g, 4.7 mmol). Yield: 91%. Because of its instability this compound was immediately used in the next reaction.

1-Hydroxypyrene (**5**) [34]. Pyrene carboxaldehyde (10.0, 43.4 mmol) and *m*-chloroperbenzoic acid (11.31 g, 65.5 mmol) were dissolved in dry methylene chloride and refluxed with stirring under argon atmosphere for 24 h. The solution was concentrated at reduced pressure to give a red-brown residue. A solution of 10% NaHCO₃ (120 mL) was added to this residue with vigorous stirring, resulting in effervescence. Once the effervescence ceased, the remaining methylene chloride was removed at reduced pressure to give a dark purple solution and a powder. The precipitate was collected by filtration, washed with water, and allowed to dry, giving a brown solid. This solid was dissolved in a mixture of methanol (50 mL) and THF (50 mL), then 12 mL of 25% aqueous KOH solution was added to this mixture, which was then stirred under argon for 4 h. The mixture was concentrated under reduced pressure, diluted with 150 mL of a 2% aqueous KOH solution, and extracted two times with a mixture benzene/diethyl ether (1:1) (200 mL each) to remove the unreacted aldehyde and other organic impurities. The aqueous layer was collected and cooled in an ice bath and then acidified to pH 2 with concentrated HCl, resulting in the formation of a precipitate. This precipitate was collected by filtration and washed with water and then with 10% NaHCO₃, giving a black solid, which was dried under vacuum. The product was purified by flash chromatography using hexanes/ethyl acetate (75:25) as eluent. Removal of the solvent under reduced pressure gave a yellow solid (5.5 g). Yield: 58 %. Mp 176–178 °C (lit. 178–180 °C).

3-Methyl-4-(4-(pyren-1-yl) diethoxy) thiophene (**M2**). 1-Hydroxypyrene (**5**) (1.35 g, 6.2 mmol) and 3-methyl-4-(4-(iodo) diethoxy) thiophene (**3**) (2.5 g, 6.2 mmol) dissolved in DMF (150 mL) were reacted in the presence of K₂CO₃ (5.99 g, 43 mmol), and a trace of 18-crown-6 ether. The reaction mixture was heated to reflux for 48 h; after this time, it was cooled to room temperature

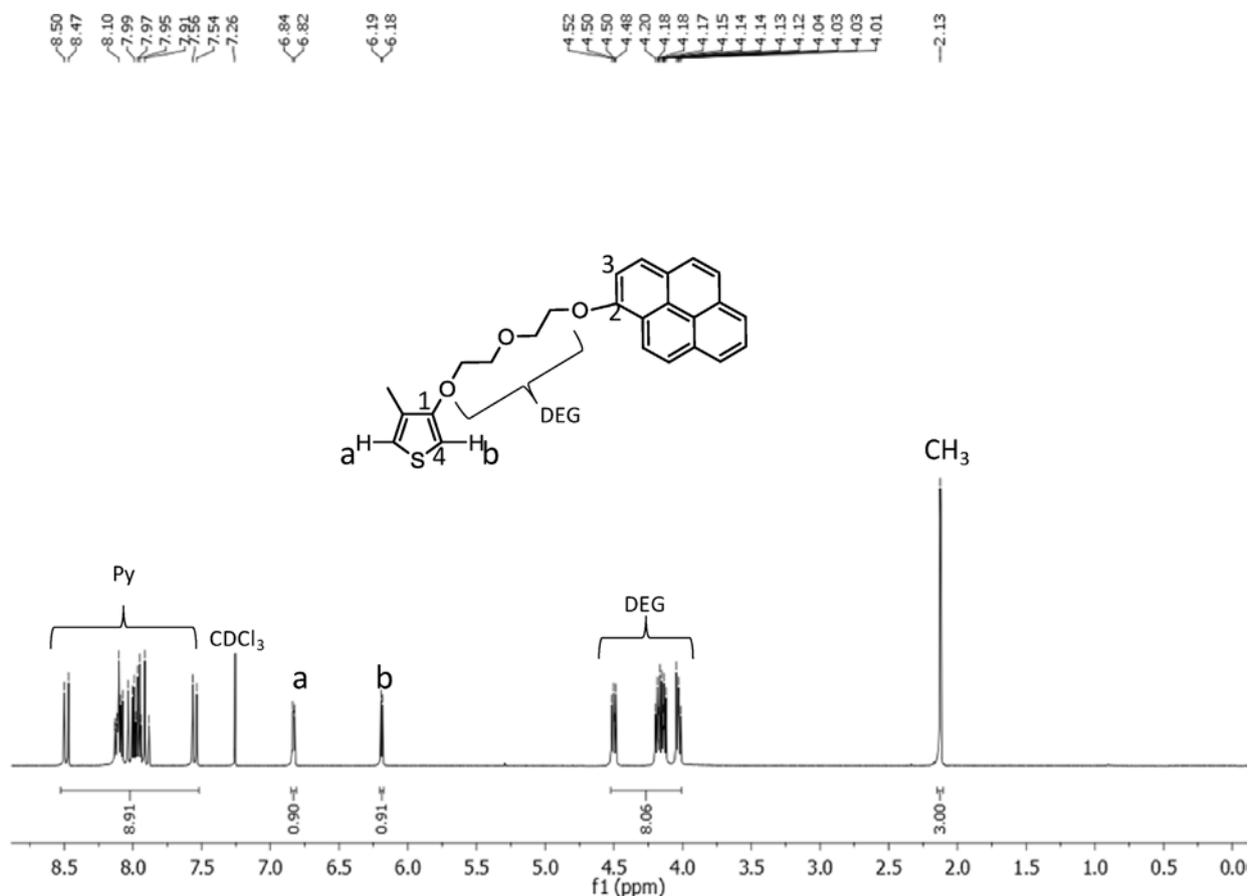


Fig. 4. ^1H NMR spectrum of monomer **M2** in CDCl_3 solution.

and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by flash column chromatography in silica gel, using hexanes:chloroform 1:1 as eluent, in order to remove the unreacted 1-hydroxypyrene, and then with hexanes:ethyl acetate 6:4. The pure product (**6**) was obtained as light greenish yellow oil (1.25 g, 4 mmol). Yield: 65 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) (Fig. 4): 8.54–7.48 (m, 9H, Py), 6.86 (m, 1H, H^a), 6.19 (d, 1H, H^b , $J=4$ Hz), 4.43 (t, 2H, $\text{Py}-\text{O}-\text{CH}_2$, $J=0.4$ Hz), 4.15 (t, 2H, $\text{Thioph}-\text{O}-\text{CH}_2$, $J=1.2$ Hz), 4.07 (t, 2H, $\text{Py}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $J=0.4$ Hz), 3.98 (t, 2H, $\text{Thioph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $J=1.2$ Hz), 2.13 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm): 156.05 (C^1 , Thioph), 152.98 (C^2 , Py); 131.87, 131.84, 129.35, 127.41, 126.58, 126.28, 125.97, 125.65, 125.61, 125.28, 125.07, 124.48, 124.39, 121.52, 120.78, 120.18 ($\text{C}_{\text{Py-thioph}}$); 109.71 (C^4 , Thioph), 96.81 (C^3 , Py), 70.27, 70.14, 69.87, 68.88 ($\text{C}_{\text{O}-\text{CH}_2}$), 12.96 (CH_3 -Thioph).

3-Methyl-4-(4-(pyren-1-yl) tetraethoxy) thiophene (**M4**). 1-Hydroxypyrene (**5**) (1.02 g, 4.7 mmol) and 3-methyl-4-(4-(iodo) diethoxy) thiophene (**4**) (2.0 g, 4.7 mmol) dissolved in DMF (150 mL) were reacted in the presence of K_2CO_3 (4.62 g, 33.5 mmol), and a trace of 18-crown-6 ether. The reaction mixture was heated to reflux for 48 h; then it was cooled to room temperature and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by flash column chromatography in silica gel, using hexanes:chloroform 1:1 as eluent, in order to remove the unreacted 1-hydroxypyrene, and then with hexanes:ethyl acetate 1:1. The pure product (**M4**) was obtained as a light greenish yellow oil, more oily than (**M2**) (1.37 g, 2.8 mmol). Yield: 60%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) (Fig. 5): 8.52–7.49 (m, 9H, Py), 6.81 (m, 1H, H^a), 6.10 (d, 1H, H^b , $J=4.4$ Hz), 4.44 (t, 2H, $\text{Py}-\text{O}-\text{CH}_2$,

$J=0.4$ Hz), 4.03 (t, 2H, $\text{Thioph}-\text{O}-\text{CH}_2$, $J=2.4$ Hz), 3.85–3.70 (m, 12H, all $\text{O}-\text{CH}_2$), 2.11 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm): 156.01 (C^1 , Thioph), 153.00 (C^2 , Py); 131.85, 131.81, 129.26, 127.37, 126.5, 126.27, 125.94, 125.62, 125.57, 125.23, 125.04, 124.45, 124.34, 121.52, 120.69, 120.07 ($\text{C}_{\text{Py-thioph}}$); 109.63 (C^4 , Thioph), 96.68 (C^3 , Py); 71.16, 70.98, 70.88, 70.85, 70.06, 69.78, 69.70, 68.80 ($\text{C}_{\text{O}-\text{CH}_2}$), 12.91 (CH_3 -Thioph).

2-Bromo-4-methyl-3-(3-(pyren-1-yl) diethoxy) thiophene (**8**) was synthesized from **M2** using a similar procedure described by Goldberg and Alper [35]. To a suspension of *N*-bromosuccinimide NBS (0.026 g, 0.15 mmol) in CHCl_3 (5 mL), 3-methyl-4-(4-(pyren-1-yl) diethoxy) thiophene (**M2**) (0.061 g, 0.15 mmol) and 70% HClO_4 (1 mol %) were added. The reaction mixture was stirred for 1.5 h at room temperature; afterwards K_2CO_3 (ca. 20 mg) was added. The solids were filtered, the solvent was evaporated at room temperature, and the residue was distilled under vacuum to give **8** as clear greenish yellow crystals (0.045 g). Yield: 65%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) (Fig. 6): 8.56–7.49 (m, 9H, Py), 6.79 (m, 1H, H^a), 4.46 (t, 2H, $\text{Py}-\text{O}-\text{CH}_2$, $J=0.4$ Hz), 4.27 (t, 2H, $\text{Thioph}-\text{O}-\text{CH}_2$, $J=2.4$ Hz), 4.08 (t, 2H, $\text{Py}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $J=0.4$ Hz), 3.94 (t, 2H, $\text{Thioph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $J=1.2$ Hz), 2.14 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): 155.95 (C^1 , Thioph), 152.68 (C^2 , Py); 131.77, 131.74, 129.15, 127.21, 126.38, 126.08, 125.67, 125.35, 125.41, 125.18, 124.87, 124.18, 124.29, 121.42, 120.68, 120.08 ($\text{C}_{\text{Py-thioph}}$); 109.41 (C^4 -Br), 96.71 (C^3 , Py), 70.07, 69.96, 69.77, 68.68 ($\text{C}_{\text{O}-\text{CH}_2}$), 12.76 (CH_3 -Thioph).

2-Bromo-4-methyl-3-(3-(pyren-1-yl) tetraethoxy) thiophene (**9**) was synthesized from **M4** using a similar procedure as described for the previous compound. To a suspension of *N*-

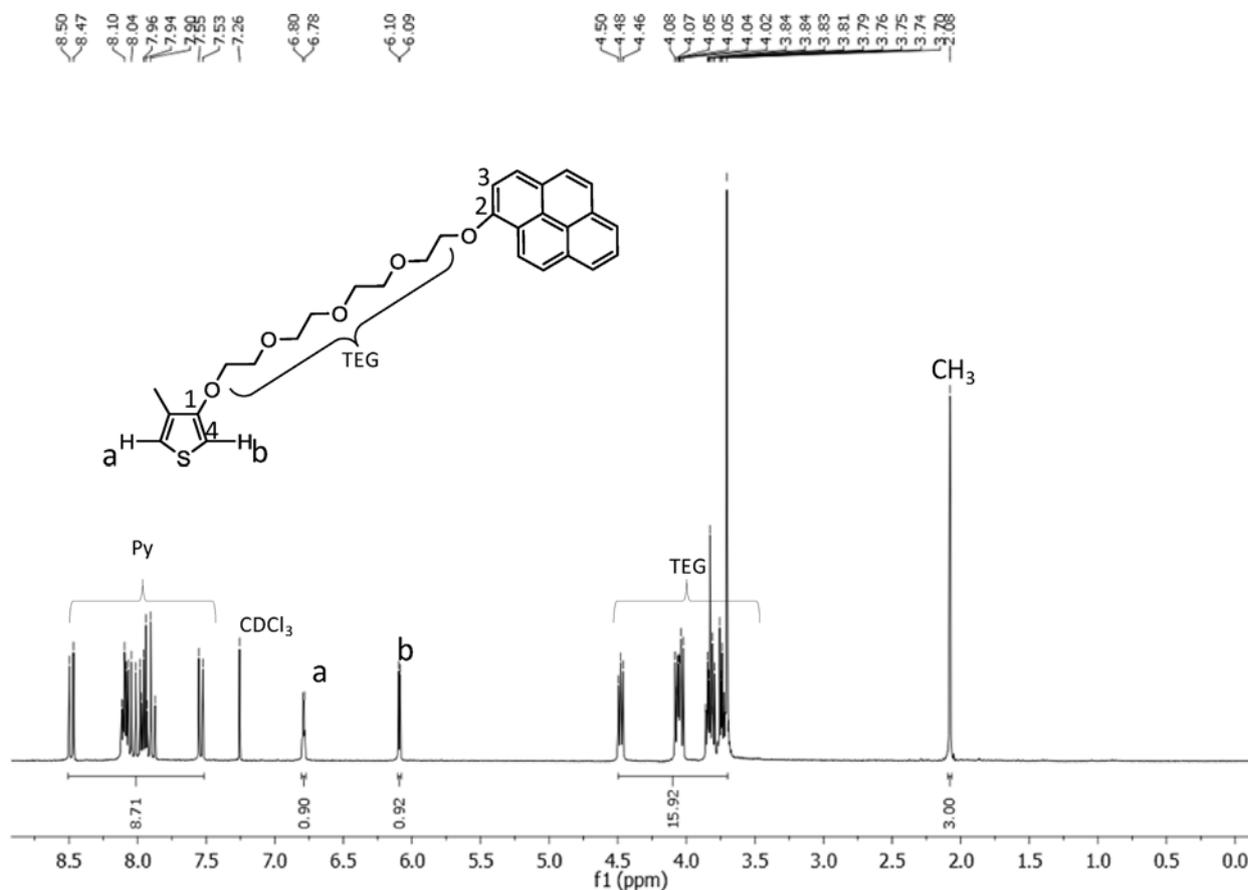


Fig. 5. ^1H NMR spectrum of monomer **M4** in CDCl_3 solution.

bromosuccinimide NBS (0.31 g, 1.7 mmol) in CHCl_3 5 mL, 3-methyl-4-(4-(pyren-1-yl) tetraethoxy) thiophene (**M4**) (0.861 g, 1.7 mmol) and 70% HClO_4 (1 mol %) were added. The reaction mixture was stirred for 1.5 h at room temperature. Afterwards K_2CO_3 (ca. 20 mg) was added, the solids were filtered, the solvent was evaporated at room temperature, and the residue was distilled under vacuum to give **9** as clear greenish yellow crystals (0.69 g). Yield: 70%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) (Fig. 7): 8.49–7.53 (m, 9H, Py), 6.76 (m, 1H, H^a),

4.49 (t, 2H, Py–O– CH_2 , $J=0.1$ Hz), 4.13 (t, 2H, Thioph–O– CH_2 , $J=1.2$ Hz), 4.07 (t, 2H, Py–O– CH_2 – CH_2 , $J=2.8$ Hz), 3.83 (t, 2H, Thioph–O– CH_2 – CH_2 , $J=4$ Hz), 3.74 (m, 8H, the rest of O– CH_2), 2.10 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm): 155.8 (C^1 , Thioph), 152.91 (C^2 , Py); 131.55, 131.61, 129.16, 127.27, 126.32, 126.07, 125.64, 125.52, 125.47, 125.13, 124.87, 124.25, 124.14, 121.32, 120.49, 119.93 ($\text{C}_{\text{Py-thioph}}$); 109.33 (C^4 -Br), 96.48 (C^3 , Py); 71.06, 70.68, 70.67, 70.67, 69.89, 69.66, 69.54, 68.34 ($\text{C}_{\text{O-CH}_2}$), 12.72 (CH_3 -Thioph).

2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) thiophene (**10**). First 2,5-dibromothiophene was synthesized, using a bromination procedure similar to that described for the previous compound. To a suspension of *N*-bromosuccinimide NBS (8.88 g, 49 mmol) in hexanes 100 mL, thiophene (2 g, 23 mmol) and 70% HClO_4 (1 mol %) were added, and the reaction mixture was stirred for 30 min at room temperature. Later, K_2CO_3 (ca. 20 mg) was added, the solids were filtered, the solvent was evaporated at room temperature, and the residue was distilled under vacuum to give 2,5-dibromothiophene (5.03 g). Yield: 87.5%.

The corresponding oxaborolane (**10**) was obtained using a procedure previously reported by Wu et al. [36]. A solution of *n*-

butyllithium (2 ml, 21 mmol, 2.5 M in hexanes) was added dropwise to a solution of 2,5-dibromothiophene (2.5 g, 10.3 mmol) in 50 mL of anhydrous THF under nitrogen at -78°C . Then, it was stirred at -78°C for 2 h, and 2-isopropoxy-4, 4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (4.42 ml, 21.7 mmol) was added. After 24 h the mixture was poured into water and extracted with chloroform three times. The organic phase was washed with water and brine, and dried over MgSO_4 . After the removal of the organic solvents, the crude product was purified by flash chromatography using hexanes/chloroform 80:20 as eluent. The product was obtained a white solid (2.9 g). Yield: 65 %. Mp: 226.5–228 $^\circ\text{C}$ (lit. 227–231 $^\circ\text{C}$).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): 7.66 (d, 2H, Thioph), 1.32 (s, 24H, $-\text{CH}_3$)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): 137.76 (4C, Thioph), 84.21 (4C, C–O), 24.85 (8C, CH_3).

5,5'-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,2'-bithiophene (**11**). First 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophene was synthesized, using a bromination procedure similar to that described for the previous compound. To a suspension of *N*-bromosuccinimide NBS (2.82 g, 15.86 mmol) in hexanes 50 mL, 2,2-bithiophene (7.55 g, 1.25 mmol) and 70% HClO_4 (1 mol %) were added, and the reaction mixture was stirred for 30 min at room temperature. Afterwards K_2CO_3 (ca. 20 mg) was added, the solids were filtered, the solvent was evaporated at room temperature, and the residue was distilled under vacuum to give 2.21 g of 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophene (90.5 %). The oxaborolane (**11**) was obtained using a procedure previously reported by Wu et al. [36]. A solution of *n*-butyllithium (0.57 ml, 6.2 mmol, 2.5 M in hexanes) was added dropwise to a solution of 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophene (0.96 g, 2.9 mmol) in anhydrous THF under nitrogen at -78°C . Then, it was

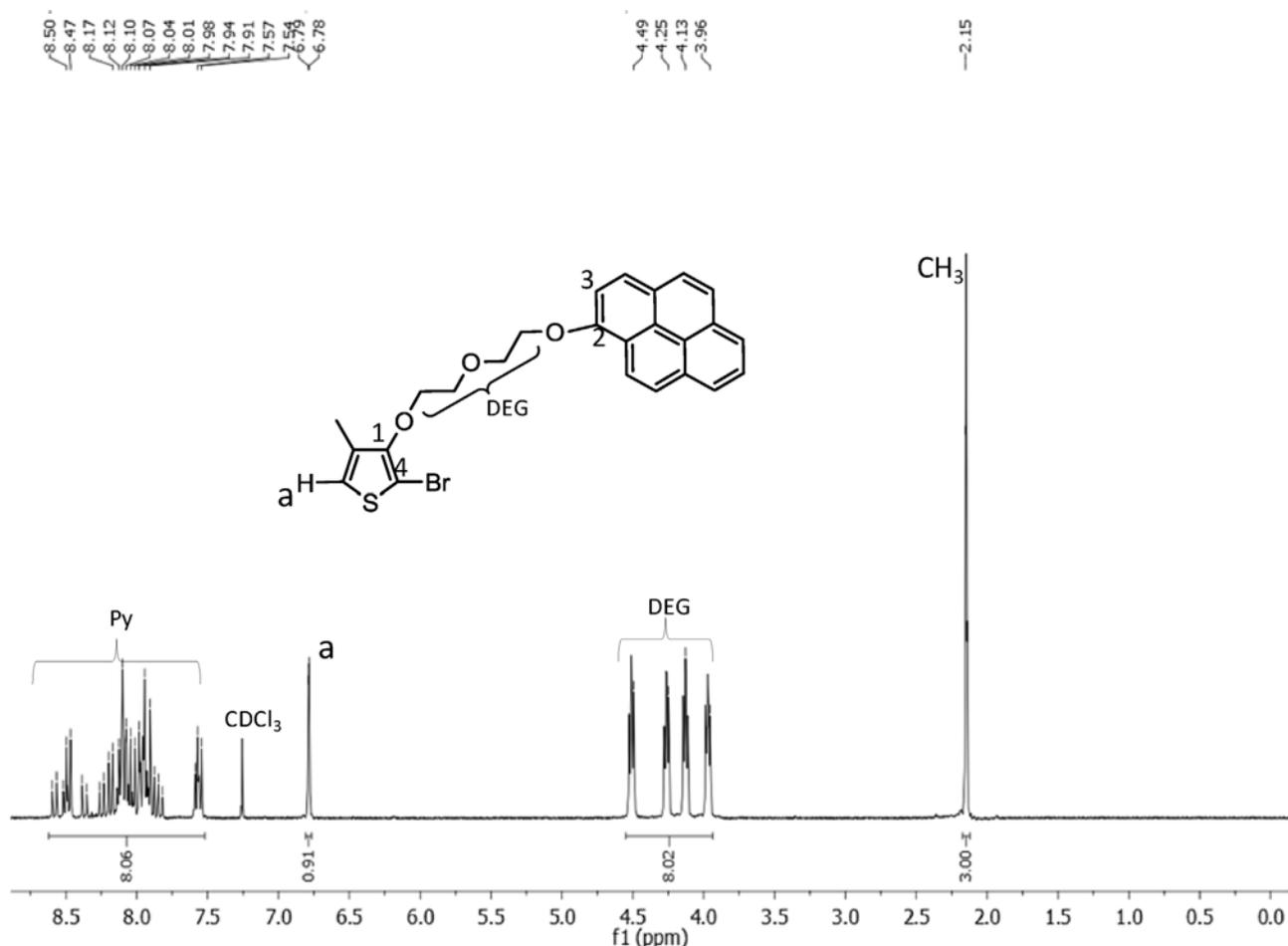


Fig. 6. ^1H NMR spectrum of the brominated monomer (**8**) in CDCl_3 solution.

stirred at -78°C for 2 h; then 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.27 mL, 6.2 mmol) was added. After overnight the mixture was poured into water and extracted with chloroform three times. The organic phase was washed with water and brine, and dried over MgSO_4 . After the removal of the solvents, the crude product was purified by flash chromatography using a mixture hexanes/chloroform 80:20 as eluent. The pure product was obtained as a brown solid (0.86 g). Yield: 69.5 %. Mp: $226.5\text{--}228^\circ\text{C}$ (lit. $227\text{--}231^\circ\text{C}$).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): 7.52–7.51 (d, 2H, Thioph, $J = 4.8$ Hz), 7.29–7.28 (d, 2H, Thioph, $J = -4.8$ Hz), 1.34 (s, 24H, $-\text{CH}_3$)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): 143.96 (C_2 , C_2 Thioph-Thioph), 138.09 (C_4 , $\text{C}_{3,4}$ Thioph), 125.9 (C_2 , C_5 Thioph-B), 84.3 (C_4 , $\text{C}-\text{CH}_3$) 24.84 (C_8 , CH_3).

2.3.1. Synthesis of terthiophene (**TT2**)

This trimer was obtained using a procedure similar to that described by Anant et al. [37]. The compounds 2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) thiophene (**10**) (0.336 mg, 1 mmol), 2-bromo-4-methyl-3-(3-(pyren-1-yl) diethoxy) thiophene (**8**) (0.595 g, 2.1 mmol), tetramethylammonium bromide (ca.), and Na_2CO_3 (2 M, 2 mL) were dissolved in 30 mL of anhydrous THF. The solution was purged with nitrogen for 20 min. Then, bis(triphenylphosphine) palladium(II) dichloride (57 mg, 0.05 mmol) was added and the reaction mixture was heated with stirring at 80°C . The reaction progress was followed by TLC and after 24 h it was worked up. The cooled mixture was extracted with dichloromethane, and the extracts were washed with saturated brine and

dried over Na_2SO_4 . The crude product was purified by column chromatography in silica gel, using a mixture chloroform: hexanes (80:20) as eluent to obtain (**TT2**) (620 mg). Yield: 54%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) (Fig. 8): 8.52–7.50 (m, 18H, Py), 6.85 (d, 2H, H^a , $J = 4.6$ Hz), 6.79 (d, 2H, H^b , $J = 4.2$ Hz), 4.47 (t, 4H, $\text{Py}-\text{O}-\text{CH}_2$, $J = 0.41$ Hz), 4.25 (t, 4H, $\text{Thioph}-\text{O}-\text{CH}_2$, $J = 1.1$ Hz), 4.10 (t, 4H, $\text{Py}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $J = 0.2$ Hz), 4.0 (t, 4H, $\text{Thioph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $J = 1.1$ Hz), 2.16 (s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm): 153.63 (C^1 , Thioph), 153.41 (C^2 , Py); 132.30, 132.17, 131.69, 131.65, 130.32, 130.26, 130.19, 128.91, 128.72, 127.60, 126.18, 126.10, 125.18, 123.66, 123.04, 121.73, 120.13, 118.95 ($\text{C}_{\text{Py-thioph}}$), 110.07 (C^4 , Thioph), 96.73 (C^3 , Py), 72.73, 70.79, 70.18, 68.92 ($\text{C}_{\text{O}-\text{CH}_2}$), 13.78 (CH_3 -Thioph).

2.3.2. Synthesis of terthiophene (**TT4**)

This trimer was obtained using a procedure similar to that described for the previous compound. 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) thiophene (**10**) (0.13 g, 0.4 mmol), 2-Bromo-4-methyl-3-(3-(pyren-1-yl) tetraethoxy) thiophene (**9**) (0.466 g, 0.8 mmol), tetramethylammonium bromide (ca.), and Na_2CO_3 (2 M, 1.5 mL) were dissolved in 30 mL of anhydrous THF. The solution was purged with nitrogen for 20 min; then bis(triphenylphosphine) palladium(II) dichloride (20 mg, 0.002 mmol) was added and the reaction mixture was heated with stirring at 80°C . The reaction progress was followed by TLC and after 24 h was worked up. The cooled mixture was extracted with dichloromethane, and the extracts were washed with saturated brine and dried over Na_2SO_4 . The crude product was purified by column

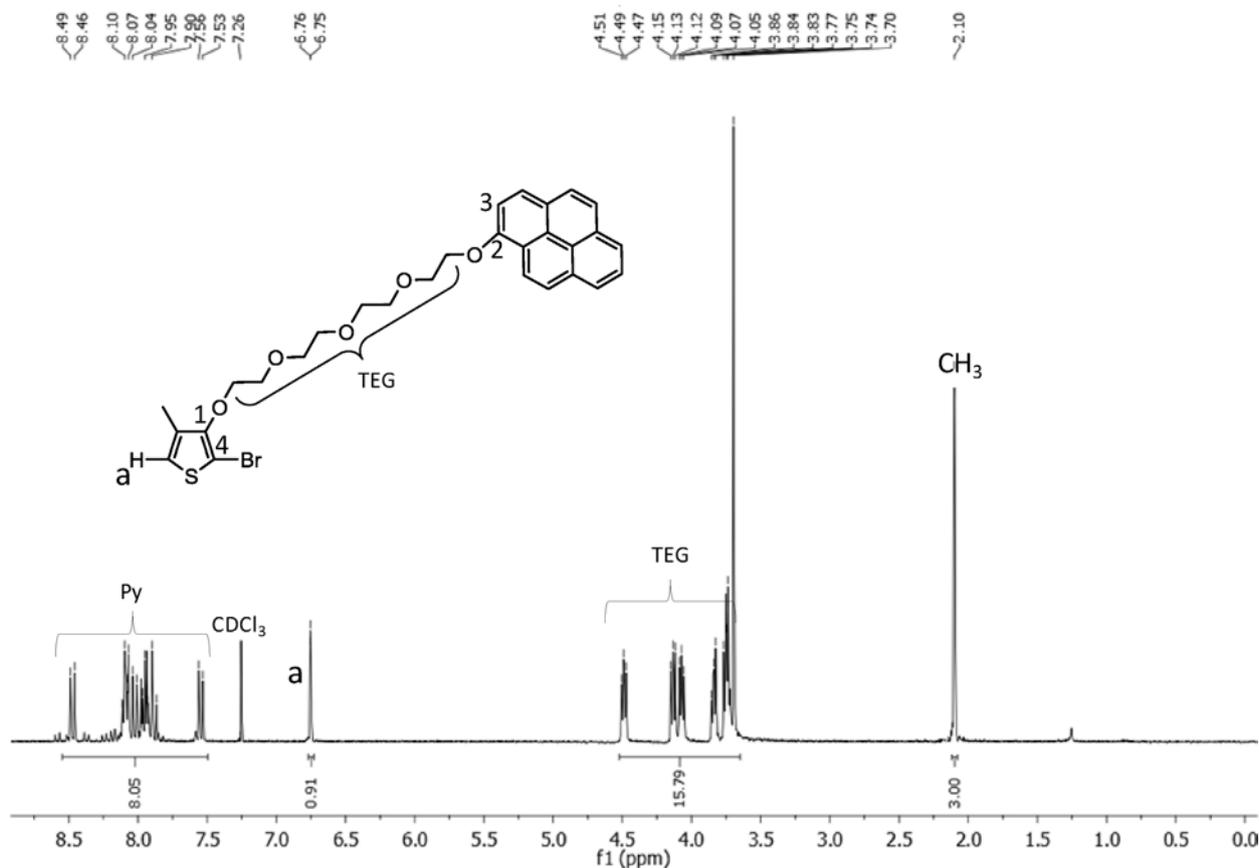


Fig. 7. ^1H NMR spectrum of brominated monomer (**9**) in CDCl_3 solution.

chromatography in silica gel, employing chloroform: hexanes (90:10) as eluent to obtain **TT4** (519 mg). Yield: 58%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) (Fig. 9): 8.5–7.52 (m, 18H, Py), 6.78 (d, 2H, H^a , $J=4.3$ Hz), 6.67 (d, 2H, H^b , $J=4.1$ Hz), 4.47 (t, 4H, $\text{Py}-\text{O}-\text{CH}_2$, $J=0.35$ Hz), 4.06 (t, 4H, $\text{Thioph}-\text{O}-\text{CH}_2$, $J=2.1$ Hz), 3.86–3.70 (m, 24H, all $\text{O}-\text{CH}_2$), 2.08 (s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm): 155.95 (C^1 , Thioph), 152.95 (C^2 , Py); 131.79, 131.75, 129.24, 127.32, 126.48, 126.21, 125.84, 125.67, 125.55, 125.20, 125.09, 124.44, 124.30, 121.43, 120.09, 119.99 ($\text{C}_{\text{Py-thioph}}$); 109.62 (C^4 , Thioph), 96.59 (C^3 , Py); 71.17, 70.97, 70.88, 70.84, 70.33, 70.09, 69.77, 69.66 ($\text{C}_{\text{O}-\text{CH}_2}$), 12.84 (CH_3 -Thioph).

2.3.3. Synthesis of quaterthiophene (**QT2**)

This quaterthiophene was obtained using a similar procedure to that described for the previous compound. 5,5'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,2'-bithiophene (**11**) (0.5 g, 1.2 mmol), 2-bromo-4-methyl-3-(3-(pyren-1-yl) diethoxy) thiophene (**8**) (0.69 g, 2.4 mmol), tetramethylammonium bromide (ca.), and Na_2CO_3 (2 M, 3 mL) were dissolved in 30 mL of anhydrous THF. The solution was purged with nitrogen for 20 min, then bis(triphenylphosphine) palladium(II) dichloride (69 mg, 0.06 mmol) was added and the reaction mixture was heated with stirring at 80°C . The reaction progress was followed by TLC and after 24 h the reaction mixture was worked up. The cooled mixture was extracted with dichloromethane, and the extracts were washed with saturated brine and dried over Na_2SO_4 . The crude product was purified by column chromatography with silica gel, using chloroform: hexane (80:20) as eluent to give (**QT2**) (718 mg). Yield: 61%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) (Fig. 10): 8.51–7.53 (m, 18H, Py), 6.84 (d, 2H, H^a , $J=4.0$ Hz), 6.79 (d, 2H, H^b , $J=4.1$ Hz), 6.48 (d, 2H, H^c , $J=4.4$ Hz), 4.49 (t, 4H, $\text{Py}-\text{O}-\text{CH}_2$, $J=0.40$ Hz), 4.26 (t, 4H,

$\text{Thioph}-\text{O}-\text{CH}_2$, $J=1.2$ Hz), 4.11 (t, 4H, $\text{Py}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $J=0.2$ Hz), 3.96 (t, 4H, $\text{Thioph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $J=1.1$ Hz), 2.16 (s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm): 153.62 (C^1 , Thioph), 153.42 (C^2 , Py); 132.17, 131.27, 131.17, 130.32, 130.27, 130.14, 128.91, 127.61, 126.39, 126.19, 126.10, 125.45, 124.92, 124.89, 124.82, 123.67, 123.04, 121.70, 119.88 ($\text{C}_{\text{Py-thioph}}$); 110.07 (C^4 , Thioph), 96.72 (C^3 , Py), 72.72, 70.79, 70.18, 68.93, 68.80 ($\text{C}_{\text{O}-\text{CH}_2}$), 13.77 (CH_3 -Thioph).

2.3.4. Synthesis of quaterthiophene (**QT4**)

This quaterthiophene was obtained employing a similar procedure to that described for the previous compound. 5,5'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,2'-bithiophene (**11**) (0.171 g, 0.4 mmol), 2-bromo-4-methyl-3-(3-(pyren-1-yl) tetraethoxy) thiophene (**9**) (0.471 g, 0.8 mmol), tetramethylammonium bromide (ca.), and Na_2CO_3 (2 M, 3 mL) were dissolved in 30 mL of anhydrous THF. The solution was purged with nitrogen for 20 min, then bis(triphenylphosphine) palladium(II) dichloride (23 mg, 0.02 mmol) was added and the reaction mixture was heated with stirring at 80°C . The reaction progress was followed by TLC and after 24 h it was worked up. The cooled mixture was extracted with dichloromethane, and the extracts were washed with saturated brine and dried over Na_2SO_4 . The crude product was purified by column chromatography in silica, using a mixture chloroform: hexanes (80:20) as eluent to obtain **QT4** (620 mg). Yield: 54%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) (Fig. 11): 8.49–7.56 (m, 9H, Py), 6.78 (d, 2H, H^a , $J=4.1$ Hz), 6.73 (d, 2H, H^b , $J=4.0$ Hz), 6.39 (d, 2H, H^c , $J=4.3$ Hz), 4.48 (t, 2H, $\text{Py}-\text{O}-\text{CH}_2$, $J=0.4$ Hz), 4.07 (t, 2H, $\text{Thioph}-\text{O}-\text{CH}_2$, $J=2.1$ Hz), 3.82–3.70 (m, 12H, all $\text{O}-\text{CH}_2$), 2.07 (s, 3H, CH_3).

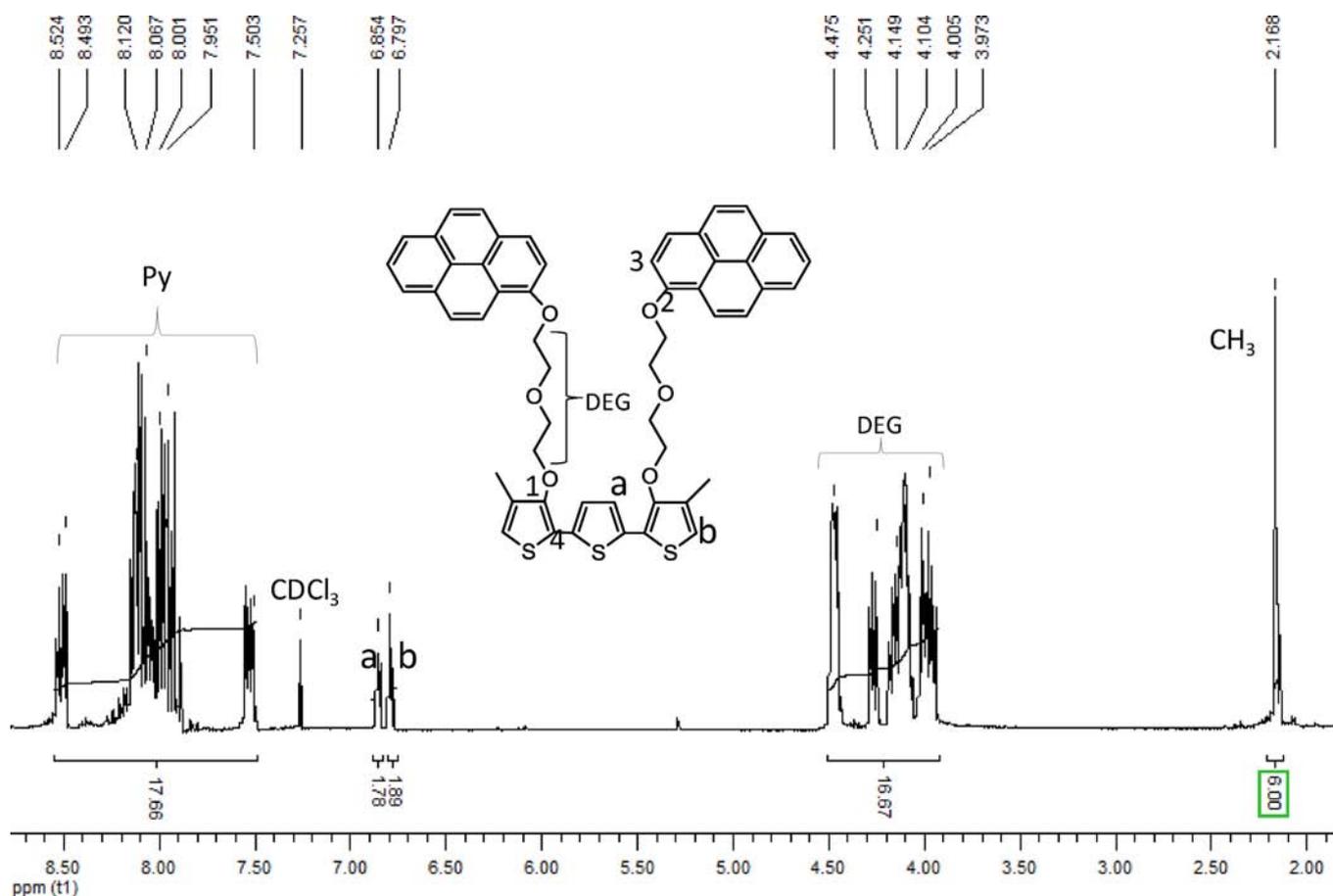


Fig. 8. ^1H NMR spectrum of terthiophene (**TT2**) in CDCl_3 solution.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm): 155.95 (C^1 , Thioph), 153.48 (C^2 , Py); 131.79, 131.75, 129.25, 127.33, 126.48, 126.22, 125.90, 125.56, 125.20, 124.99, 124.56, 124.40, 124.30, 121.44, 120.66, 120.00, 119.77, 109.60, ($\text{C}_{\text{Py-thioph}}$); 109.60 (C^4 , Thioph), 96.60 (C^3 , Py); 72.57, 71.16, 70.97, 70.84, 70.33, 70.88, 69.66, 68.81 ($\text{C}_{\text{O-CH}_2}$), 12.86 (CH_3 -Thioph).

3. Results and discussion

We carried out the synthesis and characterization of two monomers and a new series of oligothiophenes: terthiophenes (**TT2**, **TT4**) and quaterthiophenes (**QT2**, **QT4**). The synthesis of the monomers and the oligomers is illustrated in Fig. 2. The new monomers were prepared from 3-bromo-4-methyl-thiophene. This compound was reacted with di(ethylene glycol) and tetra (ethylene glycol) alkoxides (prepared in situ with sodium), using CuI as catalyst and NMP as solvent under inert atmosphere to give the corresponding 3-alkoxythiophenes (**1**, **2**). These intermediates were reacted with I_2 , using triphenyl phosphine, imidazole and CH_2Cl_2 as solvent to obtain the iodinated intermediates (**3**, **4**). Such compounds were reacted with 1-hydroxypyrene (**5**) using K_2CO_3 as base, 18-Crown-6 as catalyst and DMF as solvent to yield the desired monomers (**M2**, **M4**). Bromination of the monomers was performed in position 2 of the thiophene ring with NBS in acidic medium (HClO_4).

On the other hand, we achieved the synthesis of the oxoborolanes [2,5-bisoxoborolanethiophene (**10**) and 5,5'-bisoxoborolane-2,2'-bithiophene (**11**)]. First, we prepared the brominated compounds 2,5-dibromothiophene and 5,5'-dibromo-2,2'-

bithiophene, using NBS as a source of bromine. The oxoborolanes were obtained using *n*-butyllithium, and 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane and anhydrous THF as solvent under nitrogen at -78°C .

C–C couplings were performed via Suzuki reaction between the monomers, brominated in position 2 of the thiophene ring, and the oxoborolanes, using Na_2CO_3 and $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ to yield the desired terthiophenes (**TT2**, **TT4**) and quaterthiophenes (**QT2**, **QT4**).

3.1. Characterization of monomers and oligomers

The structure of monomers was confirmed by NMR spectroscopy. The ^1H NMR spectrum of monomer (**M2**) in CDCl_3 solution is shown in Fig. 4. As we can see, there is a multiplet at 8.54–7.48 ppm due to the protons of the pyrene unit, followed by a multiplet at 6.86 assigned to proton H^a of thiophene ring and a doublet at 6.19 ppm due to proton H^b with $J = 4$ Hz. A triplet at 4.43 ppm due to the protons Py-O-CH_2 , with $J = 0.4$ Hz and triplet at 4.15 ppm attributed to proton of Thioph-O-CH_2 with $J = 1.2$ Hz can be also observed. In addition, a triplet at 4.07 ppm due to the protons $\text{Py-O-CH}_2\text{-CH}_2$ with $J = 0.4$ Hz, followed by a triplet 3.98 ppm corresponding to protons $\text{Thioph-O-CH}_2\text{-CH}_2$ with $J = 1.2$ Hz and a singlet at 2.13 due to the CH_3 protons are also seen.

The ^1H NMR spectrum of monomer (**M4**) in CDCl_3 solution is shown in Fig. 5. As we can notice, there is a multiplet at 8.52–7.49 ppm due to the protons of the pyrene unit, followed by a multiplet at 6.81 assigned to proton H^a of thiophene ring and a doublet at 6.10 ppm, due to proton H^b with $J = 4.4$ Hz. A triplet at 4.44 ppm due to the protons Py-O-CH_2 , with $J = 0.4$ Hz followed

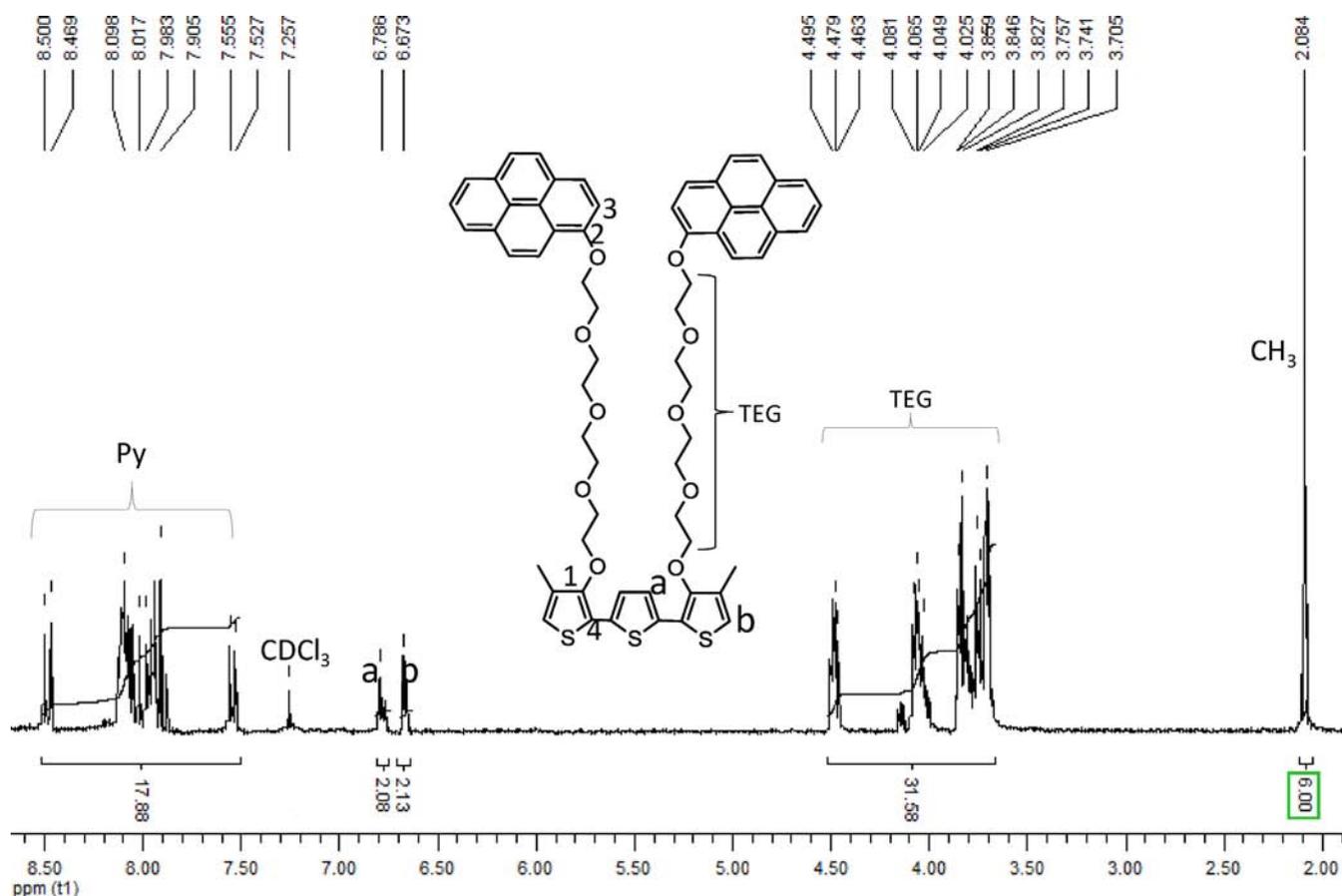


Fig. 9. ^1H NMR spectrum of terthiophene (**TT4**) in CDCl_3 solution.

by a second triplet at 4.03 ppm attributed to proton of Thioph—O— CH_2 with $J = 2.4$ Hz are also observed. Finally, a multiplet at 3.85–3.70 ppm due to the remaining protons O— CH_2 , and a singlet at 2.11 due to the CH_3 protons appear in the aliphatic region of the spectrum.

The structures of oligomers were confirmed by MALDI-TOF mass spectrometry using dithranol as matrix, the calculated mass of each oligomer corresponds to the molecular ion in each case. The MALDI-TOF spectra of these compounds are shown in Fig. 12.

3.1.1. Optical properties

The optical properties of the monomers and oligomers, were studied by absorption spectroscopy and steady state fluorescence spectroscopy in the UV–vis range; the results are summarized in Table 1. The absorption spectra of the compounds bearing di(ethylene glycol) spacers (**M2**, **TT2** and **QT2**) and those of the compounds bearing tetra(ethylene glycol) spacers (**M4**, **TT4** and **QT4**) are shown in Fig. 13a and b, respectively. As we can see, all the compounds show a well structured band at $\lambda = 280$ nm due to the $S_0 \rightarrow S_3$ transition of the pyrene moiety, followed by a broad absorption band at $\lambda_{\text{max}} = 350$ nm arising from the $S_0 \rightarrow S_2$ transition of the pyrene group. This band considerably overlaps with the $S_0 \rightarrow S_1$ band ($n-\pi^*$) of the oligothiophene backbone, which appears at ca. $\lambda = 385$ nm. Similar absorption values were found for a series of oligothiophenes bearing alkyl and alkoxy substituents, previously reported in the literature [27]. The $S_0 \rightarrow S_1$ band usually appears at 370 nm, however, it is forbidden by symmetry and very low in intensity so that it can be seen only in high concentration solutions [15].

Thiophene monomers usually show an absorption band at ca. 280 nm that in this case overlaps with that of the $S_0 \rightarrow S_3$ transition

of the pyrene moiety [38]. The large broadening of the band at $\lambda = 350$ nm reveals the presence of intramolecular pyrene–thiophene interactions in all compounds, since this broadening appears even in the spectra of the monomers (**M2** and **M4**), where there is only one pyrene unit. Pyrene–pyrene intramolecular interactions take place in the oligomers (**TT2**, **TT4**, **QT2** and **QT4**) but its presence was further confirmed by the formation of excimers, which can be observed in the fluorescence spectra of these compounds.

The fluorescence spectra of the monomers **M2** and **M4** are shown in Fig. 14. As we can notice, in the emission spectra of both monomers, there is a well structured emission band at $\lambda_{\text{M}} = 385\text{--}450$ nm, due to the “monomer emission”, which arises from the $S_1 \rightarrow S_0$ transition of pyrene in the non-associated state [8] As expected, for **M2** and **M4** no excimer emission was observed because no pyrene–pyrene interactions are possible in these compounds. In this case the emission practically arises from the pyrene moieties.

The emission spectra of oligomers **TT2**, **TT4**, **QT2** and **QT4** are shown in Fig. 15. Here, we observe a discrete “monomer emission” band at $\lambda_{\text{M}} = 379\text{--}450$ nm due to the $S_1 \rightarrow S_0$ transition of the pyrene units in the non-associated state. Furthermore, we can perceive a low intensity broad emission band at $\lambda_{\text{M}} = 470$ nm, which can be attributed to the oligothiophene backbone. Similar fluorescence wavelength values were reported in a previous work, for a series of oligothiophenes bearing alkyl and alkoxy substituents [27]. Finally a very intense broad excimer emission band was seen at $\lambda_{\text{E}} = 570$ nm, which is undoubtedly due to the presence of intramolecular pyrene–pyrene interactions. In these oligomers, the pyrene units interact in a non parallel way, which causes a significant red-shift of the emission band. A similar behaviour was

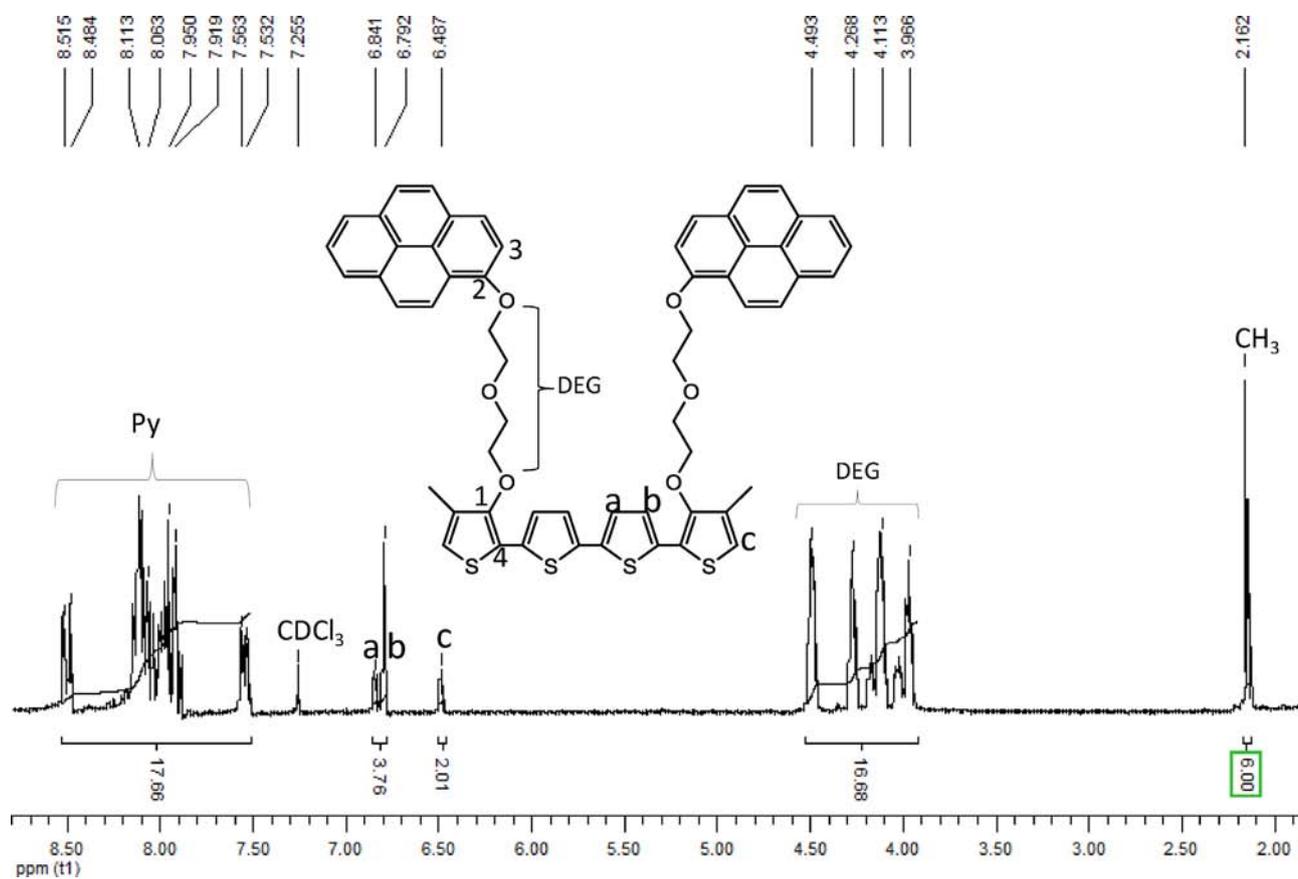


Fig. 10. ¹H NMR spectrum of quaterthiophene **QT2** in CDCl₃ solution.

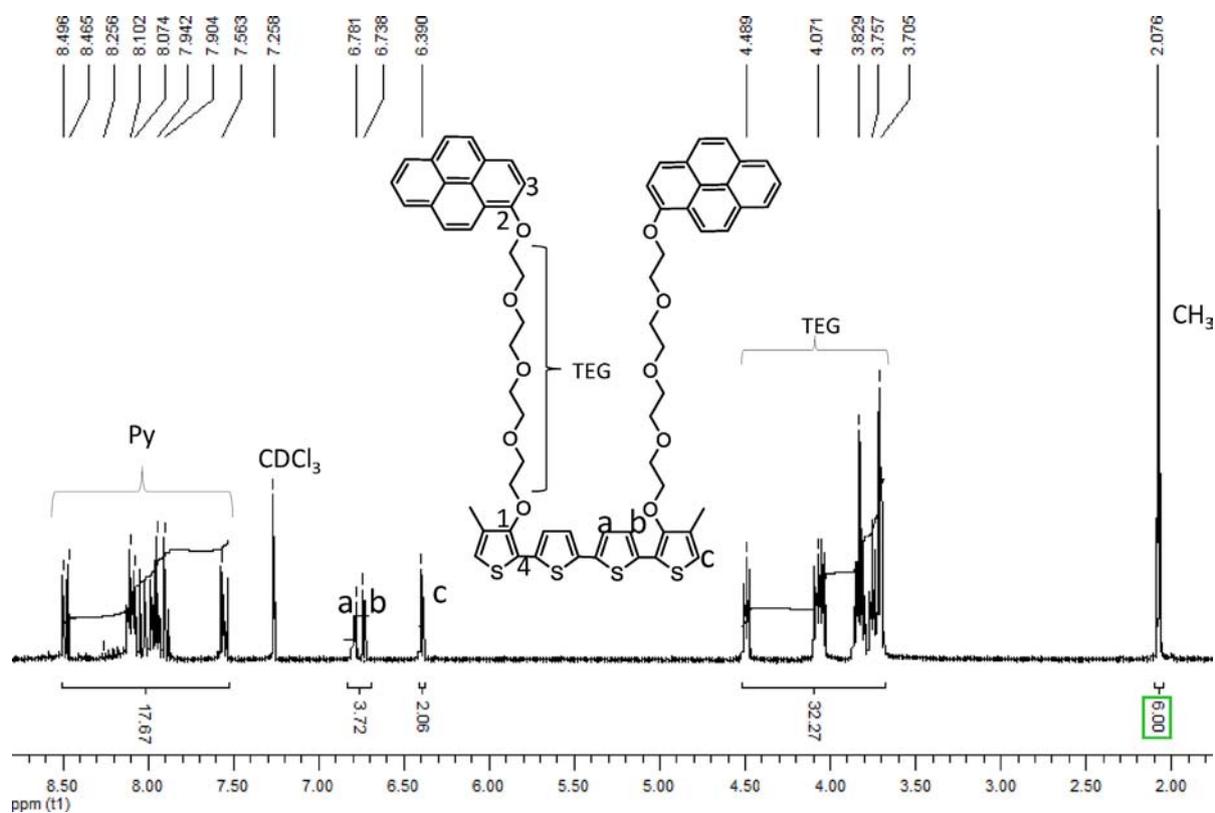


Fig. 11. ¹H NMR spectrum of quaterthiophene (**QT4**) in CDCl₃ solution.

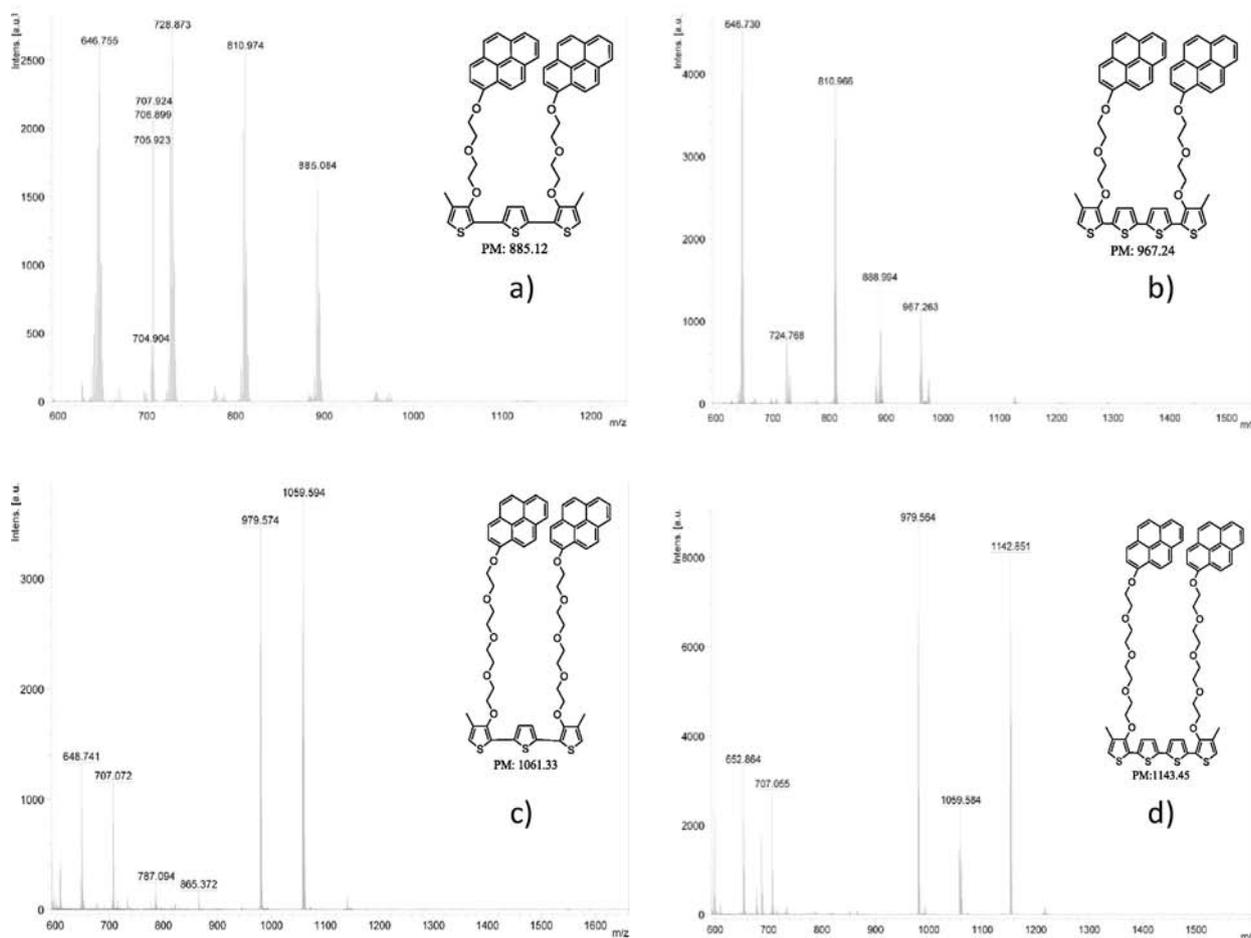


Fig. 12. Mass spectra of terthiophenes [(a) **TT2** (c) **TT4**] and quaterthiophenes [(b) **QT2**, (d) **QT4**].

observed in other pyrene containing polymers such *cis*-poly(1-ethynyl-pyrene), which shows an excimer emission at $\lambda_E = 550$ nm. [21] Despite the presence of the flexible oligo(ethylene glycol) segments, it seems that the rigidity of oligomer backbone does not allow the pyrene moieties encountering in a face to face way.

We calculated the ratio I_E/I_M for the different oligomers, where I_E is the intensity of the excimer emission band and I_M the intensity of the monomer emission band. The results are summarized in Table 1. As we can see, **TT2** and **TT4** show I_E/I_M values of 4.14 and 4.97, respectively; it is evident that the longer the oligo(ethylene glycol) segment is the more intense is the excimer emission band. If we compare **QT2** ($I_E/I_M = 4.68$) with **QT4** ($I_E/I_M = 7.64$) we can observe a similar behaviour. Longer flexible spacers diminish the

geometry restrictions and allow the pyrene units to encounter and interact to form excimers. However, if we compared **TT2** ($I_E/I_M = 4.14$) with **QT2** ($I_E/I_M = 4.68$) we can notice that the longer the oligo(ethylene glycol) backbone is the easier is for the pyrene units to encounter by diffusion to form an excimer. The same pattern can be observed for the oligomers **TT4** ($I_E/I_M = 4.97$) and **QT4** ($I_E/I_M = 7.64$), but in this case the difference in excimer intensity between the trimer and the tetramer is considerably higher. The effect of the flexible spacer length jointly with that of the oligomer backbone considerably influences the presence of intramolecular pyrene–pyrene interactions in these compounds. In all these oligomers there is a natural tendency of the pyrene units to interact in the ground state via π – π interactions, which can be

Table 1
Optical properties of the monomers **M2**, **M4** and of the oligomers **TT2**, **TT4**, **QT2**, **QT4**.

Compound	Absorption λ (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$) at $\lambda = 345$ nm	Cut off (nm)	Emission λ (nm)	Cut off λ (nm)	I_E/I_M
M2	345 ^a	28,669	395	385–450 ^b	500	–
TT2	350 ^a	29,829 ^d	395	425 ^b , 570 ^c	670	4.14
QT2	345 ^a	40,164	395	425 ^b , 570 ^c	670	4.68
M4	345 ^a	21,143	395	385–450 ^b	500	–
TT4	345 ^a	44,924	395	425 ^b , 570 ^c	670	4.97
QT4	345 ^a	45,886	395	425 ^b , 576 ^c	670	7.64

^a Absorption band of the pyrene unit, the band of thiophene is overlapping with the band of pyrene.

^b Monomer emission.

^c Excimer emission.

^d ϵ at 350 nm.

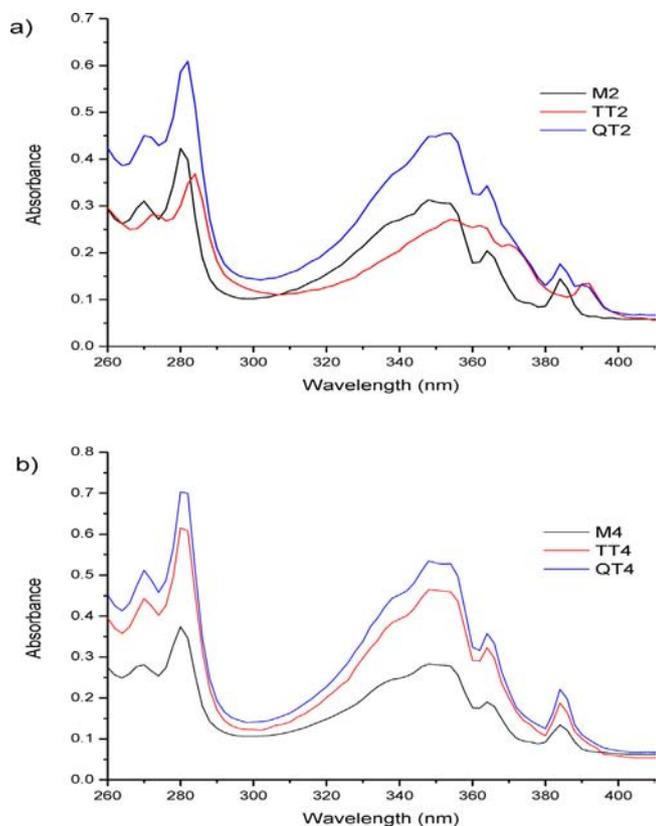


Fig. 13. (a) absorption spectra of **M2**, **TT2**, **QT2** and (b) absorption spectra of **M4**, **TT4**, **QT4** in CHCl_3 solution (spectrometric grade, concentration 1×10^{-5} M).

seen in the absorption spectra. On the other hand the oligothiophene backbone exhibits a slightly twisted conformation ($\lambda = 385$ nm) [27].

The quantum yields of the monomers and oligomers were determined by standard methods [39] using pyrene ($\Phi = 0.32$) in cyclohexane as reference [15]. The fluorescence quantum yields relative were calculated using the equation described by Fery-Forgues and Lavabre [40]. The results are shown in Table 2

An increase in the fluorescence quantum yield of the oligomers with respect to their monomers matches with the number of the pyrene units in the molecule.

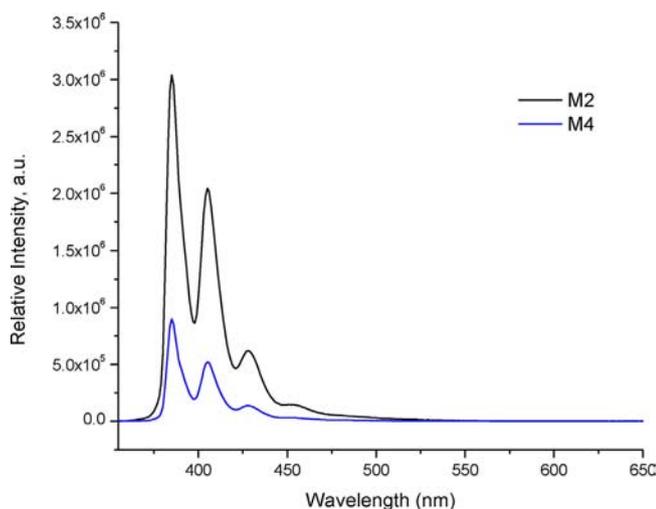


Fig. 14. Emission spectrum of the monomers **M2**, **M4** in CHCl_3 solution.

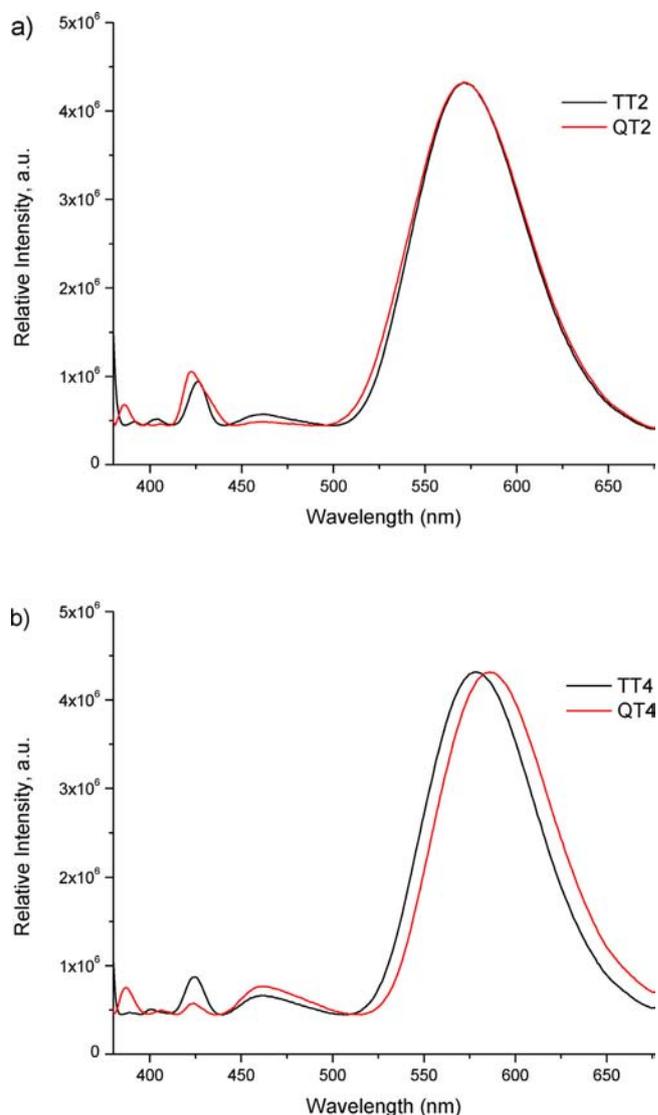


Fig. 15. Emission spectrum of the oligomers: (a) **TT2**, **QT2** and (b) **TT4**, **QT4** in CHCl_3 solution.

Table 2

Fluorescence quantum yields relative of the monomers **M2**, **M4** and of the oligomers **TT2**, **TT4**, **QT2**, **QT4**.

	Pyrene	M2	TT2	QT2	M4	TT4	QT4
$\Phi_{(F)}$	0.32	0.49	0.68	0.74	0.35	0.69	0.68

4. Conclusions

A new series of oligothiophenes bearing pyrene units attached via well defined oligo(ethylene glycol) spacers were synthesized and characterized. The absorption spectra of monomers and oligomers exhibited two absorption bands at 280 and 350 nm due to the $S_0 \rightarrow S_3$ and $S_0 \rightarrow S_2$ transitions of the pyrene units. The absorption band of the oligothiophene backbone can be also observed at $\lambda = 385$ nm. The fluorescence spectra of monomers (**M2** and **M4**) exhibited a monomer emission band at 350–450 nm whereas the oligomers (**TT2**, **TT4**, **QT2** and **QT4**) exhibited the same emission band followed by an intense excimer emission at 570 nm, which reveals the presence of intramolecular pyrene–pyrene interactions in these oligomers. Such interactions take place in the ground state which can be confirmed by the absorption spectra.

The longer the flexible spacer and oligomer backbone length are, the stronger the intramolecular pyrene–pyrene interactions will be. This phenomenon can be observed in the fluorescence spectra by the formation of excimers.

Acknowledgements

We thank Miguel A. Canseco Martínez, María de los Ángeles Peña González, Elizabeth Huerta Salazar, Gerardo Cedillo and Eréndira García Ríos for their technical assistance in the characterization of the monomers and oligomers. We are also grateful to CONACYT (Project 128788) and PAPIIT (Project IN-100513) for financial support. Mireille Vonlanthen is grateful to the Swiss National Science Foundation for a postdoctoral fellowship (P2ZHP2-148707).

References

- [1] G. Schopf, G. Kossmehl, *Adv. Polym. Sci.* 127 (1997) 1.
- [2] R.R. Chance, D.S. Boudreau, J.L. Brédas, R. Silbey, *Handbook of Conducting Polymers*, in: T.A. Skothein (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1986.
- [3] M. Ashizawa, T. Niimura, Y. Yu, T. Kazuma, M. Hidetoshi, Y. Ryo, K. Susumu, T. Akihiko, M. Takehiko, *Tetrahedron* 68 (2012) 2790.
- [4] H.S.O. Chan, S.C. Ng, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 1167.
- [5] H.E. Katz, A.J. Lovinger, J.G. Laquindanum, *Chem. Mater.* 10 (1998) 457.
- [6] G. Horowitz, P. Delannoy, H. Bouchriha, F. Deloffre, J.L. Fave, F. Garnier, R. Hajlaoui, M. Heyman, F. Kouki, P. Valat, V. Wintgens, A. Yassar, *Adv. Mater.* 6 (1994) 752.
- [7] N. DiCesare, M. Belletête, M. Leclerc, G. Durocher, *Chem. Phys. Lett.* 291 (1998) 487.
- [8] N. DiCesare, M. Belletête, C. Marrano, M. Leclerc, G. Durocher, *J. Phys. Chem. A* 103 (795) (1999) 803 (Parts 1 and 2).
- [9] G. Zotti, R.A. Marin, M.C. Gallazzi, *Chem. Mater. Technol.* 9 (1997) 2945.
- [10] S.H. Hosseini, A. Entezami, *Polym. Adv. Technol.* 12 (2001) 524.
- [11] L. Zophel, D. Beckmann, V. Enkelmann, D. Chercka, R. Rieger, K. Müllen, *Chem. Commun.* 47 (2011) 6960.
- [12] T.M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.* 111 (2011) 7260.
- [13] Y.J. Cheng, S.H. Yang, C.S. Hsu, *Chem. Rev.* 109 (2009) 5868.
- [14] T. Otsubo, Y. Aso, K.J. Takimiya, *Mater. Chem.* 12 (2002) 2565.
- [15] F.M. Winnik, *Chem. Rev.* 93 (1993) 587.
- [16] Y. Aso, T. Okai, Y. Kawaguchi, T. Otsubo, *Chem. Lett.* (2001) 420.
- [17] F. Moggia, C. Vidélot-Ackermann, J. Ackermann, P. Raynal, H. Brisset, F. Fages, *Mater. Chem.* 16 (2006) 2380.
- [18] E. Rivera, M. Belletête, X.X. Zhu, G. Durocher, R. Giasson, *Polymer* 43 (2002) 5068.
- [19] E. Rivera, R. Wang, X.X. Zhu, D. Zargarian, R. Giasson, *J. Mol. Catal. A* 204 (2003) 325.
- [20] M. Belletête, E. Rivera, R. Giasson, X.X. Zhu, G. Durocher, *Synth. Met.* 143 (2004) 37.
- [21] E. Rivera, M. Aguilar-Martínez, G. Terán, R.F. Flores, J.A. Bautista-Martínez, *Polymer* 46 (2005) 4789.
- [22] O. Morales-Saavedra, E. Rivera, *Polymer* 47 (2006) 5330.
- [23] G. Zaragoza-Galán, M. Fowler, J. Duhamel, R. Rein, N. Solladié, E. Rivera, *Langmuir* 28 (2012) 11.
- [24] G. Zaragoza-Galán, M. Fowler, R. Rein, N. Solladié, J. Duhamel, E. Rivera, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 8.
- [25] G. Zaragoza-Galán, J. Ortíz-Palacios, B.X. Valderrama, A.A. Camacho-Dávila, D. Chávez-Flores, V.H. Ramos-Sánchez, E. Rivera, *Molecules* 19 (2014) .
- [26] E.G. Morales-Espinoza, E. Aguilar-Ortiz, A. Vázquez-Arce, H. Vázquez-Torres, E. Rodríguez-Alba, E. Rivera, *Synth. Met.* 199 (2015) 223.
- [27] N. DiCésare, M. Belletête, E. Rivera, M. Leclerc, G. Durocher, *J. Phys. Chem. A* 103 (20) (1999) 3864.
- [28] P. Bäuerle, *Electronic Materials: The Oligomeric Approach*, in: K. Müllen, G. Wegner (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [29] *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, in: D. Fichou (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [30] T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2565.
- [31] S. Almeida, E. Rivera, J.M. Reyna-Gonzalez, G. Huerta, F. Tapia, M. Aguilar-Martínez, *Synth. Met.* 159 (2009) 1215.
- [32] F. Tapia, J.M. Reyna-Gonzalez, G. Huerta, S. Almeida, E. Rivera, *Polym. Bull.* 64 (6) (2010) 581.
- [33] E. Aguilar-Ortiz, G. Zaragoza-Galán, R. Rein, N. Solladié, M. Aguilar-Martínez, *Synth. Met.* 162 (2012) 1000.
- [34] R.K. Sehgal, S. Kumar, *Org. Prep. Proced. Int.* 21 (1989) 223.
- [35] Y. Goldberg, H. Alper, *J. Org. Chem.* 58 (1993) 3072.
- [36] Z. Wu, A. Li, B. Fan, F. Xue, C. Adachi, J. Ouyang, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 95 (2011) 2516.
- [37] P. Anant, N.T. Luca, J.M. Ball, T.D. Anthopoulos, J. Jacob, *Synth. Met.* 160 (2010) 1987.
- [38] A. Vázquez-Arce, G. Zaragoza-Galán, E. Aguilar-Ortiz, E.G. Morales-Espinoza, E. Rodríguez-Alba, E. Rivera, *Des. Monomers Polym.* 17 (1) (2014) 78.
- [39] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, 2006.
- [40] S. Fery-Forgues, D. Lavabre, *J. Chem. Educ.* 76 (9) (1999) .