



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS DENDRÍTICOS QUE
CONTIENEN GRUPOS DONADOR-RECEPTOR PIRENO-PORFIRINA.**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. YOLIZTLI BAÑALES LEAL

**TUTOR: DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNAM**

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

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

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS DENDRÍTICOS QUE
CONTIENEN GRUPOS DONADOR- ACEPTOR PIRENO-PORFIRINA.**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. YOLIZTLI BAÑALES LEAL



**Posgrado
Ciencias
Químicas**

Ciudad de México, Noviembre 2019

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)

JURADO ASIGNADO

Presidente
Vocal
Vocal
Vocal
Secretario

Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua
M. en C. José Manuel Méndez Stivalet
Dra. María del Pilar Carreón Castro
Dr. Francisco Javier Illescas Martínez
Dr. David Morales Morales

ASESOR

Dr. Ernesto Rivera García

SUSTENTANTE

Q. Yoliztli Bañales Leal

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) número de becario 629451, por el apoyo económico brindado durante los semestres (2018-1 al 2019-2) 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 M. en C. José Manuel Méndez Stivalet de la Facultad de Química de la UNAM, a la Dra. Guillermina Burillo Amezcua del instituto de ciencias nucleares de la UNAM, a la Dra. Maria del Pilar Carreón del instituto de investigaciones en materiales, al Dr. Francisco Javier Illescas Martínez del Instituto Tecnológico de Toluca. y al Dr. David Morales Morales del Instituto de Química de la UNAM, que formaron parte de mi jurado, 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 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.

Al apoyo financiero ofrecido por DGAPa a través del proyecto PAPIIT- IN101119 y por el Proyecto Bilateral México-Quebec CONACYT-FRQ 279380 para la realización de esta tesis.

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de una nueva serie de porfirinas dendronizadas con grupos pireno de generación cero y primera generación (Por-PyOHG0, Por-PyNH₂G0, Por-PyMNH₂G0, Por-PyMNH₂G1) al igual que sus análogos metalados (ZnPor-PyOHG0, MgPor-PyOHG0, ZnPor-PyNH₂G0, MgPor-PyNH₂G0, ZnPor-PyMNH₂G0, MgPor-PyMNH₂G0, ZnPor-PyMNH₂G1) que contienen 1 y 3 unidades de pireno en la periferia.

La generación cero fue obtenida a través de la reacción entre el 1-pirenilbutanol, 1-amino-pireno y 1-pirenmetilamina con una porfirina asimétrica que contenía un ácido carboxílico en su periferia (Por-COOH). La primera generación se sintetizó a partir de la esterificación de un núcleo de porfirina asimétrica acoplada a un dendron de primera generación y 1-pirenmetilamina mediante de una síntesis divergente. Posteriormente, estos compuestos se coordinaron con zinc y magnesio por medio de acetato de zinc dihidratado y cloruro de magnesio tetrahidratado respectivamente, excepto para el compuesto de primera generación que solo fue coordinado con zinc.

Todos los compuestos finales fueron caracterizados por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (¹H-NMR) y espectrometría de masas MALDI-TOF y FAB+. Las propiedades ópticas y fotofísicas de los compuestos fueron estudiadas por espectroscopía de absorción y fluorescencia.

El análisis de la fluorescencia muestra que en las porfirinas dendronizadas, se reduce considerablemente la emisión de pireno, y se observa una emisión de porfirina. Lo cual se debe a un fenómeno de transferencia de energía (FRET). La eficiencia de transferencia de energía fue superior al 99% en todos los sistemas estudiados.

ABSTRACT

A novel series of dendronized porphyrins bearing pyrene groups of zero generation and first generation and their corresponding metalloporphyrins compounds were synthesized (Por-PyOHG0, Por-PyNH2G0, Por-PyMNH2G0, Por-PyMNH2G1) (ZnPor-PyOHG0, MgPor-PyOHG0, ZnPor-PyNH2G0, MgPor-PyNH2G0, ZnPor-PyMNH2G0, MgPor-PyMNH2G0, ZnPor-PyMNH2G1).

The zero generation was obtained through a reaction between 1-pyrenylbutanol, 1-amino-pyrene and 1-pyrenemethylamine with an asymmetric porphyrin. The first generation was synthesized from the esterification of an asymmetric porphyrin first generation dendron and 1-pyrenemethylamine. Zinc acetate dihydrate and magnesium chloride tetrahydrate were used for the coordination reaction.

The compounds were characterized through $^1\text{H-NMR}$, and their molecular weights were determined by MALDI-TOF and FAB +. The optical and photophysical properties were studied by absorption and fluorescence spectroscopies.

Fluorescence spectra of the dendronized porphyrins exhibited a significant decrease in the pyrene emission, as well as the appearance of the characteristic porphyrin emission. This emission indicates an efficiently energy transfer phenomenon (FRET). The FRET efficiency was found to be almost quantitative (99%).

Abreviaturas

DDQ	2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona
BF ₃ ·OEt ₂	Trifluoruro de boro eterato de dietilo
DCM	Diclorometano o cloruro de metileno
cm	centímetro
FRET	Transferencia de energía de resonancia
TPP	Tetrafenilporfirina
UV-vis	Ultravioleta-visible
THF	Tetrahidrofurano
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
MHz	Megahertz
<i>E_{FRET}</i>	La eficiencia de transferencia de energía
DIPEA	N, N-diisopropiletilamina
HOBt	Hidroxibenzotriazol
EDC	N-(3-Dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida
EtOAc	Acetato de etilo
HBTU	(2- (1H-benzotriazol-1-il) -1,1,3,3-tetrametiluronio hexafluorofosfato, hexafluorofosfato benzotriazol tetrametil uranio

Índice de figuras

Figura 1 Niveles y transiciones electrónicas en moléculas orgánicas. _____	5
Figura 2 Diagrama de Jablonski con las diferentes rutas de desactivación. ___	6
Figura 3 Desplazamiento de Stokes. _____	7
Figura 4 Coeficiente de absorción molar (línea continua) y espectro de fluorescencia (línea discontinua) de pireno en tetrahidrofurano. Para el espectro de fluorescencia, (espectros de absorción y fluorescencia adquiridos por Miches A. Fowler) ¹² . _____	12
Figura 5 Aumento en la emisión de excímero, conforme se incrementa la concentración de pireno. _____	13
Figura 6 Síntesis de porfirinas y subproductos de polimerización. _____	16
Figura 7 Espectro de absorción de la porfirina simétrica sin sustituyentes. _	18
Figura 8 Espectro de absorción de la porfirina metalada. _____	18
Figura 9 Espectros de absorbancia y fluorescencia ($\lambda = 418 \text{ nm}$) de tetrafenilporfirina en tolueno ²⁴ . _____	19
Figura 10 Estructura de un dendrímero. _____	20
Figura 11 Síntesis divergente y convergente para la síntesis de dendrímeros.	21
Figura 12 Efecto dendrímero a) efecto de multivalencia b) efecto generacional. _____	22
Figura 13 Formación de excímero, exciplejos en dendrímeros. _____	23
Figura 14 Esquema de síntesis utilizando para la obtención de núcleo de porfirina, i) K_2CO_3 , DMF, 100°C , 5h ii) 1. Pirrol, benzaldehído, Cloruro de benciltributilamonio, CH_2Cl_2 , rt, 10 min; 2. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$, rt, 10 min; 3. DDQ, rt, 2h. iii) KOH, THF/EtOH 3:1. _____	28
Figura 15 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de Etil 4- (4-formilfenoxi) butanoato 1. _____	29
Figura 16 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 2 (Por-OEt). _____	30
Figura 17 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 3 (Por-COOH). _____	31

Figura 18 Esquema de síntesis utilizando para la obtención de dendrimeros de generación cero, A) 3, EDC, DIPEA, HOBt, temperatura ambiente, 24h, DMF anhidra. _____	32
Figura 19 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 4a (Por-PyOHG0). _____	33
Figura 20 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 4b (Por-PyNH ₂ G0). _____	34
Figura 21 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 4c (Por-PyMNH ₂ G0). _____	35
Figura 22 Esquema de síntesis utilizando para la obtención de generación cero con centro metálico de zinc y magnesio, B) 4, acetato de zinc dihidratado, DMF anhidra 110 °C, atmosfera inerte, 12h. C) 4, cloruro de magnesio tetrahidratado, trietilamina, DMF anhidra _____	36
Figura 23 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 5a (ZnPor-PyOHG0). _____	37
Figura 24 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 5b (ZnPor-PyNH ₂ G0). _____	38
Figura 25 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 5c (ZnPor-PyMNH ₂ G0). _____	39
Figura 26 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 6a (MgPor-PyOHG0). _____	40
Figura 27 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 6b (MgPor-PyNH ₂ G0). _____	41
Figura 28 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 6c (MgPor-PyMNH ₂ G0). _____	42
Figura 29 Síntesis de primera generación iv) 3, aminotriester, EDC, DIPEA, HOBt, temperatura ambiente, 24h atmosfera inerte. v) 7, ácido fórmico, 12h. vi) 8, HBTU, DIPEA, Clorhidrato de 1-pirenmetilamina, DMF anhidra. Atmosfera inerte, 48h. _____	43
Figura 30 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 7 (Por-DP). _____	44
Figura 31 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 8 (Por-D). _____	45
Figura 32 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 9 (Por-PyMNH ₂ G1). _____	46

Figura 33 Esquema de síntesis utilizando para la obtención de primera generación con centro metálico de zinc vii) 9, acetato de zinc dihidratado, DMF anhidra 110 °C, atmosfera inerte, 12h.	46
Figura 34 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 10 (Por-PyMNH ₂ G1).	47
Figura 35 Moléculas sintetizadas A) Porphirina de generación cero libre y coordinada con zinc o magnesio. B) Porphirina de generación libre y coordinada con zinc.	48
Figura 36 Mecanismos de reacción para la formación de ésteres y amidas con EDC y HBTU	49
Figura 37 Señales de espectroscopia de ¹ H-RMN de protón para porfirinas asimétricas.	50
Figura 38 Espectros UV-Visible de absorción de 1-pirenbutanol (PyOH), 1-aminopireno (PyNH ₂), 1-pirenmetilamina (PyMNH ₂) en THF.	52
Figura 39 Figura 38 Espectros UV-Visible de absorción de 4a (Por-PyOH), 4b (Por-PyNH ₂), 4c (Por-PyMNH ₂) en THF.	53
Figura 40 Espectros UV-Visible de absorción de los productos no metalados (4a, Por-PyOHG0. 4b, Por-PyNH ₂ G0. 4c, Por-PyMNH ₂ G0. 9, Por-PyMNH ₂ G1) en THF.	54
Figura 41 Espectros UV-Visible de absorción de 4a (Por-PyOHG0), 5a (ZnPor-PyOHG0), 6a (MgPor-PyOHG0) en THF.	56
Figura 42 Espectros UV-Visible de absorción de 4b (Por-PyNH ₂ G0), 5b (ZnPor-PyNH ₂ G0), 6b (MgPor-PyMNH ₂ G0) en THF.	57
Figura 43 Espectros UV-Visible de absorción de 4c (Por-PyMNH ₂ G0), 5c (ZnPor-PyMNH ₂ G0), 6c (MgPor-PyMNH ₂ G0) en THF.	58
Figura 44 Espectros UV-Visible de absorción de 9, (Por-PyMNH ₂ G1). 10, (ZnPor-PyMNH ₂ G1) en THF	58
Figura 45 Espectros UV-Visible de absorción de 4a, (Por-PyMNH ₂ G0). 9, (Por-PyMNH ₂ G1) en THF.	59
Figura 46 Espectro de emisión de porfirina libre, coordinada con zinc y con magnesio excitados a la longitud de onda máximo de la banda de Soret correspondiente en THF.	61
Figura 47 Espectro de emisión de porfirina libre, coordinada con zinc y con magnesio excitados a la longitud de onda máximo de pireno (344nm) en THF.	61

Contenido

DEDICATORIA	¡Error! Marcador no definido.
1.0 INTRODUCCIÓN.....	2
2.0 ANTECEDENTES.....	4
2.1 Transiciones electrónicas.....	4
2.2 Fotoluminiscencia	6
2.3 Tiempo de vida y rendimiento cuántico de fluorescencia.....	8
2.4 Transferencia de energía.....	9
2.5 Pireno y propiedades ópticas	11
2.6 Excímeros.....	13
2.7 Porfirina y síntesis.	15
2.8 Propiedades ópticas de la porfirina.	17
2.9 Dendrímeros.	19
2.10 Dendrímeros colectores de luz.....	22
3.0 OBJETIVOS.....	25
3.1 Objetivo general.....	25
3.2 Objetivos particulares	25
4.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	27
4.1 Condiciones generales	27
4.2 Síntesis del núcleo dendrítico de porfirina.....	28
4.3 Síntesis del dendron (generación cero)	32
4.4 Metalación de generación cero.....	36
4.5 Síntesis de primera generación (método divergente)	42
4.6 Metalación de primera generación.....	46
5.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
5.1 Síntesis y caracterización	48
5.2 Espectroscopia de ¹ H-RMN.....	50
5.3 Espectroscopia de masas	51
5.4 Estudio de las propiedades fotofísicas (Uv-Visible).....	52
5.5 Estudio de las propiedades fotofísicas (fluorescencia).....	59
5.6 Estudio de la transferencia de energía (FRET).....	63
6.0 CONCLUSIONES	64
7.0 REFERENCIAS.....	66
ANEXO	71

1.0 INTRODUCCIÓN.

El rápido crecimiento económico está agotando el suministro tradicional de combustibles fósiles en todo el mundo, por lo que es necesario buscar fuentes de energía alternativas que a su vez sean renovables y limpias. La energía solar se ha considerado como la opción más viable para el suministro de energía en el futuro, ya que el sol proporciona una enorme cantidad de energía solar a la tierra, con un promedio anual de 100000 TW, siendo a su vez completamente renovable y una fuente limpia. Sin embargo, la energía solar sigue siendo una minoría del consumo total de energía, debido a la falta de métodos efectivos de conversión, como son las celdas de silicio monocristalino, por lo que se ha estimulado la búsqueda de nuevos enfoques para el desarrollo de mejores celdas fotovoltaicas.

La naturaleza ha creado una maquinaria única en la conversión de energía solar, que ha inspirado y estimulado a los investigadores a buscar diseños artificiales. Entre ellos, destacan los dendrímeros, macromoléculas sintéticas regulares y uniformemente ramificadas que nacen de un solo núcleo. La estructura específica de los dendrímeros los hace imitar los sistemas de captación de luz, donde los cromóforos de la antena (donadores) rodean el centro de reacción (aceptor) donde se concentra la energía en un punto.

Un símil muy utilizado para la captación de luz es la porfirina, ya que tiene una alta semejanza con la clorofila, la cual está directamente involucrada en los procesos de fotosíntesis. La naturaleza de la porfirina les otorga la capacidad de coordinarse con un centro metálico, que promueve la eficiencia de la conversión de energía solar en celdas fotovoltaicas. Los dos factores que se deben considerar a la hora de diseñar una nueva molécula que pueda ser utilizada con

este fin son: la distancia donador-aceptor y las propiedades ópticas, las cuales tienen un papel muy importante a la hora de tener una transferencia de energía eficiente.

Nuestro grupo de trabajo se ha enfocado en los estudios de sistemas porfirina-pireno que muestran una alta eficiencia de transferencia de energía. El uso de pireno como molécula activa ha mostrado ser un buen candidato para este fin.

La finalidad de este trabajo es modificar los parámetros en el sistema dendrítico porfirina-pireno por medio de uno tipo de dendron más flexible, observar los efectos generados por el crecimiento de la generación del dendrímero en cuanto a distancia y cantidad de grupo donadores, además, analizar los efectos que tiene un centro metálico en la porfirina en la eficiencia de captación de luz y transferencia de energía y a su vez que se sirvan como posibles componentes para celdas fotovoltaicas.

2.0 ANTECEDENTES

2.1 Transiciones electrónicas.

Uno de los modelos que ayudan a explicar los fenómenos luminiscentes es la teoría de orbitales moleculares. En términos generales la combinación de orbitales atómicos forman un nuevo tipo de orbital en donde los electrones se distribuyen sobre toda la molécula.

El modelo se fundamenta en la solución a la ecuación de Schrödinger que permite modelar orbitales atómicos a partir de su función de onda. Cuando se realiza la combinación de funciones de onda, éstas pueden interactuar tanto constructivamente como destructivamente, es decir, cuando dos orbitales atómicos se traslapan, éstos pueden estar en fase o fuera de fase.

Cuando el traslape es en fase ocurre una interferencia constructiva en la región cercana al núcleo y se produce un orbital de enlace (con energía menor y una estabilidad mayor). Cuando el traslape es fuera de fase se reduce la probabilidad de encontrar electrones fuera del núcleo (interferencia destructiva) y se produce un orbital de antienlace (que tiene mayor energía y menor estabilidad).

En moléculas orgánicas la distribución de sus electrones se da en diferentes niveles electrónicos. A los orbitales moleculares de menor energía se les conoce como σ , seguidos de los orbitales π , estos orbitales son orbitales enlazantes. Cuando en la molécula existen átomos con pares electrónicos libres (oxígeno, azufre, nitrógeno, halógenos) se tendrán niveles no enlazantes n . Estos niveles electrónicos se disponen después de las orbitales π . En la región antienlazante nos encontramos con los orbitales moleculares π^* y σ^* . Una molécula en su estado fundamental tiene ocupados los orbitales enlazantes y no enlazantes y desocupados los antienlazantes.

Las transiciones electrónicas deben partir de los orbitales enlazantes y no enlazantes terminando en los antienlazantes. Así podemos tener los 5 tipos de transiciones electrónicas que se muestran en la Figura 1.

La transición electrónica más importante suele ser del HOMO (último orbital ocupado) al LUMO (primero orbital vacío) que corresponde al menor salto energético.

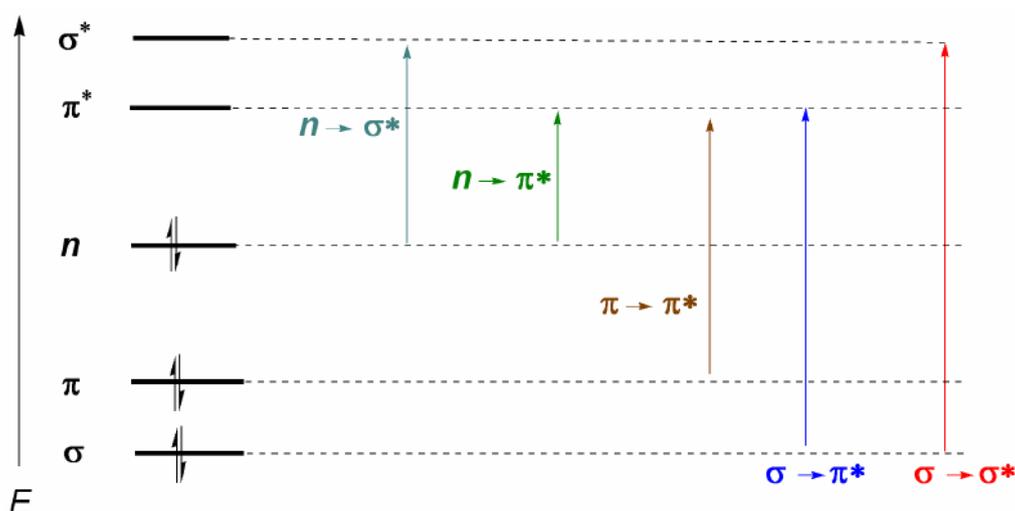


Figura 1 Niveles y transiciones electrónicas en moléculas orgánicas.

En los alcanos solo son posibles transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ a una longitud de onda menor a 150 nm. Estas bandas no pueden ser observadas con los espectrofotómetros comerciales, puesto que éstos hacen barridos a partir de los 200 nm. Sin embargo, las moléculas que presentan dobles enlaces conjugados presentan transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ que pueden ser observadas por encima de 200 nm.

Cuando se realiza una transición electrónica simple el electrón promovido puede mantener el mismo spin (mismo número cuántico) a estos estados se les conoce como estados singlete, (generalmente denotados como S_0 para el estado basal y $S_1, S_2...$ para los estados excitados) cuando el spin de esta molécula cambia

durante la transición electrónica (cambio en el número cuántico), se le conoce como estados triplete denotados generalmente como T_1 , T_2 ...

2.2 Fotoluminiscencia

Muchas moléculas pueden absorber un fotón de luz y existir durante cortos períodos de tiempo cortos en un estado de energía electrónica superior, antes de regresar al estado fundamental a través de varias posibles vías de desactivación (conversión interna, cruce entre sistemas, transferencia de carga intramolecular, cambios conformacionales, etc.)¹. Si las condiciones moleculares y ambientales favorecen una vía que involucra la emisión de luz, el proceso general se denomina fotoluminiscencia, que a su vez se divide en fluorescencia y fosforescencia en función de la naturaleza del estado excitado. La fluorescencia implica una transición radiativa directa desde el primer estado S_1 a un estado electrónico fundamental (S_0). Este proceso ocurre rápidamente, la vida del estado excitado se encuentra entre 10^{-10} y 10^{-7} s. El diagrama de Jablonski (Figura 2) muestra los procesos de desactivación más comunes de moléculas fluorescentes.

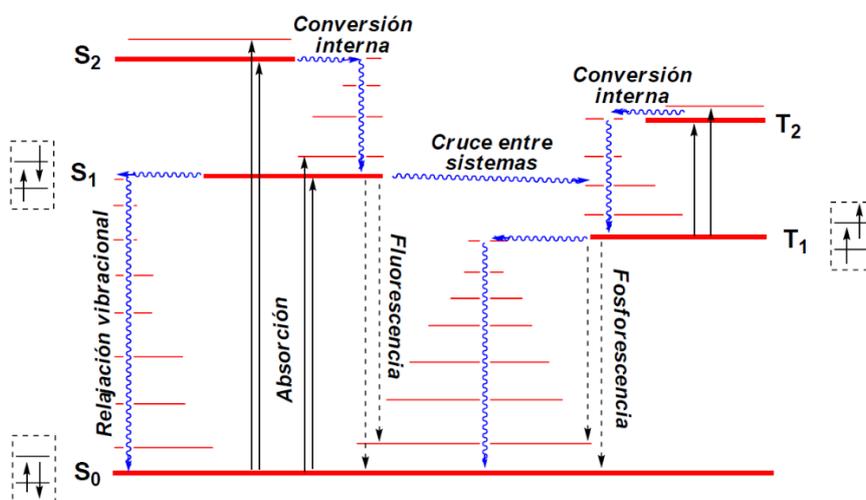


Figura 2 Diagrama de Jablonski con las diferentes rutas de desactivación.

Al examinar la Figura 3, se muestra que la energía de emisión es menor que la de absorción, debido a los procesos de conversión interna. En otras palabras la excitación de los estados singletes de mayor energía a menudo conduce a la misma emisión desde el nivel vibratorio más bajo del estado S_1 . Esto se muestra más claramente cuando observamos las bandas de absorción y emisión de una molécula, donde se observa un desplazamiento de éstas (Figura 3). A este fenómeno se le conoce comúnmente como desplazamiento de Stokes.

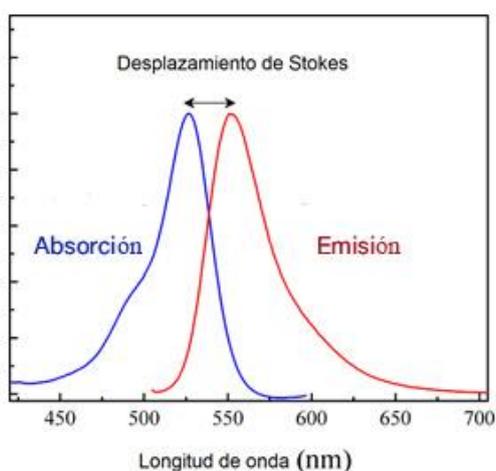


Figura 3 Desplazamiento de Stokes.

Por otro lado, la fosforescencia implica una transición radiativa desde un estado triplete T_1 excitado a un estado singlete S_0 , por medio de un proceso de cruce entre sistemas desde el estado singlete S_1 . Este proceso depende de un acoplamiento vibracional entre S_1 y T_1 . La probabilidad de que ocurra este proceso es más favorable cuando los niveles de vibración de los dos estados excitados se superponen, ya que se debe ganar o perder poca o ninguna energía en la transición. La transición radiativa de T_1 a S_0 está prohibida por spin, por lo que la tasa de emisión es relativamente lenta. Los tiempos de vida de la fosforescencia son típicamente de milisegundos a segundos. Como se muestra en la Figura 1, los estados T_1 son menos energéticos que los S_1 y, por lo tanto,

la fosforescencia se producirá a longitudes de onda más largas que la fluorescencia para cualquier compuesto en particular.

Como se mencionó anteriormente, generalmente tras la excitación a niveles electrónicos y vibracionales más altos, el exceso de energía se disipa rápidamente, dejando la molécula en su nivel más bajo (S_1), esto se conoce como la regla de Kasha, esta relajación ocurre en aproximadamente a 10^{-12} s, la cual es más rápida que el proceso de relajación por luminiscencia. Debido a esto, los espectros de emisión suelen ser independientes de la longitud de onda de excitación, independientemente de la energía suministrada estos regresan al estado S_1 .

La presencia de oxígeno disuelto suele reducir la intensidad de fluorescencia de una disolución. Este efecto puede ser el resultado de una oxidación de las especies fluorescentes inducida fotoquímicamente. Sin embargo, con más frecuencia la amortiguación (*quenching*) tiene lugar como consecuencia de las propiedades paramagnéticas del oxígeno molecular, que favorecen el cruce entre sistemas y la conversión de las moléculas excitadas al estado triplete. Otras especies paramagnéticas también tienden a amortiguar la fluorescencia².

2.3 Tiempo de vida y rendimiento cuántico de fluorescencia

El rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ_f) es el número de fotones emitidos en relación con el número de fotones absorbidos; mientras más cerca esté de la unidad, mayor será su rendimiento. El rendimiento cuántico se puede determinar a partir de la constante de velocidad de decaimiento radiactivo (emisión de un fotón) Γ y la constante k_{nr} que engloba a todos los procesos de decaimiento no radiativo (cruce entre sistemas, conversión entre sistemas, etc.), así el rendimiento cuántico se calcula de la siguiente manera³.

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

El rendimiento cuántico se aleja de la unidad si los procesos de decaimiento no radiativo son relativamente rápidos $k_{nr} > \Gamma$, de igual manera debido al proceso de desplazamiento de Stokes esta jamás llega a ser 1.

El tiempo de vida promedio (τ) también es importante, ya que determina el tiempo promedio disponible de la molécula en su estado excitado hasta regresar a su estado fundamental, si el tiempo de vida es relativamente largo se pueden dar otro tipo de fenómenos. El tiempo de vida medio se puede determinar a partir de la ecuación 2³.

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad (2)$$

El tiempo de vida de la molécula excitada en ausencia de procesos no radiativos se denomina vida intrínseca o natural, y viene dada por:

$$\tau_n = \frac{1}{\Gamma} = \frac{\tau}{\phi_f} \quad (3)$$

2.4 Transferencia de energía.

Otro proceso relevante que sucede en el estado excitado es la *transferencia de energía por resonancia* (RET) por sus siglas en inglés *resonance energy transfer*. Este proceso ocurre cada vez que el espectro de emisión de una molécula fluorescente, llamado donador, se superpone con el espectro de absorción de otra molécula, llamado aceptor. La forma en que se transfiere la energía es por vía no radiativa, por lo que la transferencia de energía no es el resultado de la emisión del donador absorbida por el aceptor, sino que se describe mediante dos tipos de mecanismos; uno de ellos fue propuesto por David L. Dexter en el cual

la molécula donadora interaccionaba con una molécula aceptora por medio de un traslape de sus funciones de onda pudiendo intercambiar electrones; lo que significa que solo puede ocurrir a distancias cortas. El intercambio electrónico se puede dar en un solo paso, o en dos pasos separados⁴.

Independientemente, Theodor Förster proporcionó otro mecanismo que dice que la energía liberada por un donador en su estado excitado podría excitar simultáneamente al receptor en su estado fundamental basado en sus interacciones coulombicas. La velocidad de transferencia depende de la sexta potencia inversa de la distancia entre el donador y el aceptor ($1/r^6$)⁵. Las mediciones de la eficiencia de RET se pueden usar para determinar si dos moléculas fluorescentes están a una cierta distancia entre sí. En el grupo de trabajo se han reportado moléculas con estructuras similares y se ha observado que el mecanismo de Förster predomina mayormente.⁶⁻⁹

La eficiencia de transferencia de energía (E_{RET}) es el rendimiento cuántico de la transición de transferencia de energía, es decir, la fracción de energía que se transfiere del donador al aceptor, la cual está dada por:

$$E_{RET} = \frac{1}{1+(r/R_0)^6} \quad (4)$$

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

Otra forma de obtener la E_{RET} es por medio del espectro de fluorescencia estática y de fluorescencia en función del tiempo (perfiles de decaimiento de fluorescencia)¹⁰.

$$E_{RET} = 1 - \frac{F_{DA}}{F_D} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (5)$$

Donde F_{DA} es la intensidad de fluorescencia del sistema donador-aceptor y F_D la intensidad de fluorescencia del donador; τ_{DA} es el tiempo de vida de fluorescencia del sistema donador y aceptador y τ_D es el tiempo de vida de fluorescencia del donador.

Algunas de sus limitaciones radican en que RET solo da la información sobre distancias. Si ocurre un cambio conformacional, es incapaz de saber el movimiento exacto del donador y el aceptador.

Para mejorar la eficiencia de RET, primero, el grupo de donadores debe tener buenas habilidades para absorber y emitir fotones, eso significa que el grupo donador debe tener un alto coeficiente de extinción y un alto rendimiento cuántico. Segundo, la superposición del espectro de emisión del donador y el espectro de absorción del aceptador, mientras más grande, mejor podrá un donador transferir energía al aceptador. Y por último las orientaciones de aceptador y donador juegan un papel fundamental, por lo que está afectado por la estructura total de la molécula y por el medio en que se encuentre.

2.5 Pireno y propiedades ópticas.

Se ha observado que el pireno es una molécula que muestra excelentes propiedades ópticas y que puede ser utilizado como un buen donador para transferencia de energía, ya que presenta un tiempo de vida largo en el estado excitado, alto rendimiento cuántico, además su amplio estudio ha permitido en análisis a detalle de sus distintas bandas de fluorescencia y adicionalmente tiene una respuesta alta a cambios en su ambiente. Sus propiedades únicas han inspirado a investigadores de muchas áreas científicas, haciendo del pireno la molécula de elección en la investigación fotoquímica fundamental y aplicada.¹¹

El pireno tiene tres bandas de absorción típicas 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.

Cuando la concentración es alta, se observa otra banda a 372 nm, correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_1$, la cual está prohibida por simetría (Figura 4). La banda correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ (335 nm) presenta altos valores del coeficiente de extinción molar (ϵ_{Py}), usualmente alrededor de $45,000 (\pm 10,000) M^{-1}cm^{-1}$, en contraste con la transición $S_0 \rightarrow S_1$ que tiene valores bajos de ϵ_{Py} .

Por otro lado, la emisión del pireno presenta una banda 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 (Figura 4).

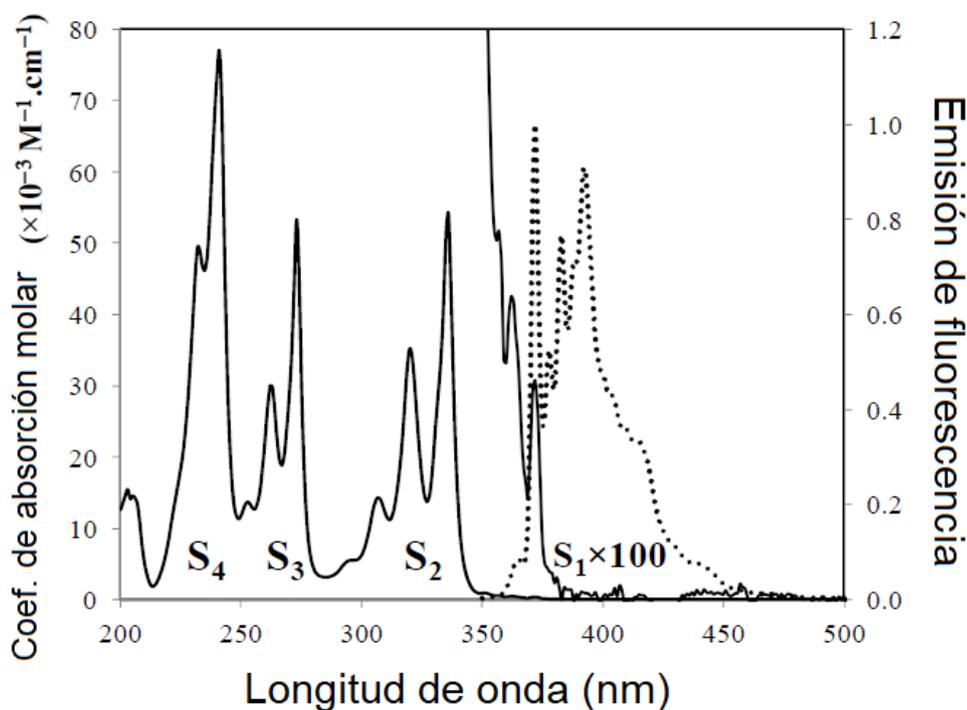


Figura 4 Coeficiente de absorción molar (línea continua) y espectro de fluorescencia (línea discontinua) de pireno en tetrahidrofurano. Para el espectro de fluorescencia, (espectros de absorción y fluorescencia adquiridos por Miches A. Fowler)¹².

Adicionalmente, en el espectro de emisión del pireno (Figura 4) 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^{13,14}.

Otro de los aspectos sobresalientes del pireno, es que este puede formar excímeros (abreviación del inglés de excited dimer) su banda de emisión se encuentra cerca de los 450-500 nm (Figura 5).

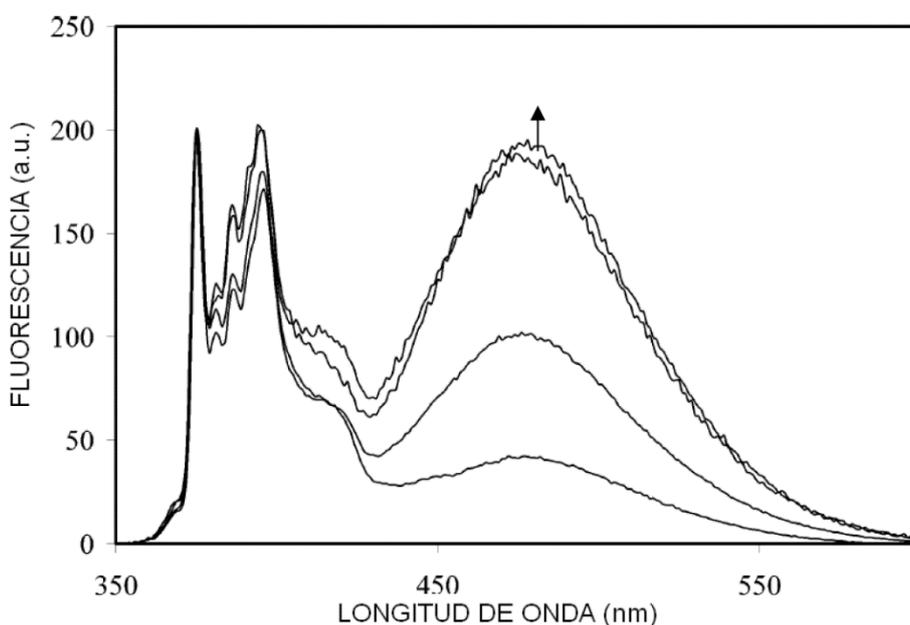


Figura 5 Aumento en la emisión de excímero, conforme se incrementa la concentración de pireno.

2.6 Excímeros.

Los excímeros solo se forman cuando uno de los componentes del dímero está en el estado excitado. Cuando el excímero regresa al estado fundamental, a menudo se disocian se repelen entre sí. Por su naturaleza la longitud de onda de la emisión de un excímero es más larga (energía más pequeña) que la de la emisión del monómero excitado. Para que este proceso se lleve a cabo las dos moléculas deben estar lo suficientemente separadas cuando se absorbe la luz, de modo que la excitación se localice en una de ellas. Esta molécula excitada, a

menudo referida como "localmente excitado" da lugar a la emisión de "monómero". Debido a que la formación de excímeros depende de una interacción entre dos moléculas, ésta se favorece por una alta concentración de monómero. Las condiciones de baja concentración producen monómeros excitados que se desactivan al estado fundamental antes de que interactúen con un monómero no excitado para formar un excímero. Otros factores que pueden afectar la emisión son y la presencia de estímulos externos como la temperatura, el pH y la adición de especies químicas.^{15,16}. El término excímero está estrictamente limitado a aquellos casos en los cuales se forma un dímero; o sea que ambos componentes del dímero son de la misma molécula o átomo. El término exciplejo es utilizado en el caso de que sea heterodimérico, aunque usualmente se utiliza excímero para ambos casos.

En función de la naturaleza de su formación, los excímeros se pueden clasificar en dos tipos diferentes: excímeros dinámicos y excímeros estáticos. El primero se forma debido a la colisión entre las dos moléculas y después de la emisión éstas se pueden separar. Por otro lado, se obtiene un excímero estático tras la excitación de un dímero del estado basal que ya se encontraban preasociadas formado por interacciones moleculares débiles. La clasificación de un excímero también se puede realizar en función de la naturaleza de la interacción entre sus unidades monoméricas, es decir, un excímero intermolecular o un excímero intramolecular.¹⁷

Entre los excímeros intramoleculares se encuentran los que están favorecidos por una estructura dendrítica, estos tienen ciertas ventajas, ya que es posible controlar el número y la distancia entre moléculas fotoactivas; en el caso del pireno, nuestro grupo de investigación sintetizó recientemente una serie de

moléculas que contienen unidades de pireno, con la finalidad de estudiar el fenómeno de transferencia de energía; éste se lleva a cabo en función de la distancia del donador (pireno) y los grupos aceptores^{6-9,18}.

2.7 Porfirina y síntesis.

La porfirina es un compuesto macrocíclico aromático que consta de 26 electrones π conjugados, éste cumple la regla de Hückel ($4n+2$) con $n=6$, lo que le confiere su planaridad. Consta de cuatro unidades de pirrol y cuatro átomos de carbono que sirven como puente. La investigación sobre la porfirina tiene una larga historia, que abarca una amplia variedad de disciplinas, incluida fotosíntesis, celdas fotovoltaicas orgánicas, quimiosensores, materiales orgánicos conductores, materiales emisores de luz, materiales ópticos no lineales, almacenamiento de información, cables moleculares, ligandos metálicos, supramoléculas, etc.¹⁹

Lindsey y colaboradores^{20,21} propusieron un método para la síntesis de porfirinas meso-sustituidas con condiciones suaves de reacción y que permitió la introducción de una gran variedad de sustituyentes que hasta el momento no había sido posible obtener. Él utilizó catalizadores ácidos como ácido trifluoroacético o bien $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ en presencia de pirrol y diferentes benzaldehídos *para*-sustituidos, en disolventes clorados (cloroformo y diclorometano). Como productos de la reacción se obtienen tetrafenilporfirinógeno y polipirrometanos. El tetrafenilporfirinógeno se puede oxidar para obtener la porfirina deseada correspondiente (Figura 6).

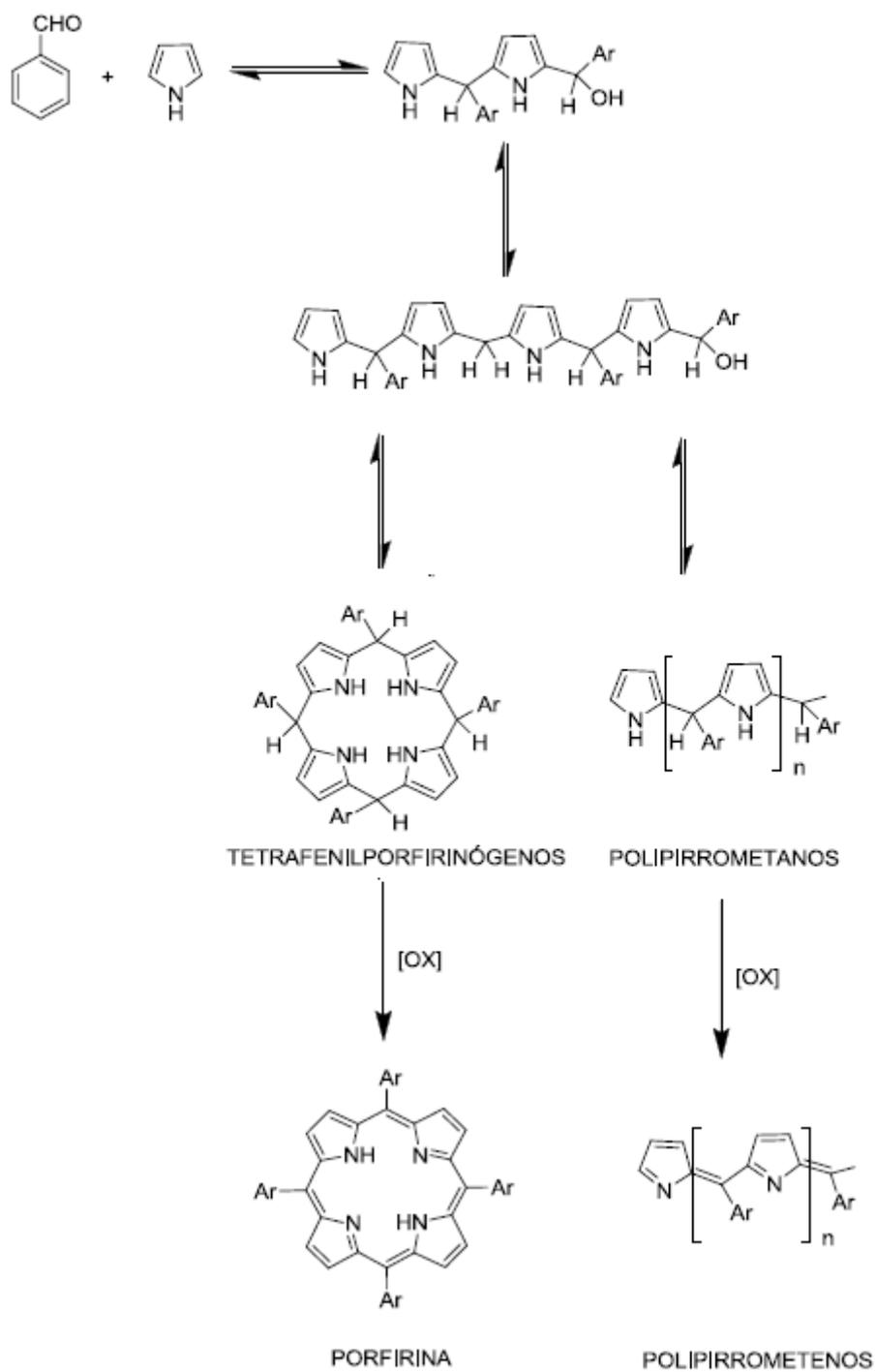


Figura 6 Síntesis de porfirinas y subproductos de polimerización propuesto por Lindsey.²²

2.8 Propiedades ópticas de la porfirina.

El derivado de porfirina más conocido es la clorofila, el cual es fundamental en los procesos de fotosíntesis, es por ello que al igual que el pireno la porfirina ha sido ampliamente utilizada en la investigación. La posibilidad de modificar sus propiedades fotoquímicas a partir de los sustituyentes permite una gran área de aplicación, además la porfirina puede ser coordinada con una amplia variedad de metales entre ellos se encuentra el zinc (Zn) el cobre (Cu), el hierro (Fe), níquel (Ni), magnesio (Mg), cadmio (Cd). Los átomos de nitrógeno actúan como ácidos de Lewis, lo que permite su coordinación con un metal, el metal se aloja en el centro de la porfirina, el diámetro de la cavidad tiene un radio iónico menor a 2.01 Å. En este tipo de metalaciones al menos uno de los pares electrónicos se coordina y dependiendo del metal se puede generar una distorsión en la planaridad de la porfirina

La porfirina tiene 5 bandas de absorción típicas en el rango del UV-Vis, (Figura 7) la primera y la más intensa es conocida como banda de Soret o banda B y se encuentra alrededor de 400-430 nm, atribuida a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ por interferencia constructiva. Esta banda presenta 4 bandas satélite conocidas como bandas Q, Las cuales se encuentran entre 450-640 nm, atribuidas a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, por interferencia destructiva, por lo que estas 4 bandas Q presentan una baja intensidad. Dependiendo de los sustituyentes en la porfirina, estas bandas se recorren siendo bastante susceptibles a los cambios²³.

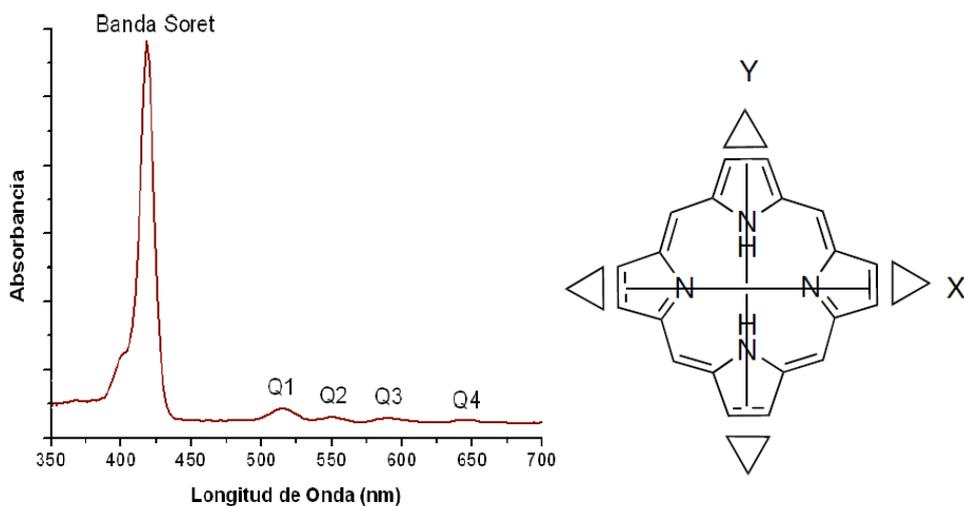


Figura 7 Espectro de absorción de la porfirina simétrica sin sustituyentes.

Las porfirinas metaladas o no metaladas generalmente ofrecen un rendimiento cuántico cercano de $\Phi=0.2$, dependiendo de los sustituyentes²⁴. La coordinación de un metal o la protonación de los átomos de nitrógeno en la porfirina general cambios en las bandas Q del espectro de absorción (Figura 8). La alta simetría en la molécula genera una degeneración en los niveles energéticos de la porfirina, lo que distorsiona y permite las interacciones configuracionales²⁵.

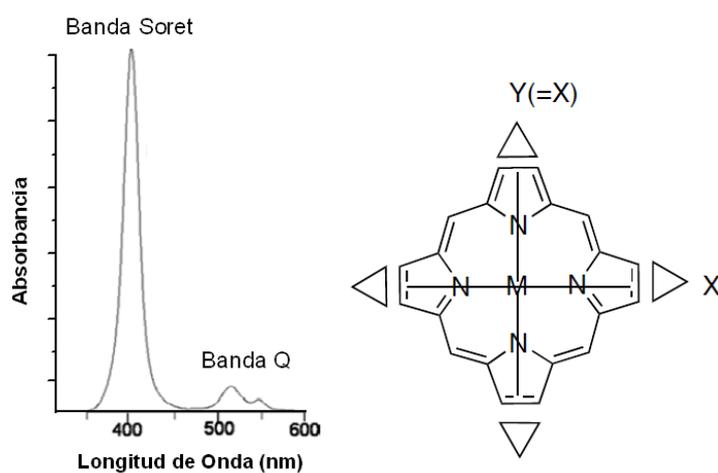


Figura 8 Espectro de absorción de la porfirina metalada.

El espectro de fluorescencia de las porfirinas presenta dos señales entre 400-500 nm y entre 550-800 nm, las cuales corresponde a la transición $S_1 \rightarrow S_0$.

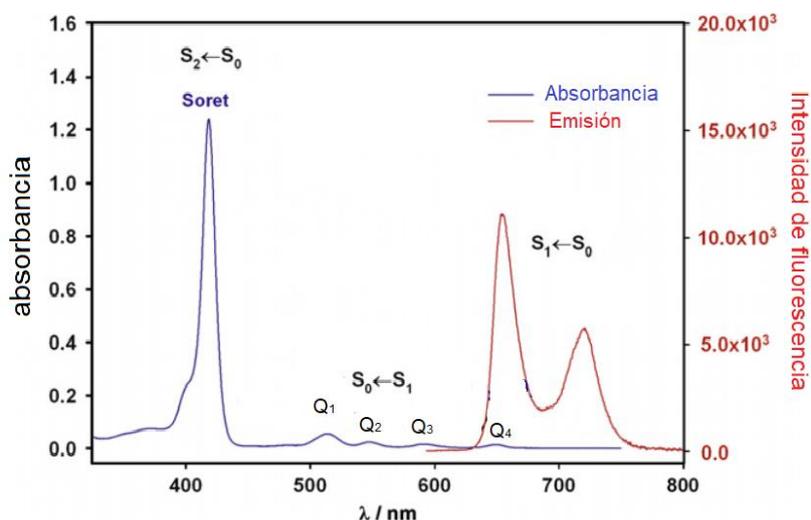


Figura 9 Espectros de absorción y fluorescencia ($\lambda = 418$ nm) de tetrafenilporfirina en tolueno²⁵.

2.9 Dendrímeros.

El término "dendrímero" se deriva de "dendron", la palabra griega para árbol, ya que presenta cierta similitud con el crecimiento de las ramas de un árbol. Los dendrímeros son macromoléculas perfectamente definidas, que consiste en brazos (dendrones) que crecen radialmente desde un núcleo central y que comprenden capas idénticas, que se denominan "generaciones"; en los extremos de los brazos se encuentran los grupos periféricos (Figura 10). Muchas de las propiedades de los dendrímeros están relacionadas con la naturaleza de sus grupos periféricos. Se han utilizado como catalizadores, para la síntesis de materiales o para diversos fines en el campo emergente de la nanomedicina²⁶.

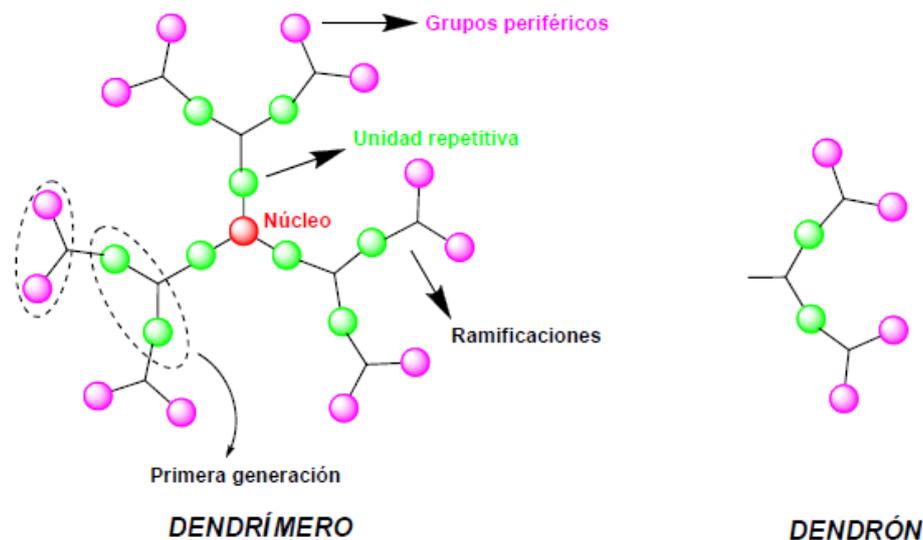


Figura 10 Estructura de un dendrímero.

Los dendrímeros pertenecen a una larga familia de polímeros debido a que tienen una estructura que se va repitiendo, pero debido a su particular estructura los dendrímeros nunca se sintetizan mediante reacciones de polimerización, sino paso a paso, generalmente mediante la reiteración de dos pasos de activación y desprotección.

En la síntesis de dendrímeros se pueden seguir muchas vías químicas, pero hay dos estrategias generales (Figura 11). La ruta divergente la cual se construye a partir de un núcleo polifuncional central. En un ciclo de reacción de activación/desprotección y acoplamiento, los bloques de construcción se agregan capa por capa; cada siguiente ciclo conduce a una nueva generación. La síntesis divergente presenta una desventaja fundamental, la cual involucra la utilización de una gran cantidad de reactivos y la formación de subproductos que crece por cada generación, teniendo dendrímeros con varios sitios sin reaccionar.

En la síntesis convergente que es contraria a la síntesis divergente, el crecimiento se da desde la periferia hacia el núcleo, en este caso lo que va

creciendo es el dendron y cada ciclo de reacción se obtiene un dendron de mayor generación. La desventaja de este método radica en la dificultad de obtener generaciones superiores, debido a impedimentos estéricos presentes en los dendrones.

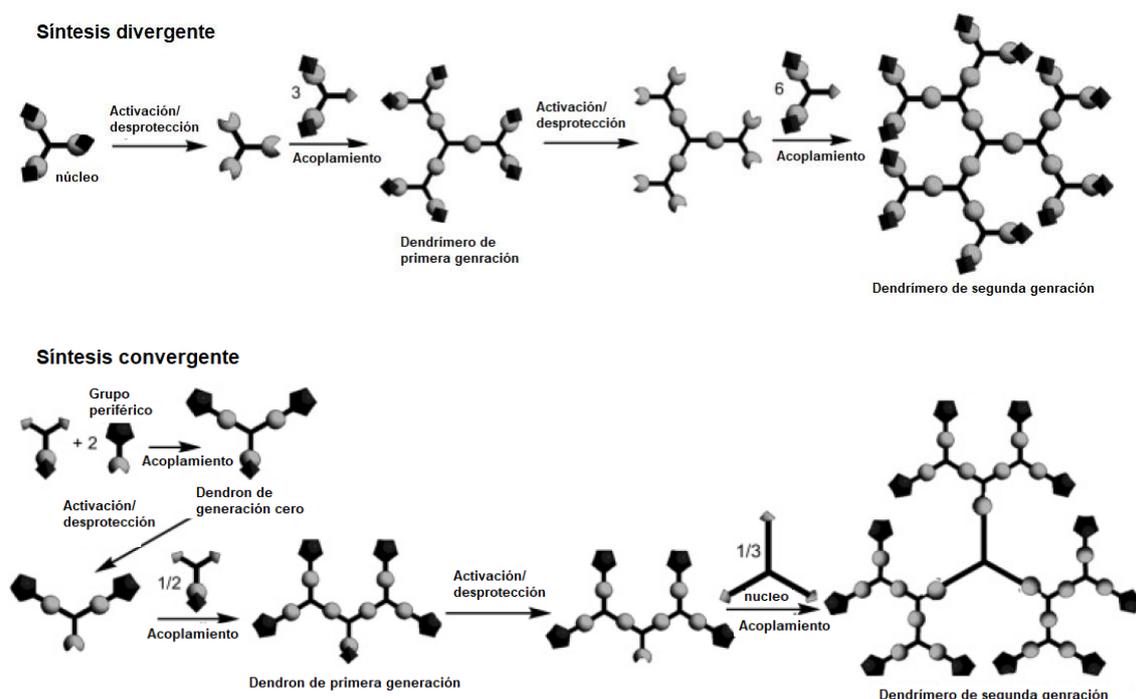


Figura 11 Síntesis divergente y convergente para la síntesis de dendrímeros.

Una de las propiedades más intrigantes de los dendrímeros es el llamado "efecto dendrímero (o dendrítico)", que se observa cuando una molécula específica tiene diferentes propiedades, en una estructura dendrítica (Figura 12). Este efecto a menudo se denomina efecto de multivalencia; cuando la generación influye en las propiedades de la molécula, se le conoce como efecto generacional, que está generalmente más relacionado con la influencia de las ramas.

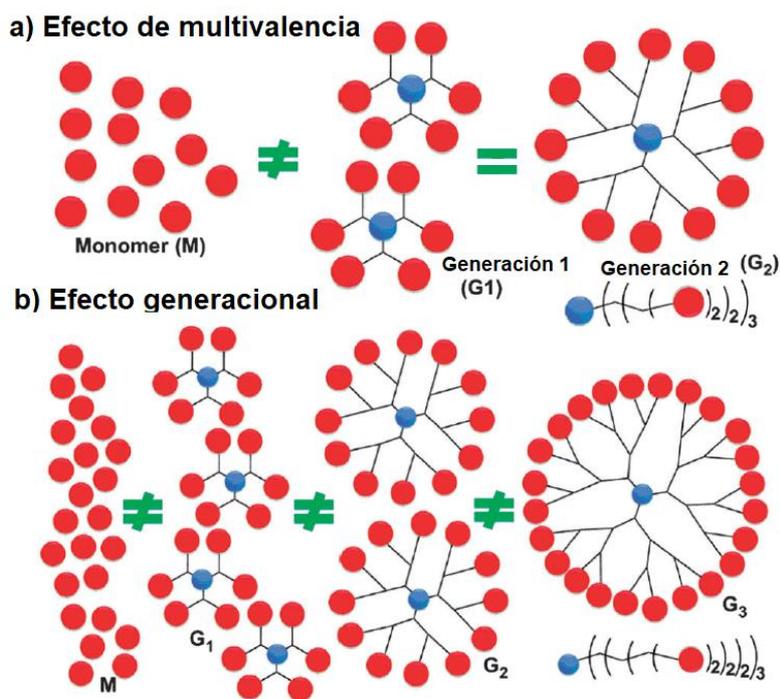


Figura 12 Efecto dendrímico a) efecto de multivalencia b) efecto generacional.

2.10 Dendrimeros colectores de luz.

El estudio de las propiedades fotofísicas de los dendrimeros es particularmente interesante. Recientemente, se ha observado que las macromoléculas dendríticas pueden exhibir propiedades similares a los sistemas fotosintéticos naturales, los cuales recolectan la luz solar utilizando una amplia gama de cromóforos de captación de luz que canalizan la energía absorbida a un solo centro de reacción. Esta canalización de la energía de una capa de dendrímico a una unidad central única recibe el nombre de “efecto de antena”²⁷. Las unidades fotoactivas se pueden unir de forma covalente o no covalente a los dendrimeros en tres ubicaciones diferentes: periferia, ramas o núcleo. Dependiendo de la estructura, puede darse la formación de excímero, exciplejos y procesos de transferencia de energía (Figura 13). Los procesos de transferencia de energía dentro de los sistemas de captación de luz dendrítica

han sido estudiados por varios grupos de investigación, incluido el nuestro^{7-9,18,28}.

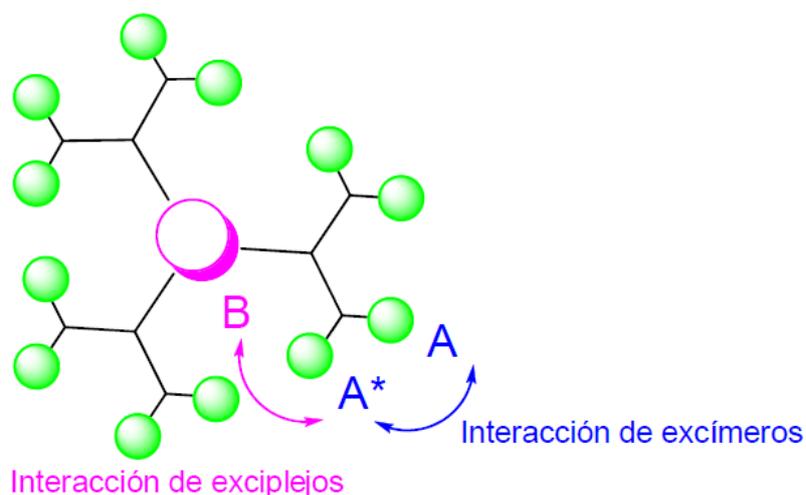


Figura 13 Formación de excímero, exciplejos en dendrimeros.

Dentro de las estructuras dendríticas, prácticamente todos los parámetros anteriores pueden ser controlados y variados. La funcionalización del cromóforo del dendrímtero puede involucrarse solo en el núcleo y los grupos finales, o puede involucrar a toda la columna vertebral del dendrímtero. La rigidez, conjugación, tamaño y polaridad del esqueleto dendrítico dependen del tipo de monómero ramificado que se utiliza²⁹. Por lo tanto, la elección del monómero afectará las propiedades generales y el mecanismo de transferencia de energía del sistema dendrítico. A medida que aumenta la generación prevalecen dos factores que compiten entre sí. El aumento del número de cromóforos (se duplican con cada generación sucesiva), pero la distancia entre el núcleo y los grupos finales aumenta. Si cada punto de ramificación o grupo final actúa como un cromóforo, entonces el aumento de la generación permite la recolección de mayores cantidades de luz. Sin embargo, cuando aumenta la distancia, la transferencia

de energía disminuye debido a impedimentos estéricos y distancia con el núcleo (mecanismo de Förster y Dexter). Por lo tanto, es necesario alcanzar un equilibrio entre la capacidad de captación de luz de la cáscara dendrítica y la eficiencia de transferencia de energía al núcleo.

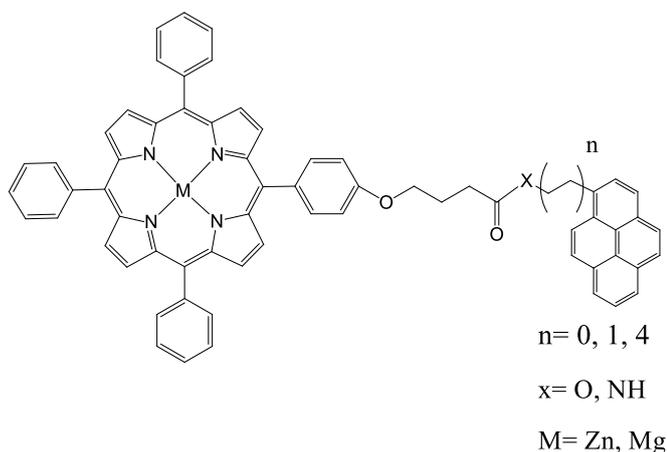
3.0 OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

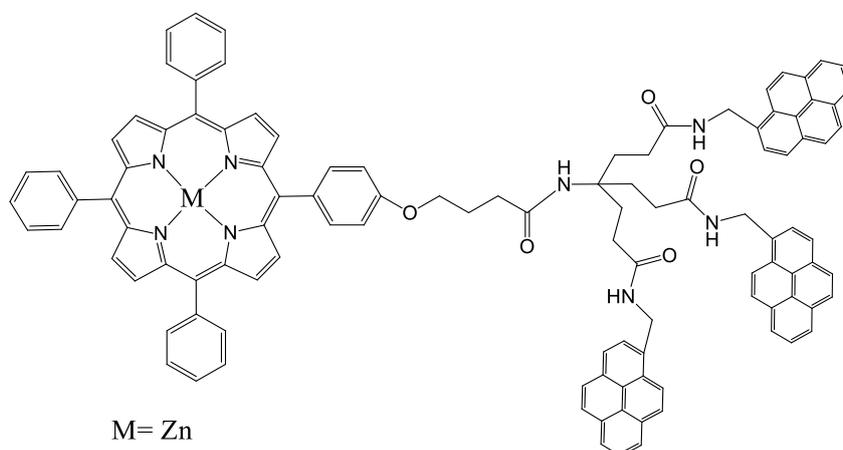
- Sintetizar y caracterizar nuevos sistemas dendriméricos con unidades de pireno y porfirina base libre y coordinadas con Zn y Mg en su estructura, así como determinar la eficiencia de transferencia de energía y rendimientos cuánticos.

3.2 Objetivos particulares

- Síntesis de una serie de compuestos porfirínicos de generación cero, base libre y metalados



- Síntesis de compuestos de primera generación base libre y metalado con Zn.



- Caracterización de los nuevos compuestos por medio de espectroscopia de RMN, masas, UV-visible y fluorescencia.
- Llevar a cabo los estudios de fluorescencia correspondientes, para cada uno de los productos.

4.0 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 los equipos utilizados en la caracterización de los compuestos. También, se describe la metodología empleada para la síntesis de dichos compuestos.

4.1 Condiciones generales

Los reactivos involucrados en la síntesis fueron adquiridos de Sigma- Aldrich y utilizados sin tratamiento previo. Los disolventes empleados fueron purificados por destilación simple, a excepción del diclorometano que fue secado usando hidruro de sodio. Los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los intermediarios y productos se obtuvieron en solución de CDCl_3 y DMSO-d_6 a temperatura ambiente en un instrumento Bruker Avance 400 Ultrashield™, a 400 MHz para hidrógeno y 100 MHz para carbono. Asimismo, los espectros de masas 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 THF grado HPLC 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 THF grado HPLC y la concentración de las disoluciones fue de 1×10^{-6} M.

4.2 Síntesis del núcleo dendrítico de porfirina

La síntesis del núcleo de porfirina se ilustra en el siguiente esquema (Figura 14).

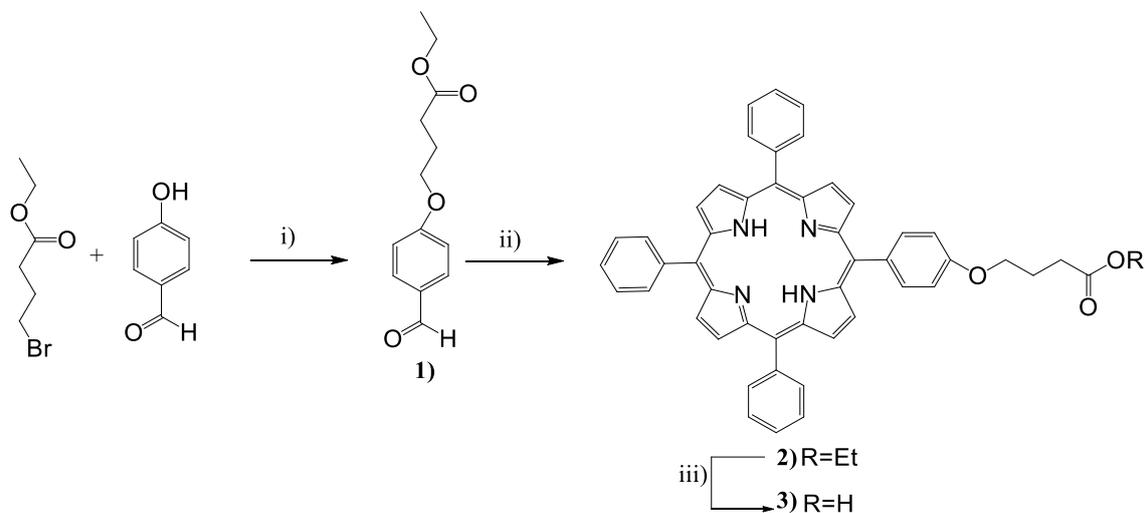


Figura 14 Esquema de síntesis utilizando para la obtención de núcleo de porfirina, i) K_2CO_3 , DMF, $100^\circ C$, 5h ii) 1. Pirrol, benzaldehído, Cloruro de benciltributilamonio, CH_2Cl_2 , rt, 10 min; 2. $BF_3 \cdot OEt$, rt, 10 min; 3. DDQ, rt, 2h. iii) KOH, THF/EtOH 3:1.

Para la obtención del núcleo de porfirina fue necesaria la síntesis de dos precursores como se describe a continuación.

Etil 4- (4-formilfenoxi) butanoato 1. El componente 1 fue sintetizado utilizando un procedimiento similar reportado previamente³⁰. Una mezcla de 4-hidroxibenzaldehído (1.00g, 8.3 mmol) y K_2CO_3 , (1.4g, 9.6mmol) se agregaron a 5mL de DMF anhidro. Posteriormente, se agregó gota a gota etil 4-bromobutirato (1.90g, 9.6mmol). La mezcla fue calentada a $100^\circ C$ por 5 horas en agitación. El disolvente fue evaporado a presión reducida, redisoluto en DMC (30mL) y lavado con 3x20 mL de agua destilada. Después, se secó con sulfato de sodio (Na_2SO_4), la solución se filtró y se evaporó el disolvente. Finalmente, el producto se purificó mediante cromatografía en columna, usando como eluyente hexano/acetato de etilo en relación 7:3. El producto de reacción fue un líquido amarillo (1.63 g, 92%) 1H NMR (δ ppm, 400 MHz, $CDCl_3$): 9.86 (s, 1H), 7.83 (d, 2H, $J = 8.7$), 6.99 (d, 2H, $J = 8.7$), 4.13 (q, 2H, $J = 7.1$), 4.10 (t, 2H, $J =$

6.2), 2.53 (t, 2H, $J = 7.2$), 2.15 (quint, 2H, $J = 6.7$), 1.26 (t, 3H, $J = 7.1$). ^{13}C NMR (δ ppm, 100 MHz, CDCl_3): 190.9 (CHO), 173.1 (CO), 164.0 (C), 132.1 (CH), 130.1 (C), 114.8 (CH), 67.2 (CH_2), 60.6 (CH_2), 30.7 (CH_2), 24.5 (CH_2), 14.3 (CH₃).

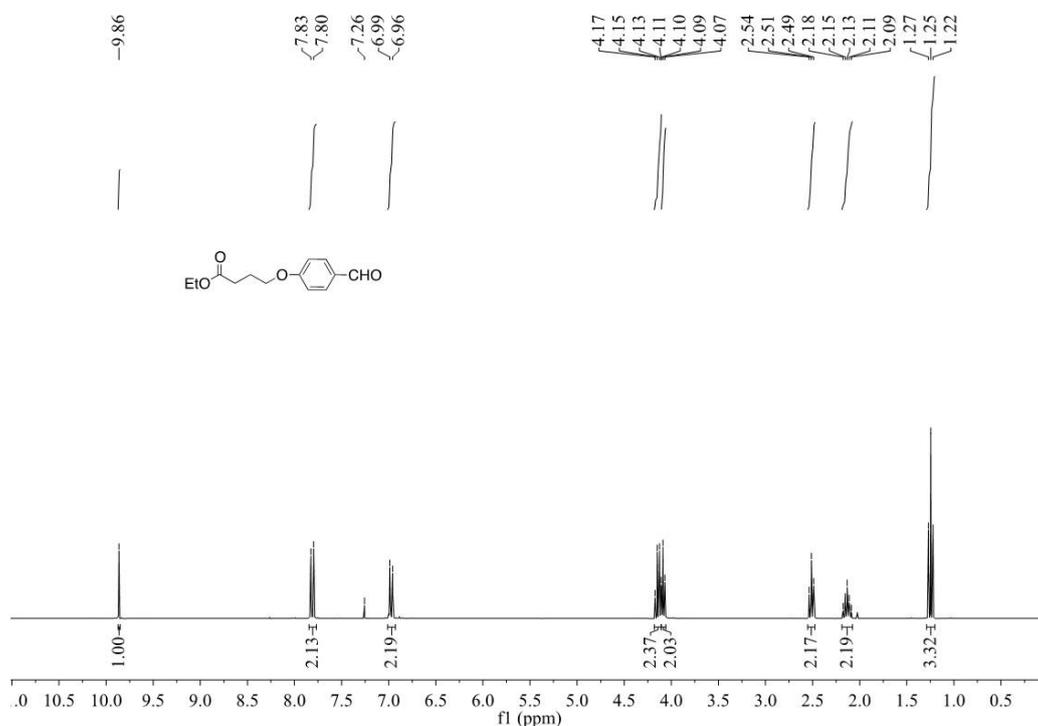


Figura 15 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de Etil 4- (4-formilfenoxi) butanoato 1.

Porfirina 2 (Por-Oet). 600 mL de DCM anhidro fueron colocados en matraz bola bajo atmósfera inerte y protegido de la luz solar. El componente **1** (1.5 g 13.5 mmol) junto con pirrol (1.76 mL, 25.5 mmol), benzaldehído (1.94 mL, 19mmol) y Cloruro de benciltributilamonio (12.3 mg, 0.039 mmol) y gotas de EtOH fueron agregado al matraz bola y se mantuvieron con agitación durante 15 minutos. Posteriormente se agregó Tricloruro de boro, complejo con éter dietílico ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$) (0.32 mL, 2.5 mmol) y se agitó por 15 minutos más. Finalmente, se agregó 2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) (4.33g, 19mmol) la reacción se continuó por 2 horas y se agregaron 5mL de trietilamina. El producto fue purificado mediante tres cromatografías en columna (DCM, en columna de

alumina neutra), empleando un gradiente de DCM/hexano en columna de sílice, aumentado la polaridad y columna de sílice Hexano/DCM 7:3 para dar el producto deseado como un sólido purpura (0.651g, 14%).

^1H NMR (δ ppm, 400 MHz, CDCl_3): 8.86 (d, $J = 9.7$ Hz, 8H), 8.31-8.17 (d, 6H), 8.12 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.76 (m, $J = 6.5$ Hz, 9H), 7.28 (d, 2H), 4.30 (t, 2H), 4.24 (q, 2H), 2.70 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.31 (p, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.35 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (δ ppm, 100 MHz, CDCl_3): 190.9 (CHO), 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). MALDI-TOF: m/z calculado para $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_3$ $[\text{M}]^+$: 744.31 g/mol encontrado $[\text{M}]^+$: 746.014 g/mol.

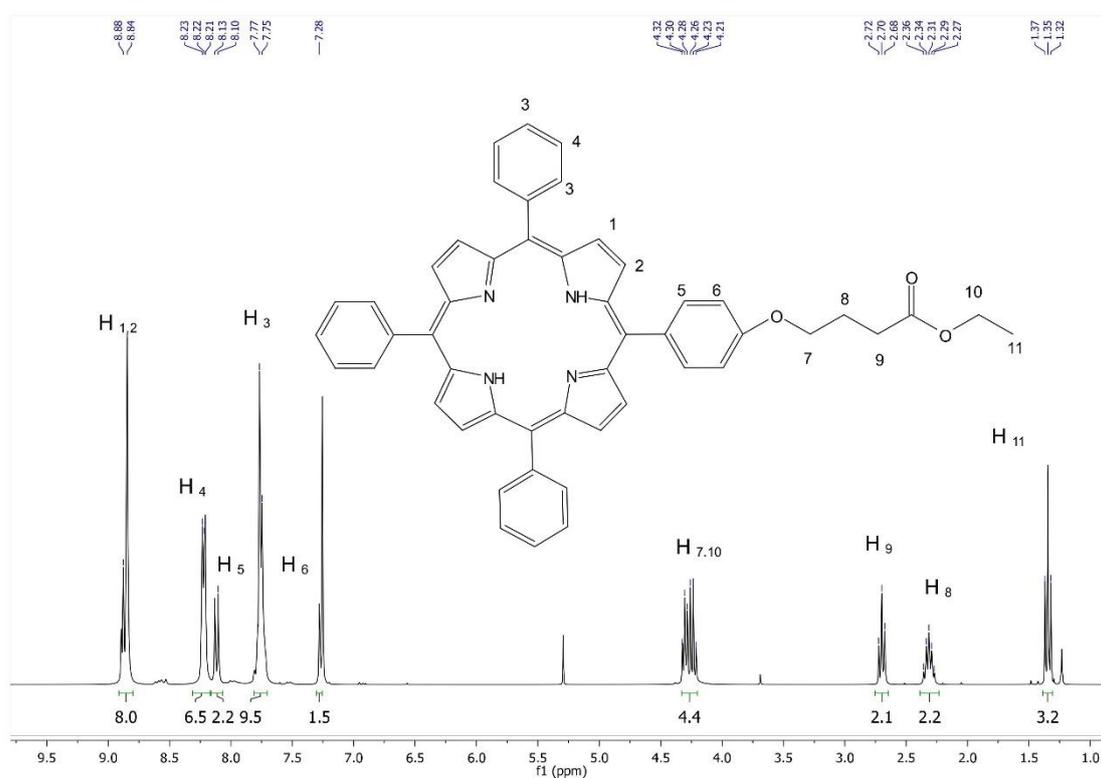


Figura 16 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 2 (Por-OEt).

Porfirina 3 (Por-COOH). Porfirina 2 (161mg, 0.217 mmol) e hidróxido de potasio (36.6g, 0.652mmol) fueron disueltos en una mezcla THF/etanol 3:1 y calentados a temperatura de reflujo por 3 horas, pasado este tiempo, el disolvente se evaporó a presión reducida. El producto se disolvió en THF/DMC 1:1 y fue lavado con una solución acuosa de HCl (1N) hasta alcanzar a un pH de 5; se realizó una extracción con agua. La fase orgánica fue secada con sulfato de magnesio (MgSO₄) y concentrada a presión reducida. El sólido obtenido fue purificado por recristalización en metanol, obteniéndose un sólido morado (74% 115.2mg). ¹H-NMR (δppm, 400 MHz, CDCl₃): 12.26 (s, br, 1H), 8.87-8.83 (d, 8H), 8.21 (d, 8H), 7.75 (d, 9H), 4.28 (t, 2H), 2.79 (t, 2H), 2.34 (m, 2H), -2.77 (s, 2H). FAB+: m/z calculado para C₄₈H₃₆N₄O₃ [M]⁺: 716.28 g/mol encontrado [M]⁺: 717 g/mol.

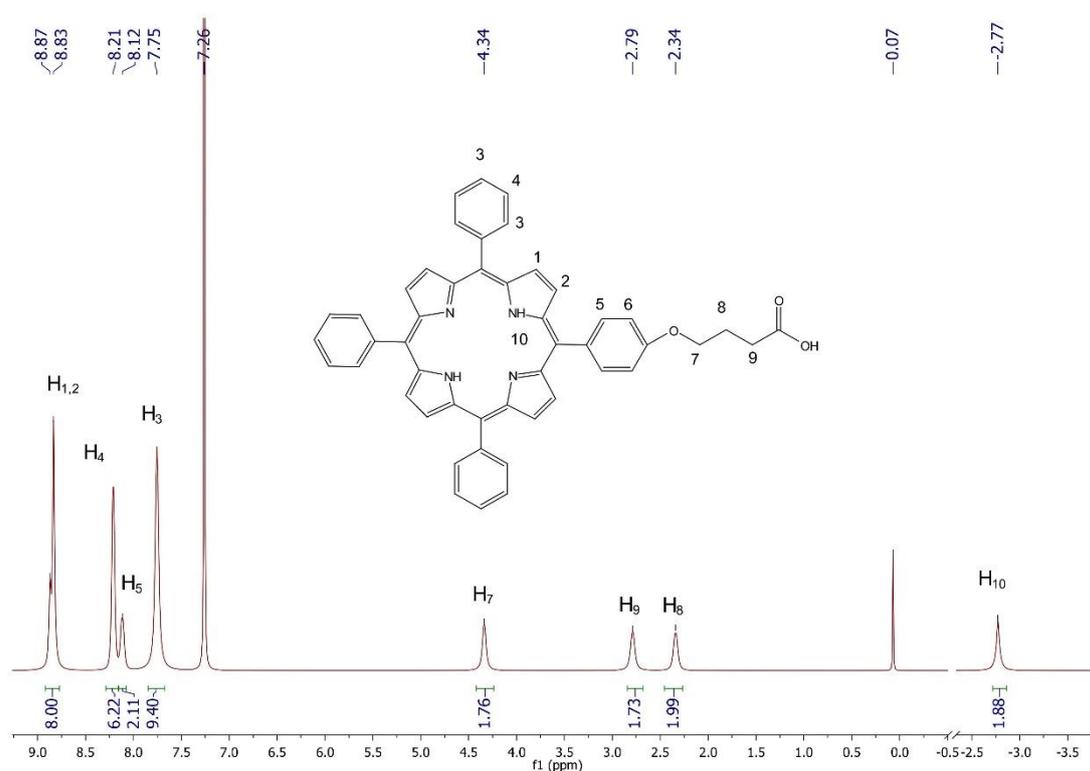


Figura 17 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 3 (Por-COOH).

4.3 Síntesis de la generación cero.

La síntesis la generación cero se ilustran en la Figura 18

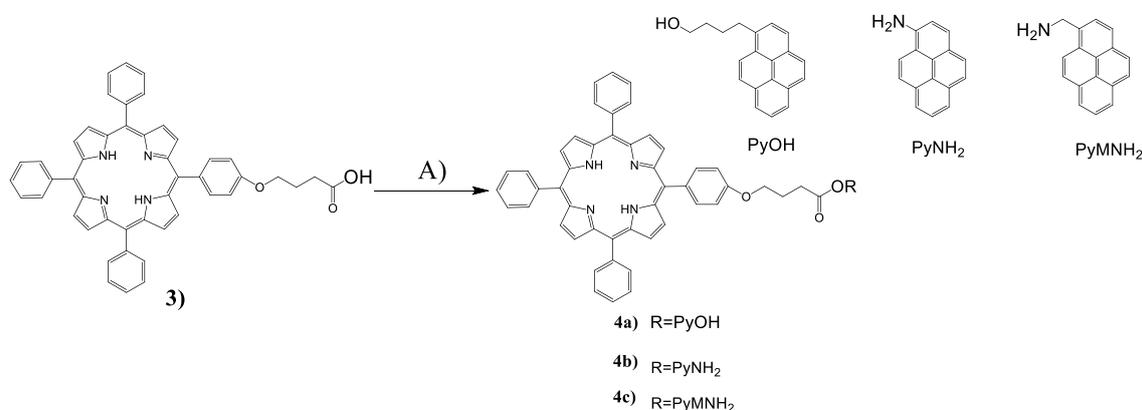


Figura 18 Esquema de síntesis utilizando para la obtención de dendrimeros de generación cero, A) 3, EDC, DIPEA, HOBt, temperatura ambiente, 24h, DMF anhidra.

Porfirina 4a (Por-PyOHG0). Porfirina 3 (300mg, 0.42 mmol) y 1-pirenbutanol (137.55mg, 0.502 mmol) se disolvieron en DMF anhidro (5 mL) a 5 °C. Se añadió EDC (96.5 mg, 0.502 mmol), DIPEA (0.09 mL, 0.502 mmol) y HOBt (67.8mg, 0.502mmol). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a temperatura ambiente durante 36 horas. El disolvente fue evaporado a presión reducida. Se realizó una extracción en DMC/Agua, la fase orgánica se secó con MgSO₄, finalmente se evaporó el disolvente. El producto se purificó por cromatografía en columna con DCM para formar el compuesto deseado como un sólido púrpura. (57.7% 235.9mg). ¹H-NMR (δppm, 400 MHz, CDCl₃): 8.87-8.83 (d, 8H), 8.27-8.8.21 (d, 8H), 8.12-7.86 (m, 9H), 7.77 (m, 9H), 7.23 (d, 2H), 4.26 (tt, 4H), 3.42 (t, 2H), 2.69 (t, 2H), 2.29 (m, 2H), 2.01 (m, 2H), 1.90 (m, 2H) -2.76 (s, 2H). FAB+: m/z calculado para C₆₈H₅₂N₄O₃ [M]⁺: 972.40 g/mol encontrado [M]⁺: 973 g/mol.

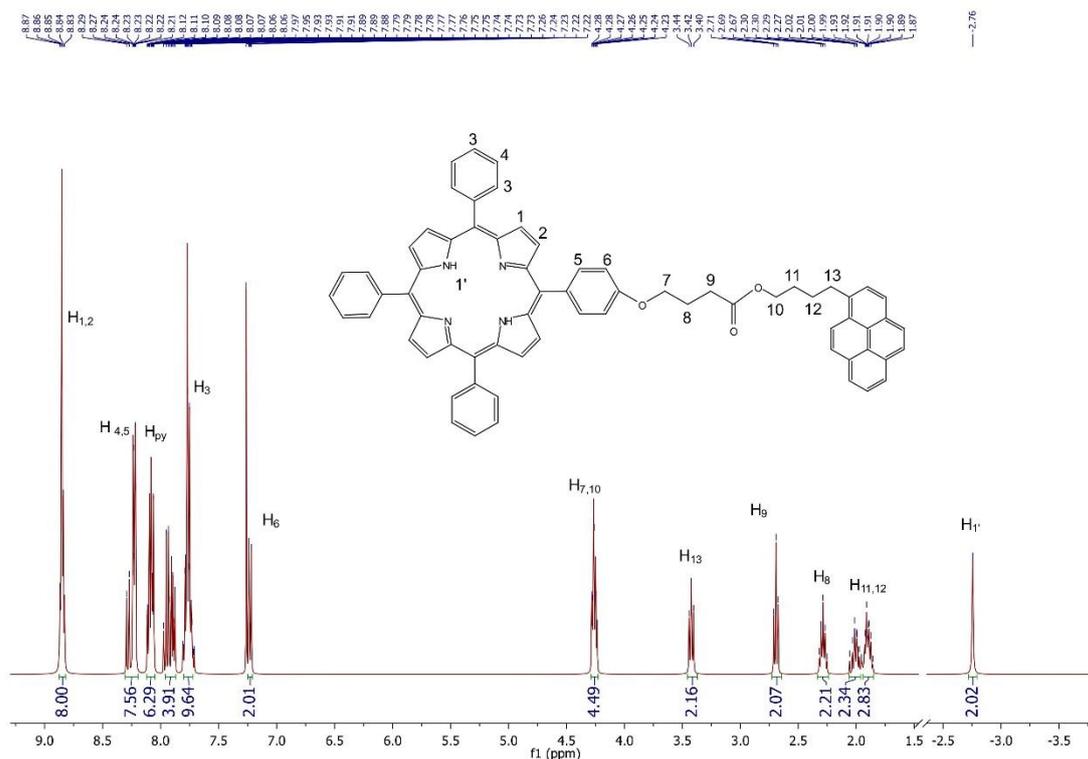


Figura 19 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 4a (Por-PyOHG0).

Porfirina 4b (Por-PyNH₂G0). Porfirina **3** (300mg, 0.42 mmol) y 1-amino-pireno (108.9mg, 0.502 mmol) se disolvieron en DMF anhidro (5 mL) 5 °C. Se añadió EDC (96.5 mg, 0.502 mmol), DIPEA (0.09 mL, 0.502 mmol) y HBOt (67.8mg, 0.502mmol). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El disolvente fue evaporado a presión reducida. Se realizó una extracción en DMC/Agua, la fase orgánica se secó con MgSO₄; finalmente se evaporó el disolvente. El producto se purificó por cromatografía en columna con un gradiente de DCM/metanol hasta llegar a una proporción 95:5. El producto fue un sólido púrpura. (76.8%, 295.3mg).

¹H-NMR (δppm, 400 MHz, CDCl₃): 8.87-8.83 (d, 8H), 8.29-8.823 (d, 8H), 8.11-7.88 (m, 9H), 7.75 (d, 9H), 7.24 (d, 2H), 4.5 (t, 2H), 3.04 (t, 2H), 2.58 (m, 2H,) -2.75 (s, 2H). FAB+: m/z calculado para C₆₄H₄₅N₅O₂ [M]⁺: 915.36 g/mol encontrado [M]⁺: 916 g/mol.

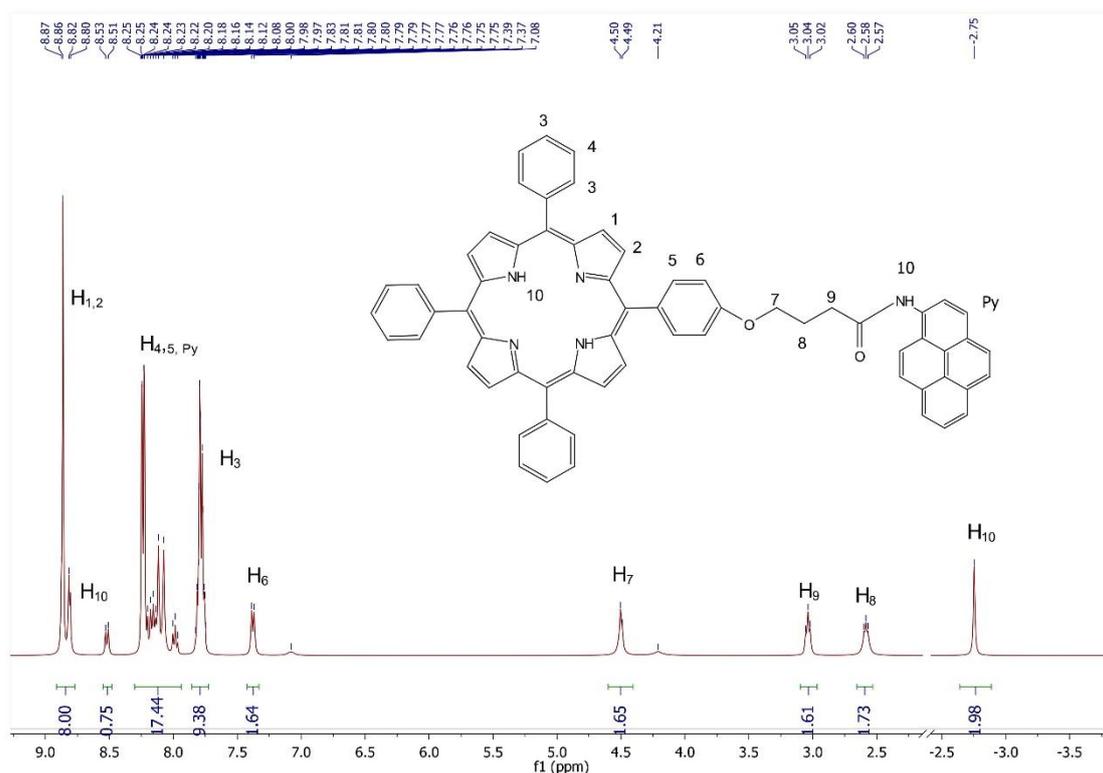


Figura 20 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 4b (Por-PyNH₂G0).

Porfirina 4c (Por-PyMNH₂G0). Porfirina **3** (300mg, 0.42 mmol) y clorhidrato de 1-pirenmetilamina (134.9mg, 0.502 mmol) se disolvieron en DMF anhidra (5 mL) a 5 °C. Se añadió EDC (96.5 mg, 0.502 mmol), DIPEA (0.09 mL, 0.502 mmol) y HBOt (67.8mg, 0.502mmol). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El disolvente fue evaporado a presión reducida. se realizó una extracción en DMC/Agua, la fase orgánica se secó con MgSO₄; finalmente, la solución se concentró a presión reducida. El producto se purificó por cromatografía en columna hexano/acetato de etilo 8:2. Se obtuvo un sólido púrpura. (65.7%, 306.52mg). ¹H-NMR (δppm, 400 MHz, CDCl₃): 8.85-8.79 (m, 8H), 8.34-832 (d, 1H), 8.23-7.88 (m, 17H), 7.76 (m, 9H), 7.10 (d, 2H), 7.24 (d, 2H), 5.23 (d, 2H), 4.26 (t, 2H), 2.59 (t, 2H), 2.36 (m, 2H), -2.77 (s, 2H). ¹³C-NMR (δ ppm, 100 MHz, CDCl₃): 172.43 (por, C), 159.01 (C),

142.69 (por, C), 136.01 (CH), 135.03 (CH), 131.77 (por, C), 131.67 (C), 131.58(C), 129.54 (C), 128.85 (C), 128.27 (CH), 127.3 (CH), 126.6 (CH), 125.8 (CH), 131.19 (C), 129.54 (C), 128.85 (CH₂), 128.17 (CH₂), 128.05 (CH₂), 127.78 (CH₂), 127.73 (CH 112.8)127.15 (CH₂), 126.58 (CH₂), 125.86 (CH₂),125.57 (CH₂), 125.86 (C),125.17 (CH), 67.58 (CH₂), 42.59 (por CH₂), 33.69 (CH₂), 25.94 (CH₂). FAB+: m/z calculado para C₆₅H₄₇N₅O₂ [M]⁺: 929.37 g/mol encontrado [M]⁺: 931.304 g/mol.

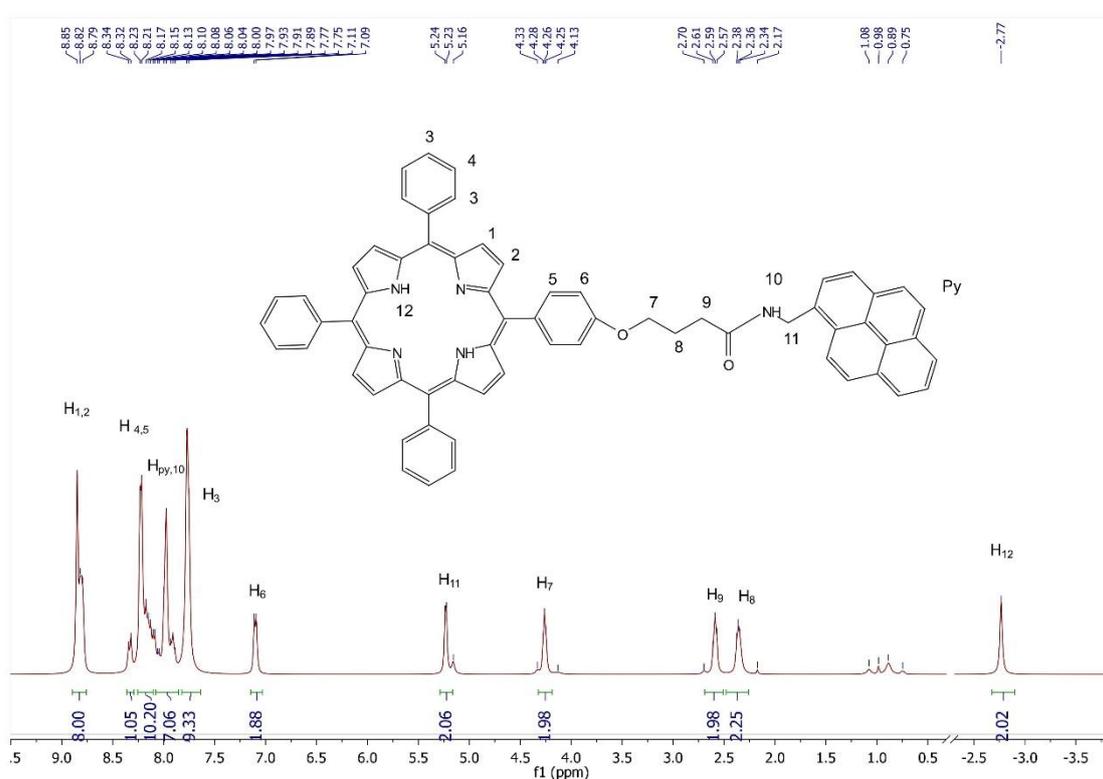


Figura 21 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 4c (Por-PyMNH₂G0).

4.4 Metalación de generación cero.

La síntesis para la metalación de generación cero se ilustra en la Figura 22.

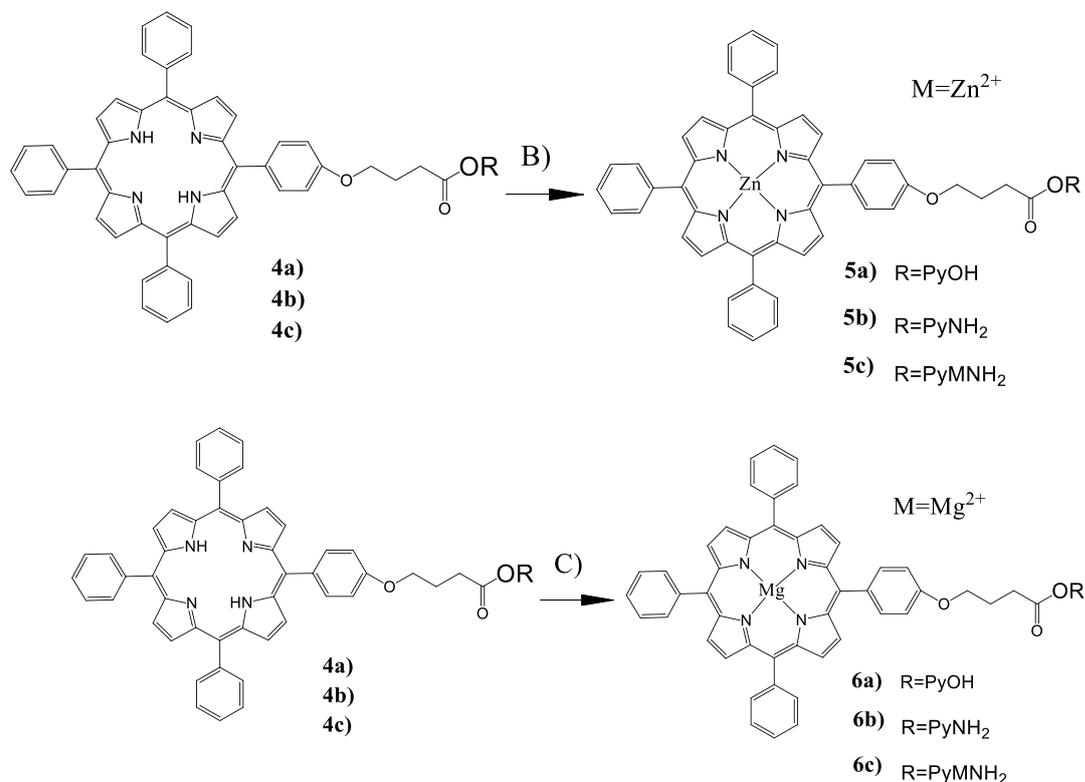


Figura 22 Esquema de síntesis utilizando para la obtención de generación cero con centro metálico de zinc y magnesio, B) 4, acetato de zinc dihidratado, DMF anhidra 110 °C, atmósfera inerte, 12h. C) 4, cloruro de magnesio tetrahidratado, trietilamina, DMF anhidra

Porfirina 5a (ZnPor-PyOHG0). Porfirina 4a (50 mg, 0.05 mmol) y acetato de zinc dihidratado (47.17 mg, 0.257 mmol), se disolvieron en 2mL de DMF bajo atmósfera inerte y se calentó a 110 °C. La reacción se monitoreó por espectroscopía UV-Vis. Se observó que la reacción se completó después de 12 horas. La purificación de las porfirinas metaladas se llevó a cabo mediante precipitación, usando una mezcla de DCM/hexano. (94.2%, 50.1mg). ¹H-NMR (δppm, 400 MHz, CDCl₃): 8.94-8.91 (m, 8H), 8.26-8.21(m, 8H), 8.09-7.93(m, 9H),7.77 (m,9H), 7.23 (d, 2H), 4.27 (d, 2H), 3.41(t, 2H), 2.69 (t, 2H,), 2.26 (m, 2H), 2.01 (m, 2H), 1.89 (m, 2H). MALDI-

TOF: m/z calculado para C₆₈H₅₀N₄O₃Zn [M]⁺: 1034.32 g/mol encontrado [M]⁺: 1035.279 g/mol.

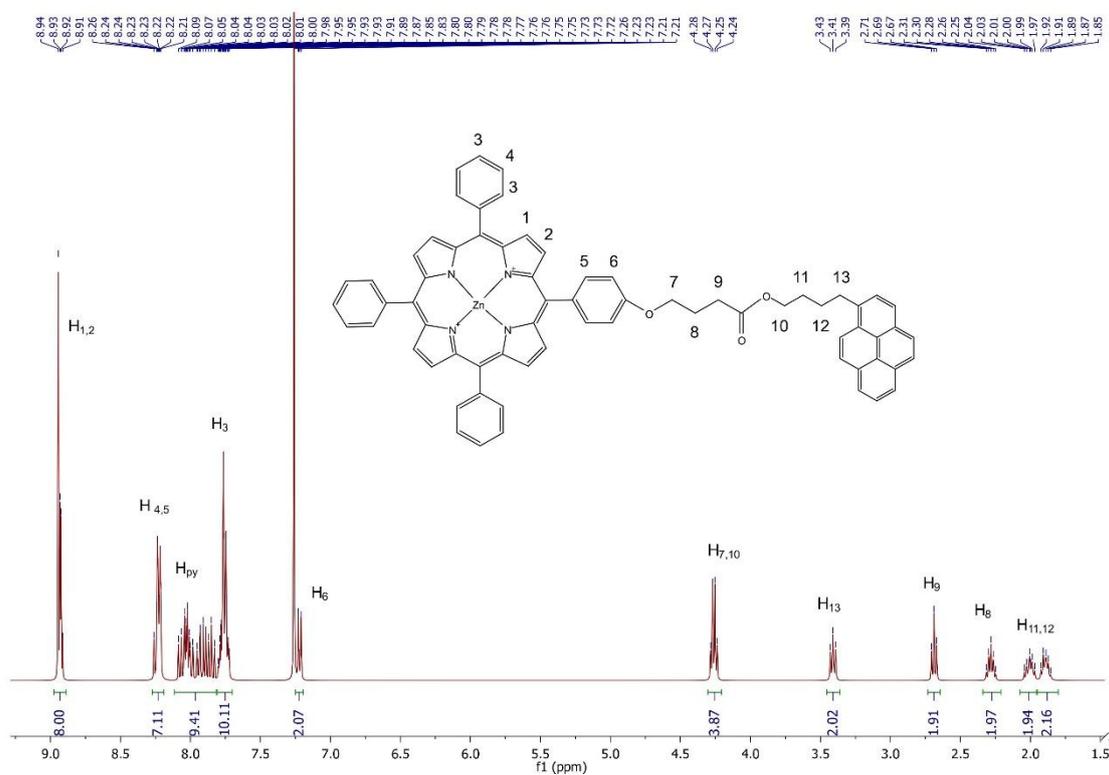


Figura 23 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 5a (ZnPor-PyOHG0).

Porfirina 5b (ZnPor-PyNH₂G0). Porfirina **4b** (50 mg, 0.055 mmol), acetato de zinc dihidratado (50.11 mg, 0.275 mmol), se disolvieron en 2 mL de DMF bajo atmósfera inerte y se calentaron a 110 °C. La reacción se monitoreó por espectroscopía UV-Vis. Se observó que la reacción se completó después de 8 horas. Se evaporó el disolvente y se realizó la purificación de la porfirina metalada mediante una precipitación, usando una mezcla de DCM/hexano. (99.6%, 50.0mg). ¹H-NMR (δppm, 400 MHz, CDCl₃): 9.15-8.99 (m, 8H), 8.72-8.23(m, 8H), 8.14-7.89(m, 9H), 7.73 (m, 9H), 7.20 (d, 2H), 4.33 (d, 2H), 2.75(t, 2H), 2.35 (m, 2H). MALDI-TOF: m/z calculado para C₆₄H₄₃N₅O₂Zn [M]⁺: 977.27g/mol encontrado [M]⁺: 978.144 g/mol.

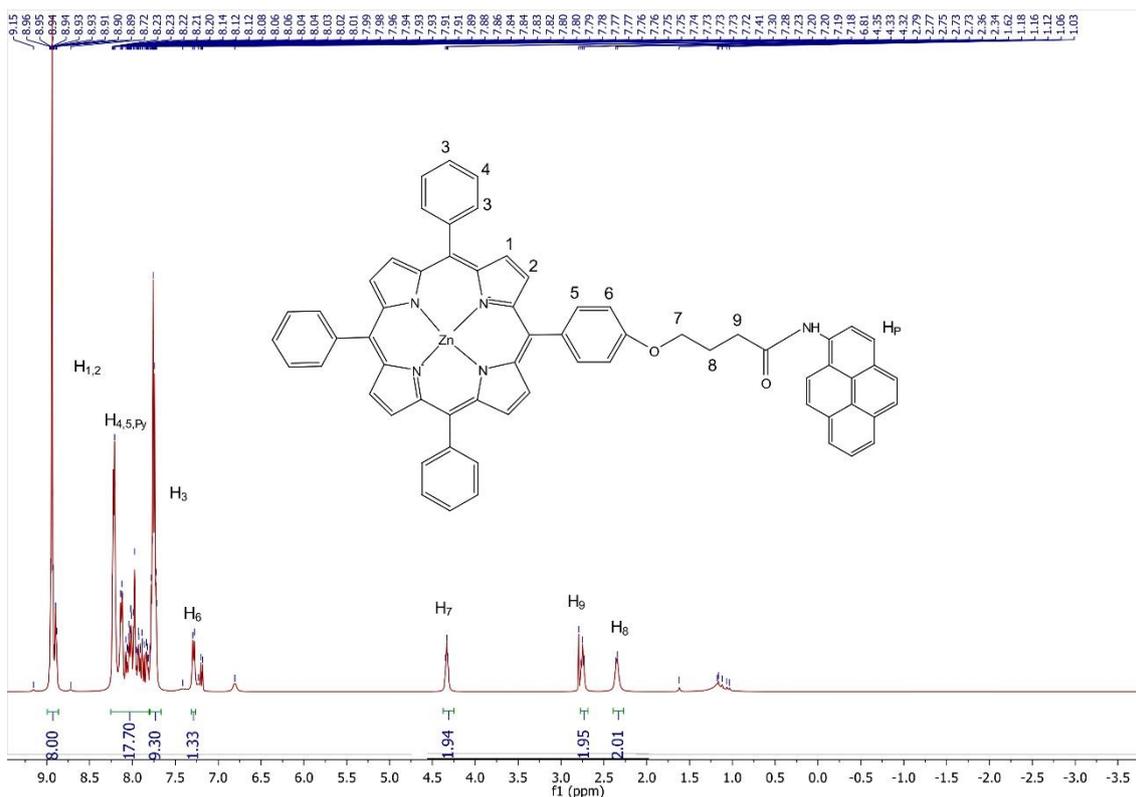


Figura 24 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 5b (ZnPor-PyNH₂G0).

Porfirina 5c (ZnPor-PyMNH₂G0). Porfirina **4c** (15 mg, 0.016 mmol), acetato de zinc dihidratado (16.1 mg, 0.08 mmol), se disolvieron en 2 mL de DMF bajo atmósfera inerte y se calentaron a 110 °C. La reacción se monitoreó por espectroscopía UV-Vis. Se observó que la reacción se completó después de 12 horas. Se evaporó el disolvente y se realizó la purificación de la porfirina metalada mediante una precipitación, usando una mezcla de DCM/hexano. (96%, 50.0mg). ¹H-NMR (δppm, 400 MHz, CDCl₃): 8.91-8.86 (m, 8H), 8.20-8.16(m, 8H), 8.14-7.87(m, 9H), 7.73 (m, 9H), 7.06 (d, 2H), 5.4 (d, 2H), 3.34(t, 2H), 2.47(t, 2H), 2.25 (m, 2H). MALDI-TOF: m/z calculado para C₆₅H₄₅N₅O₂Zn [M]⁺: 991.29g/mol encontrado [M]⁺: 992.120 g/mol.

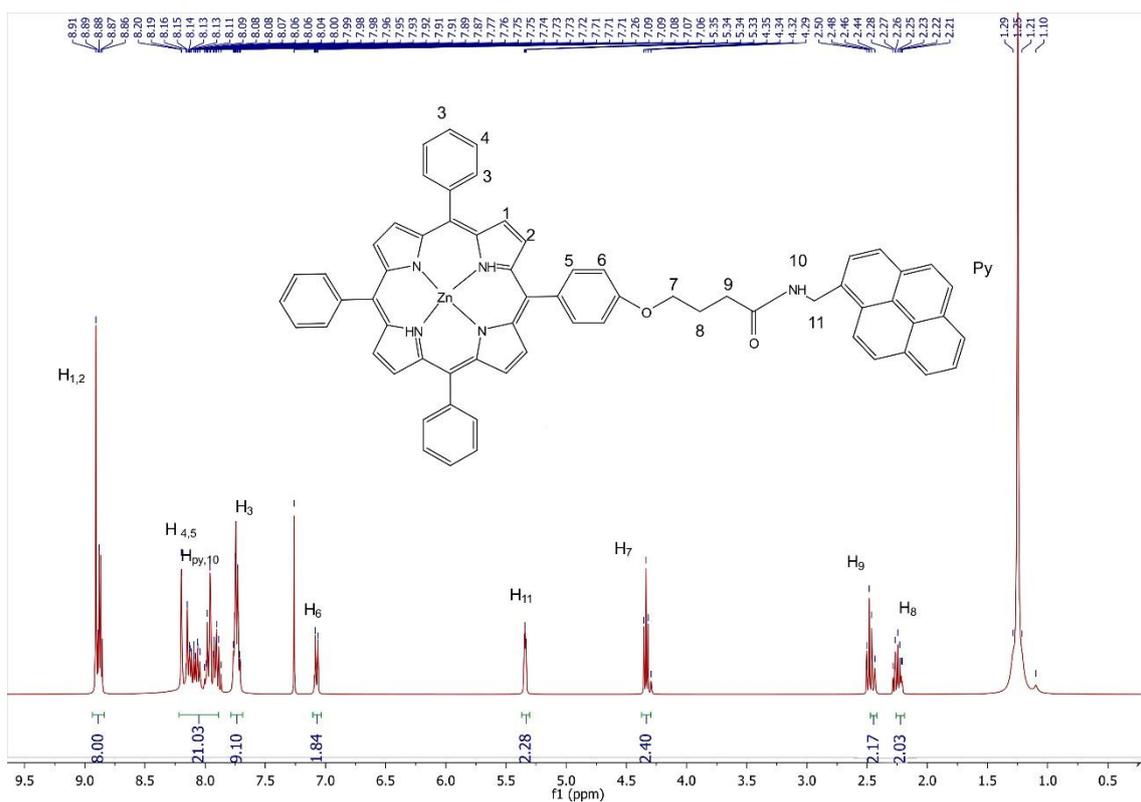


Figura 25 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 5c (ZnPor-PyMNH₂G0).

Porfirina 6a (MgPor-PyOHG0). Porfirina **4a** (50.0 mg, 0.051 mmol), cloruro de magnesio tetrahidratado (570.68 mg, 2.55 mmol) y trietilamina (0.24 mL, 1.785 mmol) se disolvieron en 3mL de DMF bajo atmósfera inerte; la mezcla se calentó a reflujo y la reacción se monitoreó por espectroscopia UV-Vis. Se observó que la reacción se completó después de 48 horas. Se evaporó el disolvente y se realizó la purificación de la porfirina metalada mediante una precipitación usando una mezcla de DCM/hexano. (96.8%, 49.5mg). ¹H-NMR (δppm, 400 MHz, CDCl₃): 9.00-8.97 (m, 8H), 8.32-8.28(m, 8H), 8.15-7.89(m, 9H),7.83 (m,9H), 7.28 (d, 2H), 4.32 (d, 2H), 3.47(t, 2H), 2.75 (t, 2H,), 2.34 (m, 2H), 2.07 (m, 2H), 1.95 (m, 2H). MALDI-TOF: m/z calculado para C₆₈H₅₀N₄O₃Mg [M]⁺: 994.37 g/mol encontrado [M]⁺: 995.330 g/mol.

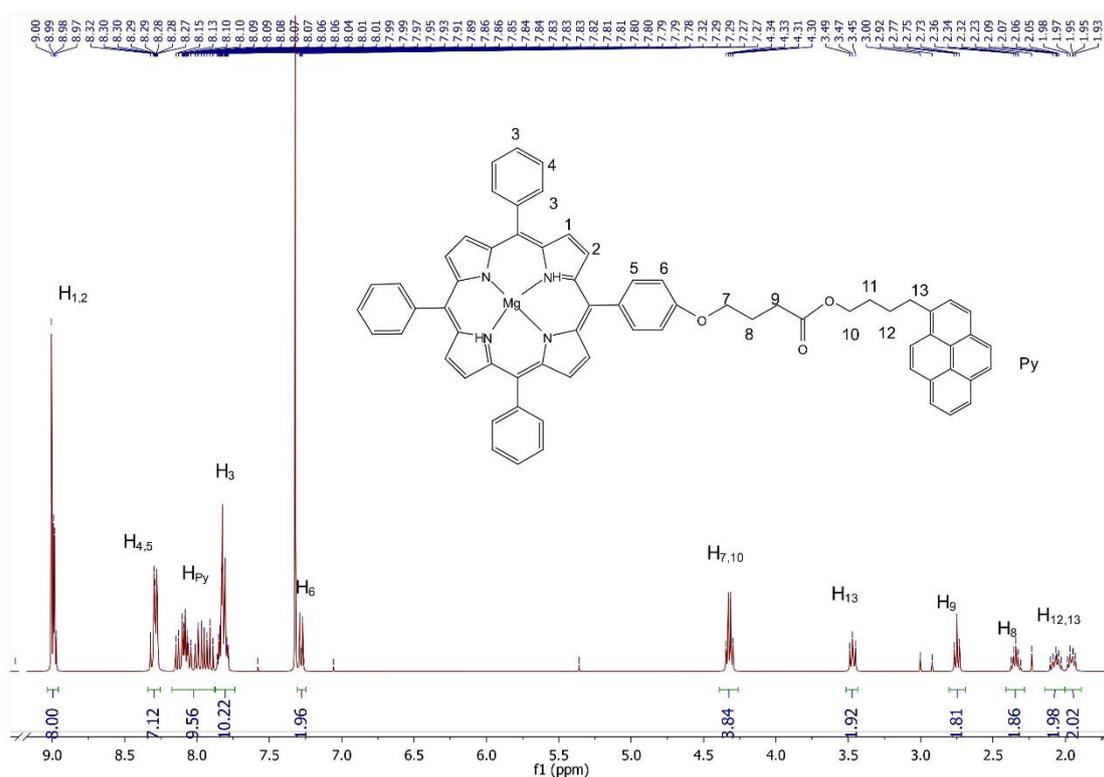


Figura 26 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 6a (MgPor-PyOHG0).

Porfirina 6b (MgPor-PyMH₂G0). Porfirina **4b** (50 mg, 0.055 mmol), cloruro de magnesio tetrahidratado (584.22 mg, 2.73 mmol) y trietilamina (0.27mL, 1.91 mmol) se disolvieron en 3 mL de DMF bajo atmósfera inerte y la mezcla se calentó a 140 °C. La reacción se monitoreó por espectroscopia UV-Vis; se observó que la reacción se completó después de 50 horas. La purificación de **6b** se llevó a cabo mediante precipitación, usando una mezcla de DCM / hexano. (96.8%, 49.5mg). 8.96-8.94 (m, 8H), 8.23-8.14(m, 8H), 8.13-7.79(m, 9H), 7.75 (m,9H), 7.29 (d, 2H), 4.33 (d, 2H), 2.75(t, 2H), 2.35 (t, 2H,). F: m/z calculado para C₆₄H₄₃N₅O₂Mg [M]⁺: 937.33 g/mol encontrado [M]⁺: 937 g/mol.

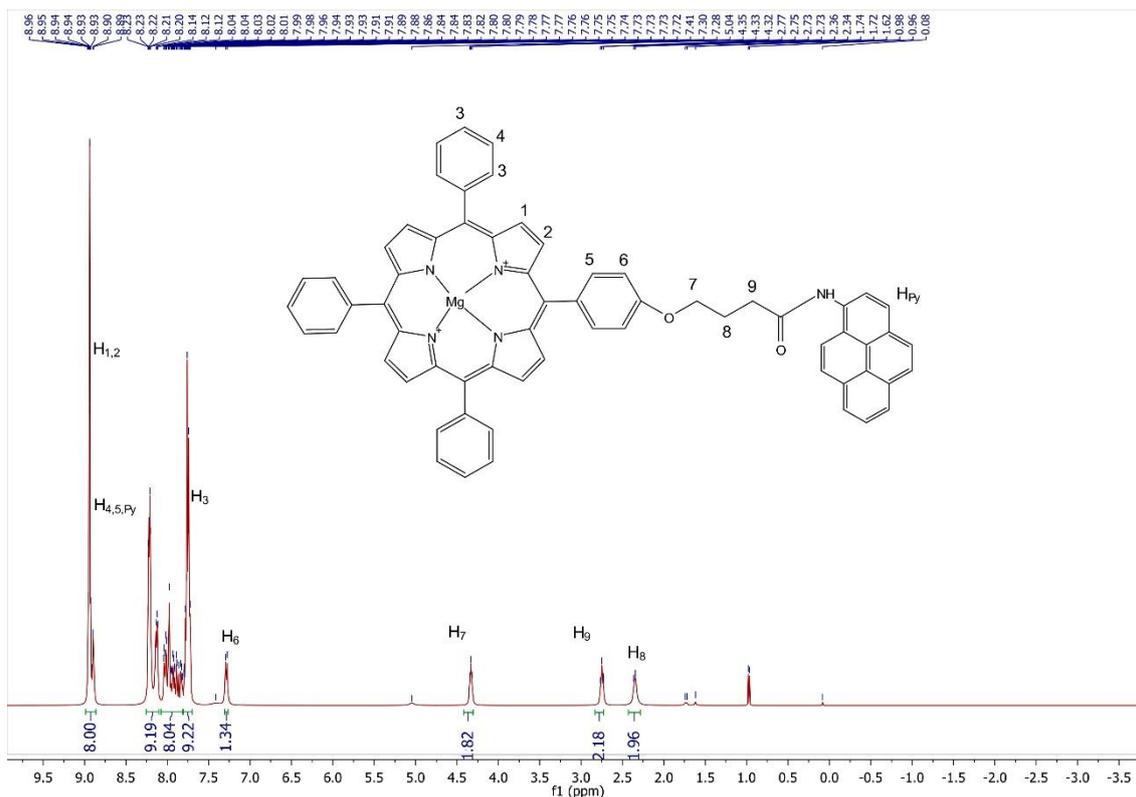


Figura 27 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 6b (MgPor-PyNH₂G0).

Porfirina 6c (MgPor-PyMNH₂G0). Porfirina **4c** (15 mg, 0.016 mmol), cloruro de magnesio tetrahidratado (172.6 mg, 0.8 mmol) y trietilamina (0.8 mL, 0.56 mmol) se disolvieron en 3 mL de DMF bajo atmósfera inerte y la mezcla se calentó a 140 °C. La reacción se monitoreó por espectroscopia UV-Vis. Se observó que la reacción se completó después de 50 horas. La purificación de **6c** se llevó a cabo mediante precipitación usando una mezcla de DCM / hexano. (97.8%, 14.8mg). ¹H-NMR (δppm, 400 MHz, CDCl₃): 8.85-8.78 (m, 8H), 8.33 (d, 1H), 8.24-8.05(m, 11H), 7.97-7.88 (m, 6H), 7.77 (m, 9H), 7.10 (d, 2H), 5.21 (d, 2H), 4.24(t, 2H), 2.51(t, 2H), 2.34 (m, 2H). FAB⁺: m/z calculado para C₆₅H₄₅N₅O₂Mg [M]⁺: 951.34g/mol encontrado [M]⁺: 952.27 g/mol.

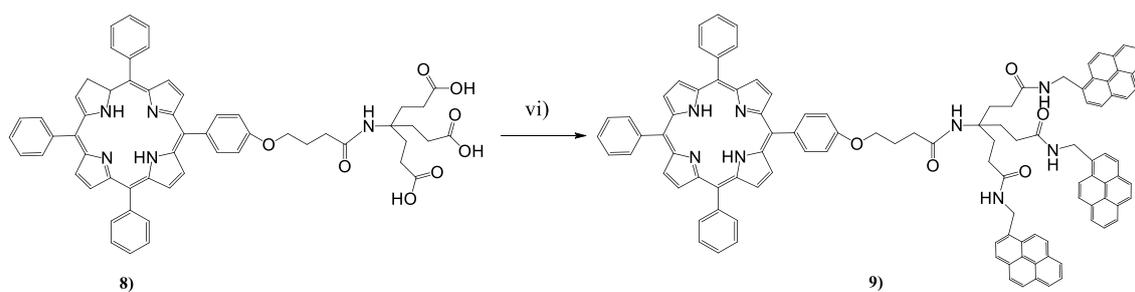


Figura 29 Síntesis de la primera generación iv) 3, aminotriester, EDC, DIPEA, HOBT, temperatura ambiente, 24h atmosfera inerte. v) 7, ácido fórmico, 12h. vi) 8, HBTU, DIPEA, Clorhidrato de 1-pirenmetilamina, DMF anhidra. Atmosfera inerte, 48h.

Porfirina 7 (Por-DP). Porfirina **3** (50 mg, 0.069 mmol) y aminotriester (43.5 mg, 0.139 mmol) se disolvieron en DMF anhidro (5 mL) a 5 °C; se añadió EDC (26.8 mg, 0.139 mmol), DIPEA (0.04 mL, 0.209 mmol) y HBOt (18.9 mg, 0.139 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 36 horas a temperatura ambiente. El disolvente fue evaporado a presión reducida. Se realizó una extracción en DMC/Agua donde la fase orgánica se secó con MgSO₄; finalmente, la solución se concentró. El producto se purificó por cromatografía en columna (sílice) hexano/acetato de etilo (7:3) y se obtuvo un sólido púrpura (81.7%, 63.5mg). ¹H-NMR (δppm, 400 MHz, CDCl₃): 8.92-8.79 (m, 8H), 8.25-8.17 (m, 6H), 8.15-8.08 (m, 2H), 7.81-7.68 (m, 9H), 7.31-7.27 (d, 2H), 6.11 (s, 1H), 4.30 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H), 2.51 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.33-2.25 (m, 8H), 2.05 (dd, *J* = 8.9, 6.7 Hz, 6H), 1.45 (s, 28H), -2.77 (s, 2H). FAB+: *m/z* calculado para C₇₀H₇₅N₅O₈ [M]⁺: 1113.56g/mol encontrado [M]⁺: 1114 g/mol.

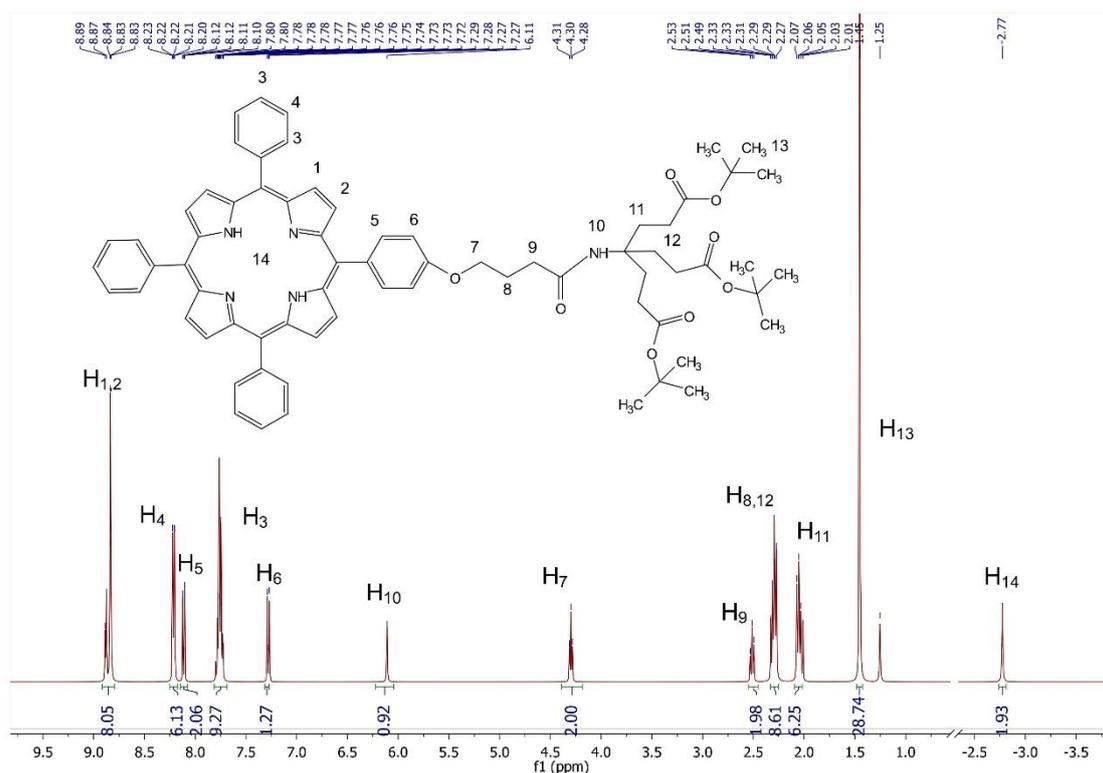


Figura 30 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 7 (Por-DP).

Porfirina 8 (Por-D). Porfirina 7 (60mg, 0.528mmol) se disolvió en 2 mL de ácido fórmico (98%v/v) y se mantuvo con agitación por 12h. El ácido restante se evaporó a presión reducida y se realizaron lavados de tolueno, el producto se utilizó sin ninguna purificación adicional. $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, 400 MHz, CDCl_3): 8.85 (d, $J=25.8$ Hz, 8H), 8.22 (m, $J=7.2, 1.4$ Hz, 6H), 8.13-8.07 (m, 2H), 7.88-7.79 (m, 9H), 7.36 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 4.25 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 2.42 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 2.23-2.14 (m, 6H), 2.10 (d, $J=6.7$ Hz, 2H), 1.96-1.84 (m, 6H), 1.22 (s, 3H), -2.92 (s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, 100 MHz, CDCl_3): 175.32 (CO), 172.350 (CO), 159.41 (Por C), 142.07 (C), 136.07(CH₂), 135.03(CH₂), 134.09 (C), 130.30 (CH₂), 129.71(CH₂), 129.02(CH₂), 127.83(CH₂), 126.13(CH₂), 120.95 (C), 120.74 (C), 120.61 (C), 68.11 (CH₃), 57.26 (CH₃), 33.24 (CH₃), 31.51(CH₂), 29.90 (CH₃), 28.96 (CH₃), 26.07 (CH₃). FAB+: m/z calculado para $\text{C}_{58}\text{H}_{53}\text{N}_5\text{O}_8$ $[\text{M}]^+$: 947.39g/mol encontrado $[\text{M}]^+$: 948 g/mol.

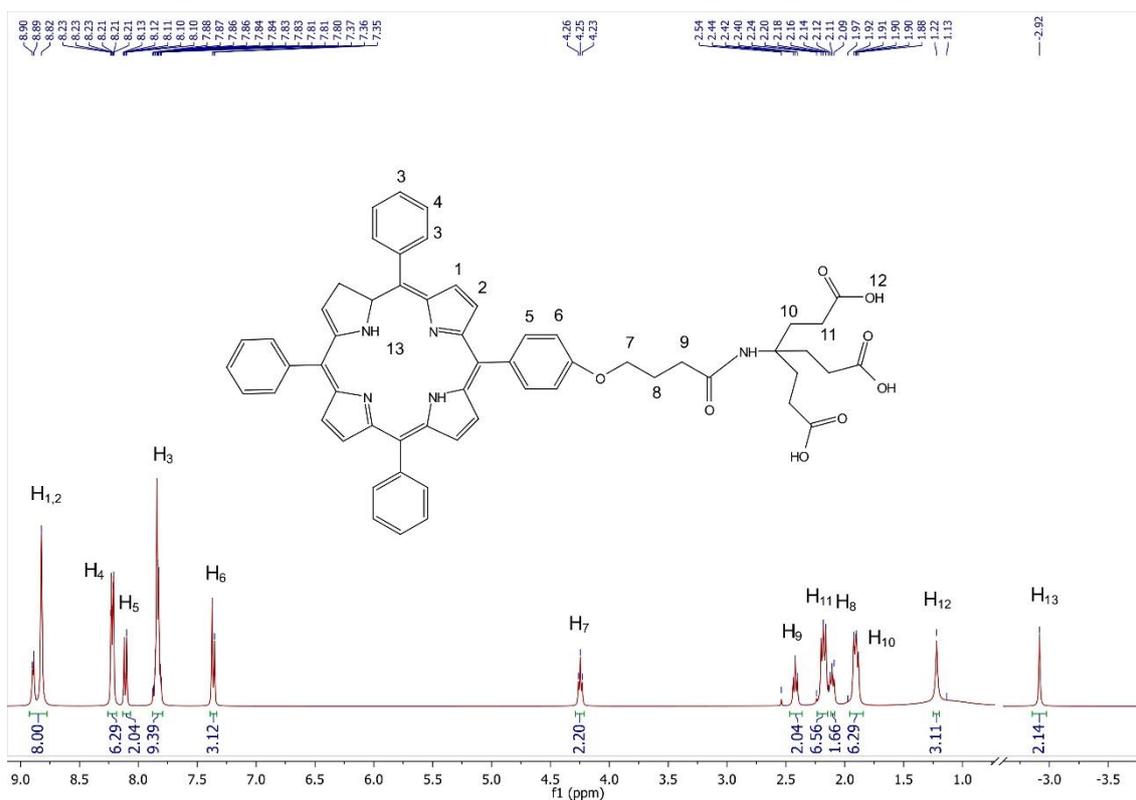


Figura 31 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 8 (Por-D).

Porfirina 9 (Por-PyMNH₂G1). Porfirina 8 (50.0 mg, 0.058 mmol), clorhidrato de 1-pirenmetilamina (46.6 mg, 0.174 mmol), HBTU (88.0 mg, 0.232 mmol) y DIPEA (0.12 mL, 0.696 mmol), se disolvieron en 3mL de DMF anhidro en atmósfera inerte. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 36 horas. La disolución se evaporó a presión reducida y se redisolvió en DCM. La fase orgánica se lavó con agua, posteriormente se secó con MgSO₄ y se concentró a presión reducida. El producto se purificó por cromatografía en columna (sílice) DCM/metanol (95:5) Se obtuvo un sólido púrpura (49.8%, 45.8mg). ¹H-NMR (δppm, 400 MHz, CDCl₃):

8.90-8.82 (m, 4H), 8.72 (dd, $J = 29.5, 4.8$ Hz, 4H), 8.29-8.17 (m, 6H), 7.88-7.59 (m, 38H), 6.99-6.92 (m, 2H), 6.87 (s, 1H), 6.49 (t, $J = 5.4$ Hz, 3H), 4.77 (d, $J = 5.4$ Hz, 6H), 3.86 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H), 2.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.25 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H),

2.14-2.05 (m, 6H), 1.97 (m, $J = 6.5$ Hz, 2H), -2.84 (s, 2H). MALDI-TOF: m/z calculado para $C_{109}H_{84}N_8O_5$ $[M]^+$: 1584.66 g/mol encontrado $[M]^+$: 1586.259 g/mol.

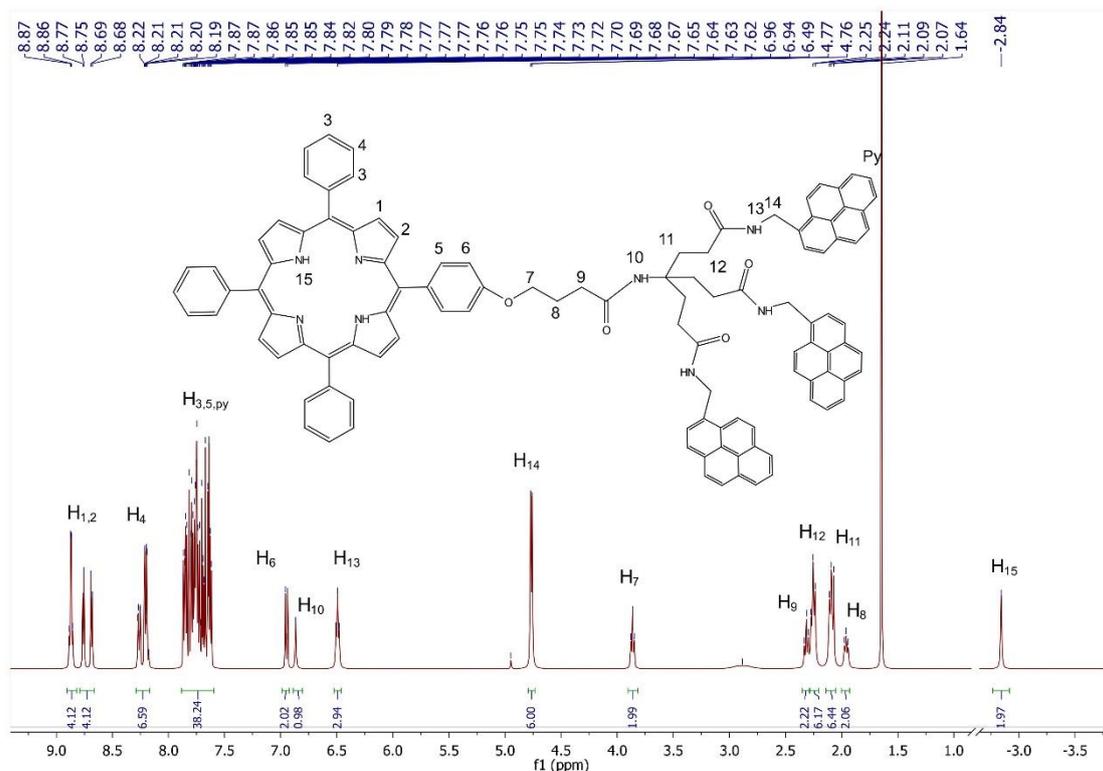


Figura 32 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 9 (Por-PyMNH₂G1).

4.6 Metalación del compuesto dendrítico de primera generación.

El esquema de síntesis de la metaloporfirina de primera generación se muestra a continuación (Figura 33).

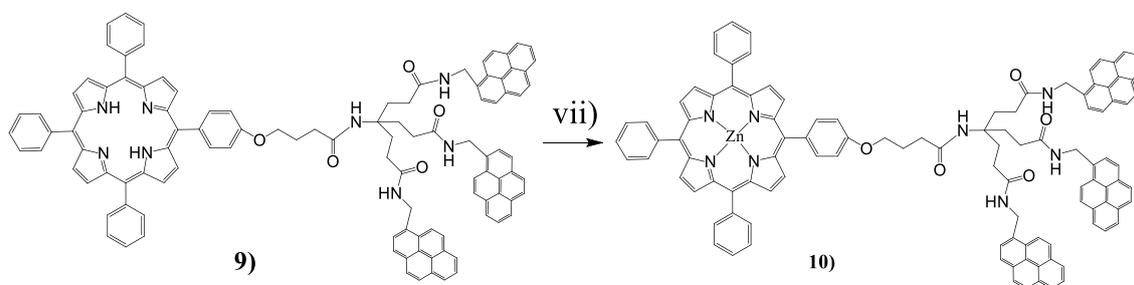


Figura 33 Esquema de síntesis utilizando para la obtención de primera generación con centro metálico de zinc vii) 9, acetato de zinc dihidratado, DMF anhidra 110 °C, atmósfera inerte, 12h.

Porfirina 10 (ZnPor-PyMNH₂G0). Porfirina **9** (16.0mg, 0.01mmol), acetato de zinc dihidratado (18.52mg, 0.102mmol) se disolvieron en 2mL de DMF bajo una atmósfera inerte y se calentó a 110 °C. La reacción se monitoreó por espectroscopia UV-Vis. Se observó que la reacción se completó después de 12 horas. El disolvente se evaporó a presión reducida y se redisolvió en DMC. La purificación de las porfirinas metaladas se llevó a cabo mediante precipitación usando una mezcla de DCM/hexano. (49.8%,45.8mg). ¹H-NMR (δppm, 400 MHz, CDCl₃): 8.85 – 8.68 (m, 8H), 8.53 (t, *J* = 5.7 Hz, 3H), 8.21 – 7.73 (m, 43H), 7.43 (s, 1H), 7.29 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 4.92 (d, *J* = 5.5 Hz, 6H), 4.19 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.38 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.22 (t, *J* = 8.2 Hz, 6H), 2.13 – 2.08 (m, 2H), 2.00 (t, *J* = 8.6 Hz, 6H). MALDI-TOF: *m/z* calculado para C₁₀₉H₈₄N₈O₅Zn [M]⁺: 1649.25 g/mol encontrado [M]⁺: 1650.233 g/mol.

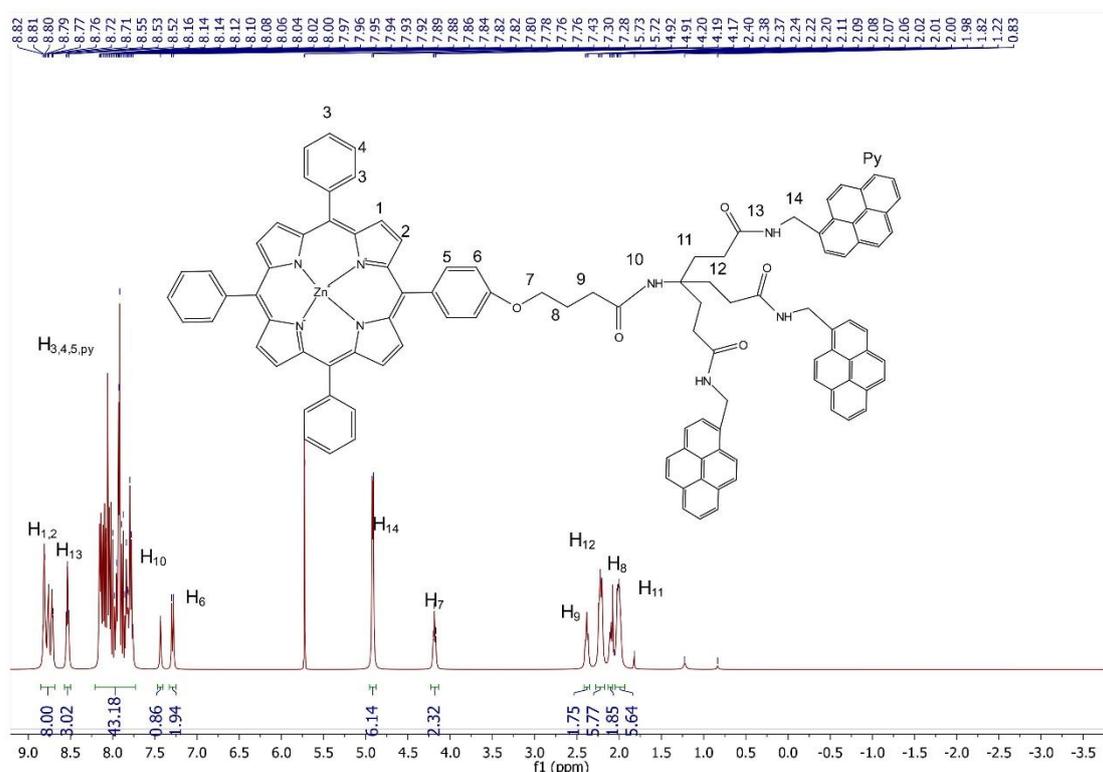


Figura 34 Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de porfirina 10 (Por-PyMNH₂G1).

5.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1 Síntesis y caracterización

La síntesis de la porfirina se realizó de acuerdo con el método previamente publicado anteriormente por nuestro grupo de investigación, siguiendo el método de Lindsey para la obtención de porfirinas asimétricas. En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron una serie de porfirinas con grupos pireno, en donde se varió la distancia donador-aceptor en éstas y también se probó con un sistema dendrítico de primera generación. Por último, se incorporaron dos metales (zinc y magnesio) en el núcleo de porfirina de los compuestos (Figura 35).

Figura 35 Moléculas sintetizadas A) Porfirina de generación cero, libre y coordinada con zinc o magnesio. B) Porfirina de generación libre y coordinada con zinc.

La preparación del precursor para la síntesis del núcleo de porfirina se llevó a cabo mediante una reacción entre el 4-hidroxibenzaldehído y etil 4-bromobutirato de etilo bajo las condiciones de Williamson. El producto fue purificado por columna cromatográfica, almacenado a 0°C y protegido de la luz, debido a que es sensible a la temperatura.

El núcleo de porfirina fue obtenido para la preparación de porfirinas *meso* sustituidas. El producto se preparó mediante una reacción entre **1** (Etil 4- (4-formilfenoxi butanoato) y benzaldehído. Para favorecer el producto deseado, se emplearon condiciones de alta dilución para la síntesis de la porfirina asimétrica, Se ha observado en trabajos previos que a concentraciones de 10^{-2} M del pirrol y los aldehídos empleados, la formación de porfirinógeno se favorece, obteniéndose mejores rendimientos. Además, el uso de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ como catalizador promueve la formación del tetraporfirinógeno (producto termodinámico). Este último compite con la formación de los oligómeros lineales

(producto cinético). Otro aspecto importante es el tiempo en el que el oxidante es agregado²¹. Después de varios estudios previos para la obtención del núcleo de porfirina se observó que después de 15 minutos de reacción se obtenían los mejores rendimientos (15%), los cuales son aceptables para este tipo de síntesis. De acuerdo a trabajos previos, se observó que la implementación de grupos fenilo en la porfirina fomentaba una mayor solubilidad del compuesto lo que facilitaba su manejo³¹.

Para la síntesis de porfirinas de generación cero y primera generación se utilizó EDC y HBTU, dos agentes acoplantes muy usados para la formación de ésteres y amidas (Figura 36). En la síntesis de primera generación, se utilizó EDC, HOBT y DIPEA, obteniéndose rendimientos similares a los reportados con estos reactivos (70-85%). Para la síntesis de primera generación se usó HBTU y DIEPA ya que no se estaban obteniendo buenos rendimientos con EDC y de acuerdo con estudios similares con el dendron se optó por este medio³².

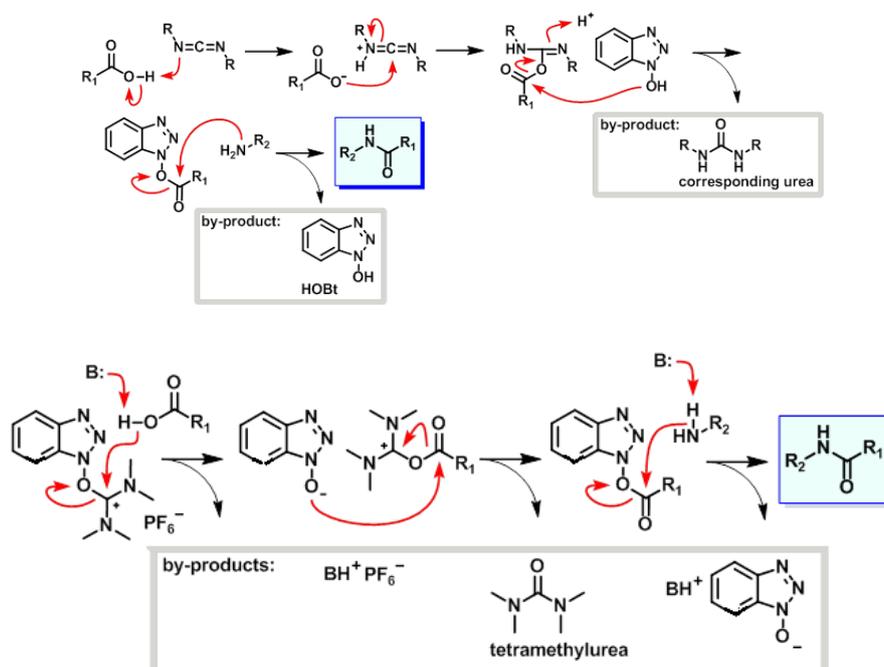


Figura 36 Mecanismos de reacción para la formación de ésteres y amidas con EDC y HBTU

Para monitorear la reacción de coordinación con zinc y magnesio se utilizó espectroscopia UV-Vis. Se determinó la coordinación de los metales mediante la desaparición de dos bandas Q y el desplazamiento de la banda Soret. El procedimiento experimental se siguió de manera similar al reportado en nuestro grupo de trabajo³³. El disolvente se escogió en función de la solubilidad de los compuestos.

5.2 Espectroscopia de ¹H-RMN

Los espectros de ¹H-RMN de los compuestos presentan bastante similitud debido a la presencia del núcleo de porfirina (Figura 37). El análisis de dichos espectros muestra dos señales en el rango entre 8.90 y 8.70 ppm, que corresponden a los protones presentes en el anillo de la porfirina asimétrica. En el rango entre 8.40 y 8.0 ppm se encuentran las señales correspondientes a los grupos fenilos.

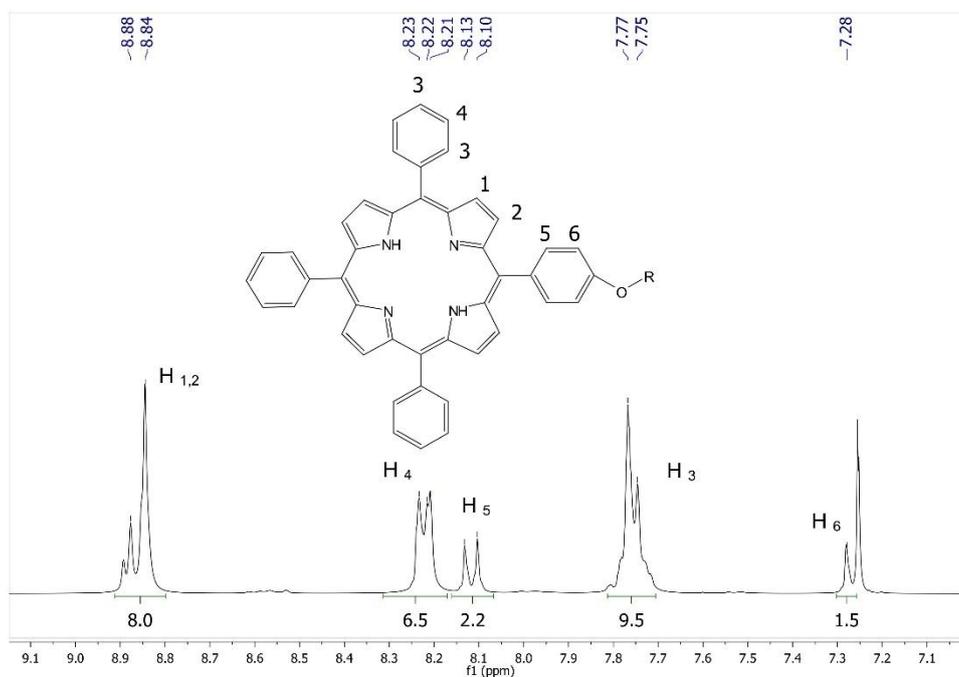


Figura 37 Señales de espectroscopia de ¹H-RMN de protón para porfirinas asimétricas.

Por otro lado, en los compuestos que presentan el grupo pireno, se observan los protones aromáticos del pireno en el rango entre 8.40 y 7.70; estas señales se traslapan con las señales de la porfirina. Finalmente, entre 7.10 y 7.00 ppm se observa una señal de protón correspondiente a las posiciones *meso* del anillo bencílico de la parte asimétrica de la porfirina. Otras tres señales que aparecen en la mayoría de los compuestos son los de cadena alifática unida a la porfirina provenientes del etil 4- (4-formilfenoxi) butanoato, estas señales aparecen a 4.30, 2.60 y 2.30ppm con ligeros desplazamientos para cada molécula. Las señales para la cadena alifática en donde se utilizó 1-pirenbutanol se mantienen en el rango de 3.40, 2.00 y 1.90 ppm. En el caso del clorhidrato de 1-pirenmetilamina, se observó una señal del grupo metileno a 5.2-4.8. En el caso de los compuestos que presentan el dendron de primera generación se observan dos señales pertenecientes a los grupos metileno de la cadena alifática en el rango de 2.30 y 2.05 ppm. Por último, se observa una señal de -2.70 ppm y que en algunos compuestos se desplaza -2.80 ppm, debida a los protones altamente protegidos de las aminas internas del macrociclo de porfirinas. La ausencia de esta señal en las porfirinas metaladas corrobora la coordinación del metal.

5.3 Espectroscopia de masas

Los estudios de espectroscopia de masas se realizaron por medio de las técnicas de FAB por sus siglas en inglés (*Fast atom bombardment*) para moléculas con iones moleculares menores a 800 m/z y MALDI-TOF (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight*) para los compuestos de alto peso molecular. Con estas técnicas se corroboraron las estructuras de los compuestos estudiados. En todos los casos el peso molecular coincide con el esperado.

5.4 Estudio de las propiedades fotofísicas (UV-Visible)

Las propiedades ópticas de los compuestos dendríticos que contienen un grupo porfirina-pireno, se caracterizaron mediante espectroscopia de absorción y fluorescencia en el rango del UV-Vis. Los espectros se corrieron en THF grado HPLC con el fin de evitar la presencia de contaminantes que pudiesen interferir con las propiedades ópticas de los compuestos.

Los espectros de absorción de los compuestos muestran características muy similares a otros compuestos de pireno ya reportados^{8,31,33}. Se pueden identificar dos diferentes transiciones: la primera a $\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$, la cual es típica de la transición $S_0 \rightarrow S_3$ y la otra con longitud de absorción máxima a $\lambda_{\text{max}} = 344 \text{ nm}$, debida a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ (Figura 38).

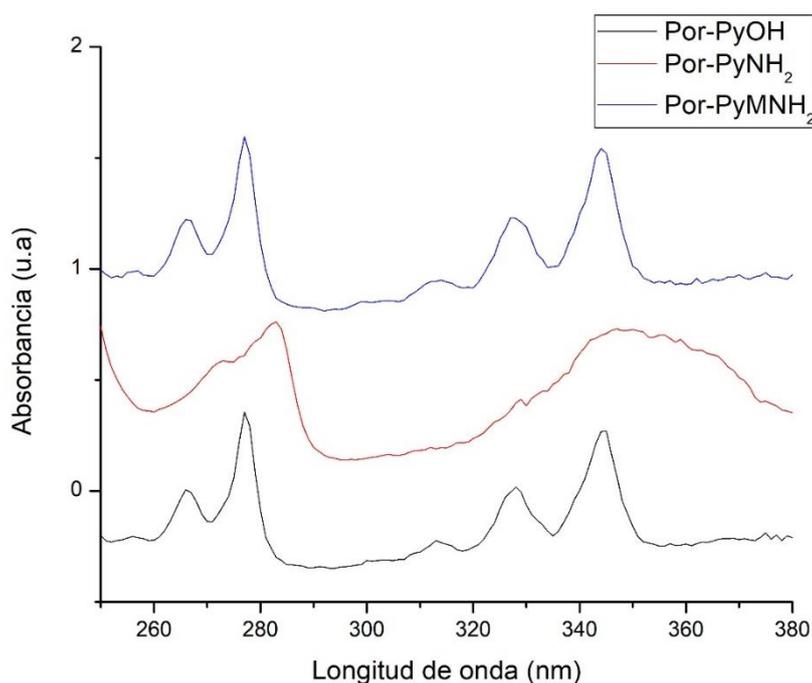


Figura 38 Espectros UV-Visible de absorción de 1-pirenbutanol (PyOH), 1-aminopireno (PyNH₂), 1-pirenmetilamina (PyMNH₂) en THF.

Adicionalmente, se observa la banda de Soret alrededor de $\lambda = 418$ nm correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de la porfirina. Las bandas Q del anillo de porfirina aparecen arriba de $\lambda = 450$ nm (Figura 39).

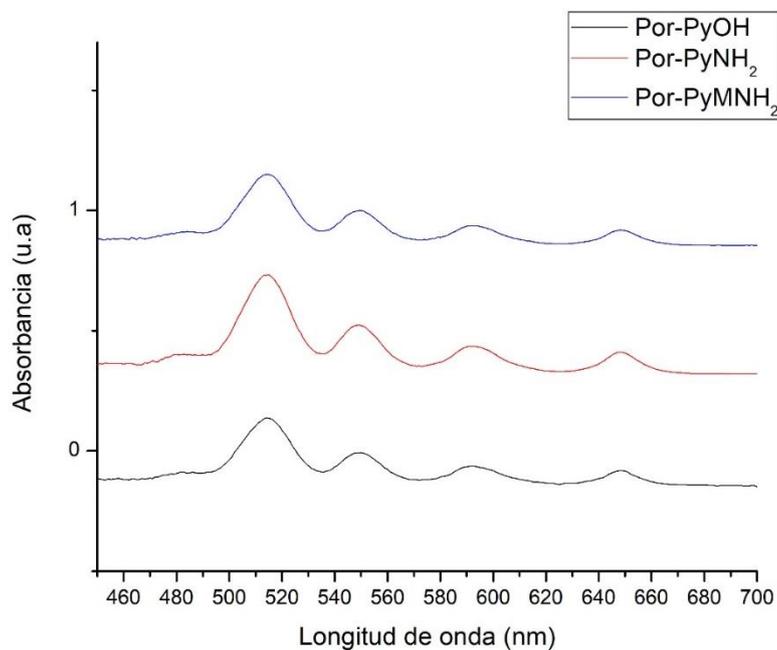


Figura 39 Espectros UV-Visible de absorción de 4a (Por-PyOH), 4b (Por-PyNH₂), 4c (Por-PyMNH₂) en THF.

Los espectros de absorción de las porfirinas dendronizadas con grupos pireno son similares a la sobreposición de los espectros de absorción del pireno y la porfirina, por lo que se sugiere que no existe una interacción electrónica fuerte entre ambos cromóforos (Figura 40).

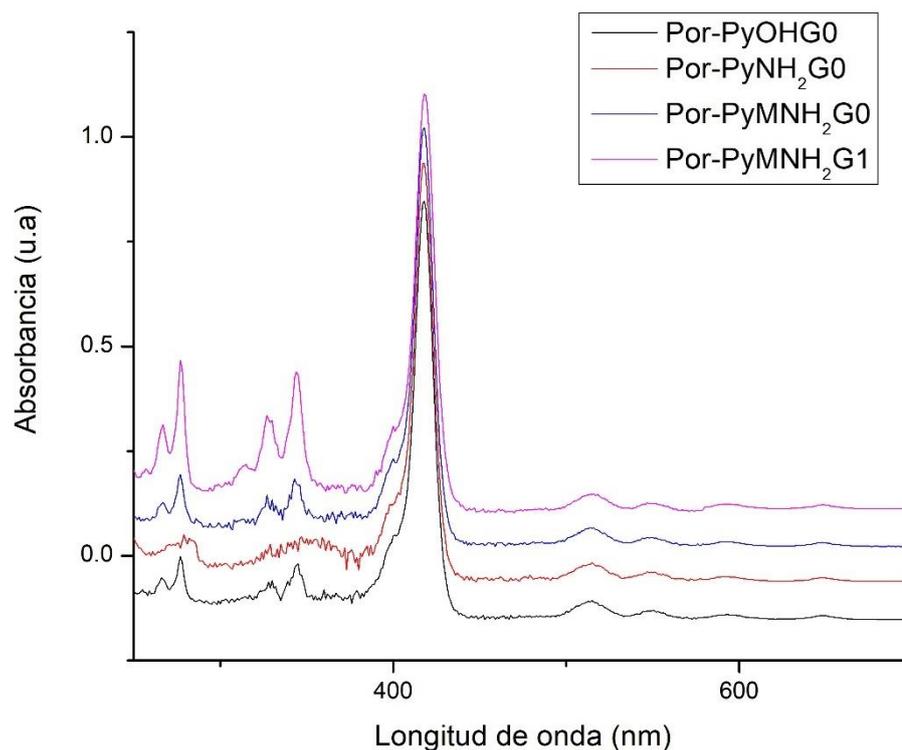


Figura 40 Espectros UV-Visible de absorción de los productos no metalados (4a, Por-PyOHG0. 4b, Por-PyNH₂G0. 4c, Por-PyMNH₂G0. 9, Por-PyMNH₂G1) en THF.

El cálculo del coeficiente de extinción molar (ϵ) se realizó por medio de curvas de calibración. Utilizando la ley de Beer-Lambert, se trazó una curva de concentración contra absorbancia y por medio del cálculo de la pendiente, se determinó el valor del coeficiente de extinción molar de los productos. Estas curvas se realizaron, utilizando el coeficiente de extinción molar de la tetrafenilporfirina ($470,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) como referencia para aproximar la concentración necesaria para que la absorbancia se encontrara en valores entre 0 y 1. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1 Coeficientes de absorción para la serie de compuestos porfirinicos con sus correspondientes bandas de absorción.

Compuestos	Bandas de pireno y banda Soret		Bandas Q
	λ (nm) ^a	ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹) ^b	λ (nm) ^a
2 (Por-OEt)	418	486,135	513, 548, 593, 647
4a (Por-PyOHG0)	277, 344	50,453	514, 550, 592, 648
	418	459,565	
4b (Por-PyNH₂G0)	279, 344	43,831	515, 550, 592, 648
	418	451,746	
4c (Por-PyMNH₂G0)	277, 344	53,765	514, 548, 592, 648
	418	443,465	
5a (ZnPor-PyOHG0)	277, 344	41,999	557, 596
	424	565,316	
5b (ZnPor-PyNH₂G0)	288, 345	35,026	556, 596
	424	451,899	
5c (ZnPor-PyMNH₂G0)	277, 344	46,247	556, 596
	424	456,740	
6a (MgPor-PyOHG0)	277, 344	51,319	571, 613
	430	503,745	
6b (MgPor-PyNH₂G0)	277, 344	36,324	572, 612
	430	451,899	
6c (MgPor-PyNH₂G0)	277, 344	52,416	572, 614
	430	474,323	
9 (Por-PyMNH₂G1)	283, 344	141,689	514, 548, 592, 648
	418	493,651	
10 (ZnPor-PyMNH₂G1)	277, 344	132,065	555, 597
	424	439,819	

^aLongitud de onda de absorción máxima para pireno, banda Soret y bandas Q de cada compuesto. ^b coeficiente de extinción molar calculados para pireno y la banda Soret.

Para los compuestos Por-PyOHG0 (**4a**), ZnPor-PyOHG0 (**5a**) y MgPor-PyOHG0 (**6a**) se observa un desplazamiento batocrómico tanto para el compuesto de Por-PyOHG0 reportado con zinc como como magnesio (Figura 41), este último fue el que mostró un mayor desplazamiento. En ambos casos la ausencia de dos bandas Q respecto al compuesto sin coordinar, demuestra que la reacción procedió eficientemente. Los coeficientes de extinción molar no se ven afectados de manera significativa por la presencia de ambos grupos en la molécula, por lo que no se presenta una interacción electrónica fuerte entre ambos cromóforos.

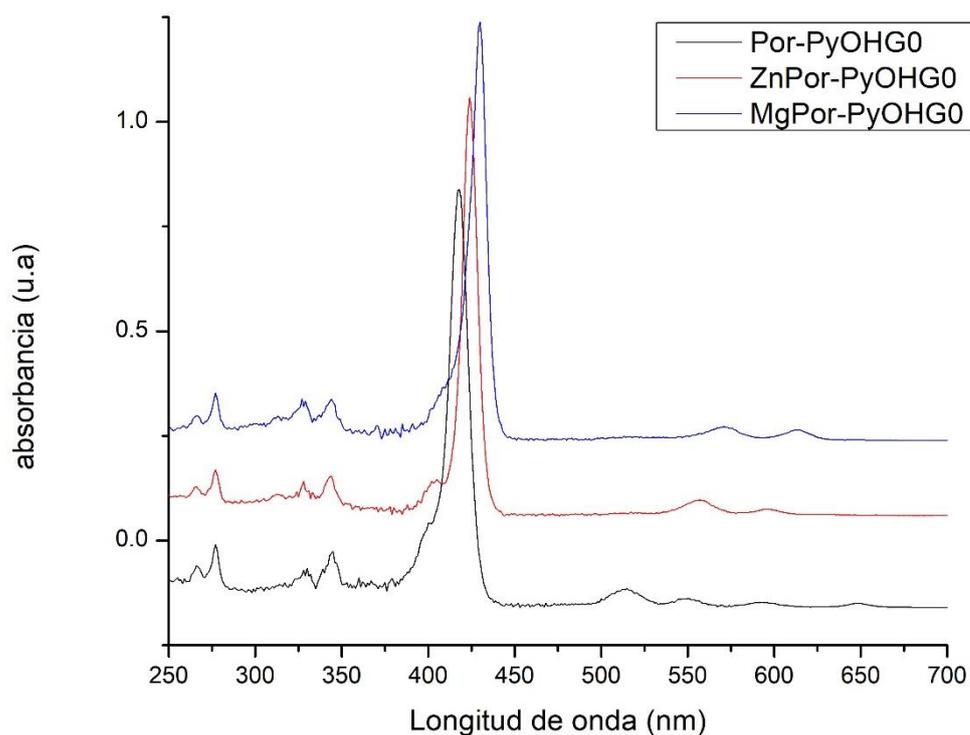


Figura 41 Espectros UV-Visible de absorción de 4a (Por-PyOHG0), 5a (ZnPor-PyOHG0), 6a (MgPor-PyOHG0) en THF.

De igual manera, para los compuestos Por-PyNH₂G0 (**4b**), ZnPor-PyONH₂G0 (**5b**) y MgPor-PyNH₂G0 (**6b**) se observa un desplazamiento batocrómico junto con la ausencia de dos bandas Q en los compuestos metalados respecto al compuesto sin coordinar (Figura 42). Algo importante que se observa con respecto a los otros dos grupos pirenos que se estudiaron, es la diferencia en la forma de las bandas de absorción, las cuales son mucho menos definidas. Este comportamiento puede ser debido a la presencia del grupo amida directamente unido al anillo aromático, que interacciona directamente y que presenta una deslocalización electrónica, modificando parcialmente sus propiedades fotofísicas.

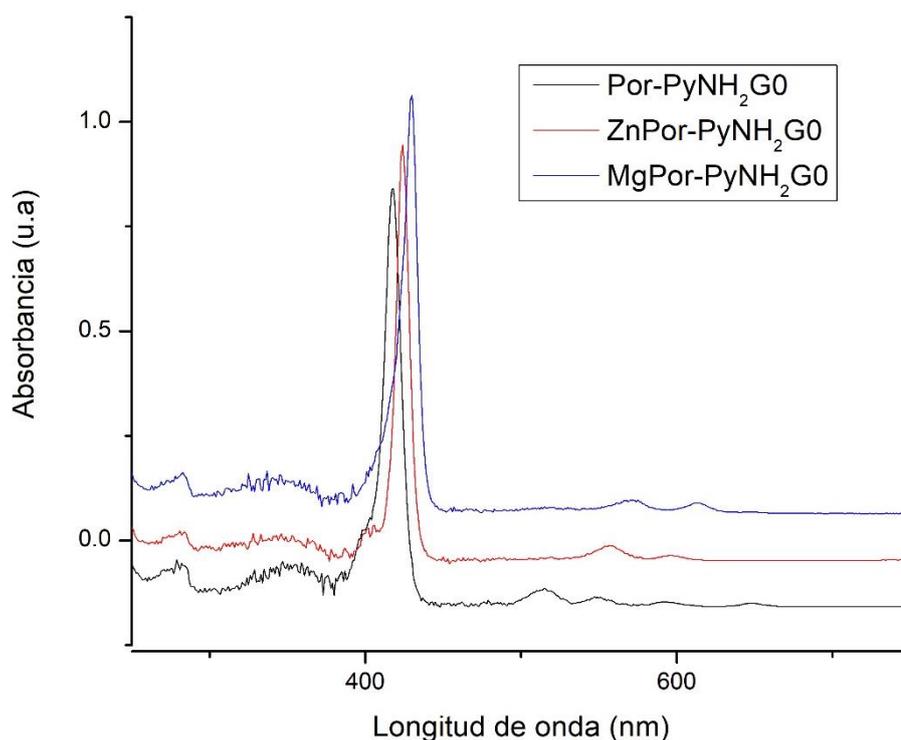


Figura 42 Espectros UV-Visible de absorción de 4b (Por-PyNH₂G0), 5b (ZnPor-PyNH₂G0), 6b (MgPor-PyMNH₂G0) en THF.

Para los compuestos Por-PyMNH₂G0 (**4c**), ZnPor-PyMNH₂G0 (**5c**) y MgPor-PyMNH₂G0(**6c**) se observa el mismo comportamiento que para sus análogos (Figura 43), es decir un desplazamiento batocrómico junto con la ausencia de dos bandas Q en los compuestos metalados. En el caso de **9** y **10** (Por-PyMNH₂G1, ZnPor-PyMNH₂G1) se observa el mismo comportamiento con excepción del valor del coeficiente de extinción molar el cuales mayor con respecto al de generación cero, lo cual es razonable ya que el número de unidades de pireno es mayor (Figura 44).

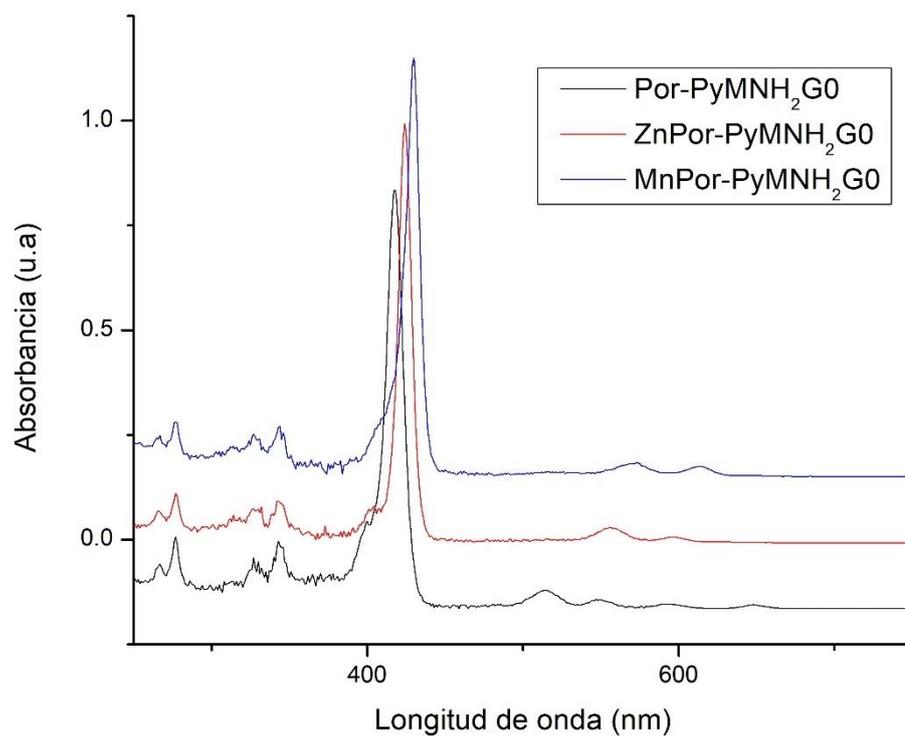


Figura 43 Espectros UV-Visible de absorción de 4c (Por-PyMNH₂G0), 5c (ZnPor-PyMNH₂G0), 6c (MgPor-PyMNH₂G0) en THF.

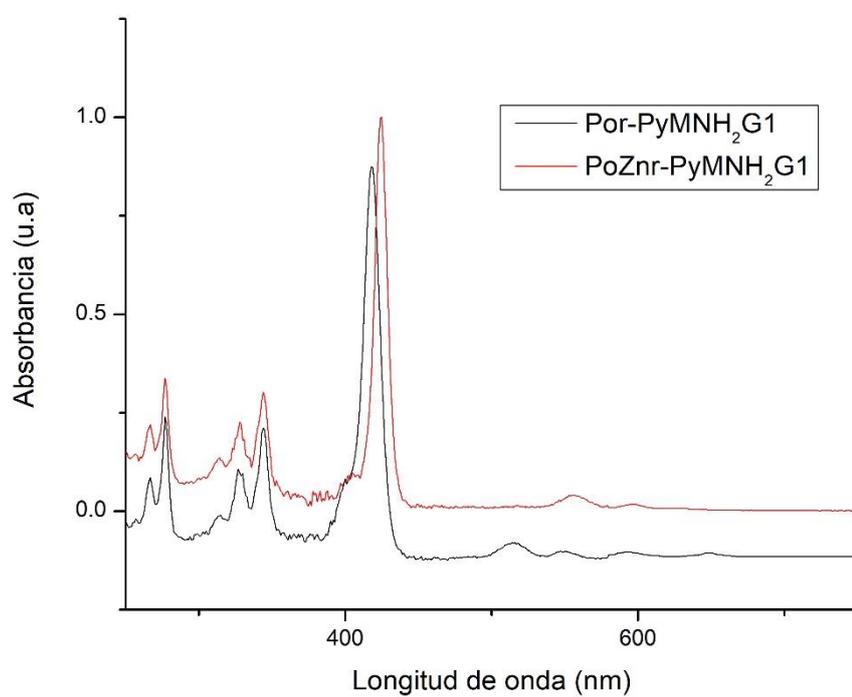


Figura 44 Espectros UV-Visible de absorción de 9, (Por-PyMNH₂G1). 10, (ZnPor-PyMNH₂G1) en THF

La relación que se presenta entre los compuestos de generación cero y uno (Por-PyMNH₂G0 y Por-PyMNH₂G1) se observa al calcular la relación de las absorbancias de pireno y porfirina $A_{py}(344\text{ nm})/A_{por}(\text{Soret } 418\text{ nm})$; para Por-PyMNH₂G0 y Por-PyMNH₂G1, se obtienen valores de 0.11 y 0.29, respectivamente. El valor tres veces mayor de A_{py}/A_{por} para Por-PyMNH₂G1 confirma que dicho compuesto contiene el triple de unidades de pireno, tal como se espera para la estructura química propuesta (Figura 45).

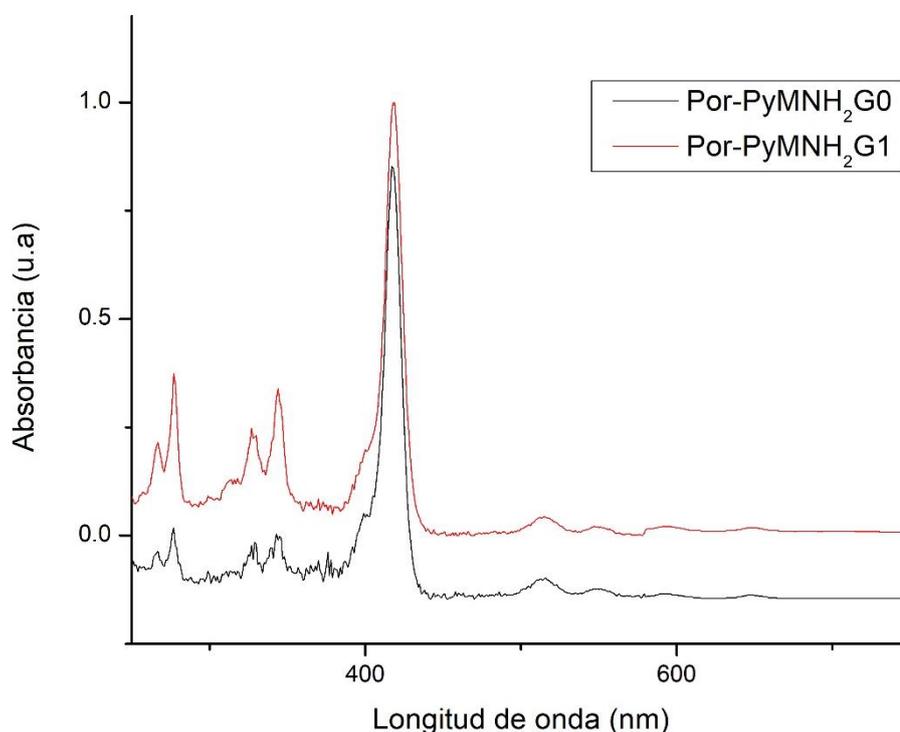


Figura 45 Espectros UV-Visible de absorción de 4c, (Por-PyMNH₂G0). 9, (Por-PyMNH₂G1) en THF.

5.5 Estudio de las propiedades fotofísicas (fluorescencia)

La fluorescencia que presenta la porfirina dendronizada con grupos pireno puede ser afectada por la emisión de pireno residual, por lo que las celdas fueron limpiadas con una solución de persulfato de amonio en ácido sulfúrico concentrado. Al adquirir el espectro de fluorescencia, se debe considerar que el THF muestra una señal de dispersión de Raman cuando es excitada a 344 nm

semejante en intensidad a la que presenta la porfirina-pireno, por lo que los espectros fueron corregidos sustrayendo la respuesta de dispersión de Raman del THF. Los resultados fueron obtenidos con un ancho de obturado de 1 nm para la excitación y la emisión.

Las excitaciones se realizaron a 344 nm para la banda de pireno y 418 nm para la porfirina libre, 424 nm para las porfirinas coordinadas con zinc y 430 nm para las coordinada con magnesio que corresponde a la banda de Soret para cada compuesto. Las mediciones se realizaron por triplicado con una absorbancia aproximada de 0.05 en THF a temperatura ambiente.

El espectro de fluorescencia cuando la excitación se realiza en la banda de Soret de la porfirina y a la longitud de absorción del pireno (344 nm) se muestran en las Figuras 46 y 47. Los resultados se muestran con una intensidad de fluorescencia absoluta. Para todos los casos, la emisión de los compuestos presenta un comportamiento similar.

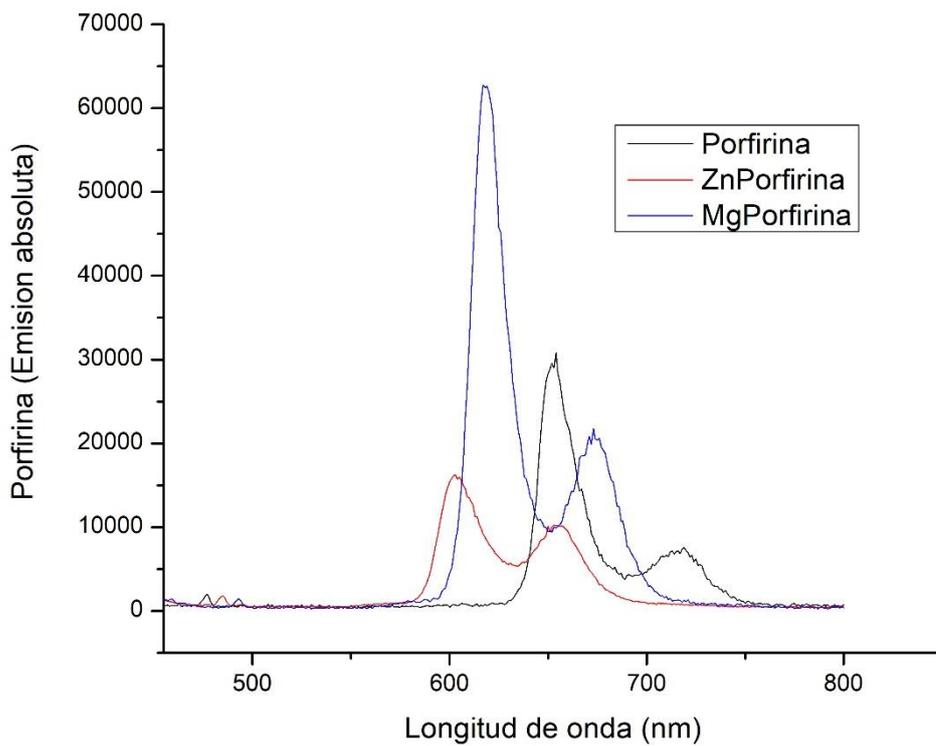


Figura 46 Espectro de emisión de porfirina base libre, coordinada con zinc y con magnesio excitados a la longitud de onda máximo de la banda de Soret correspondiente en THF.

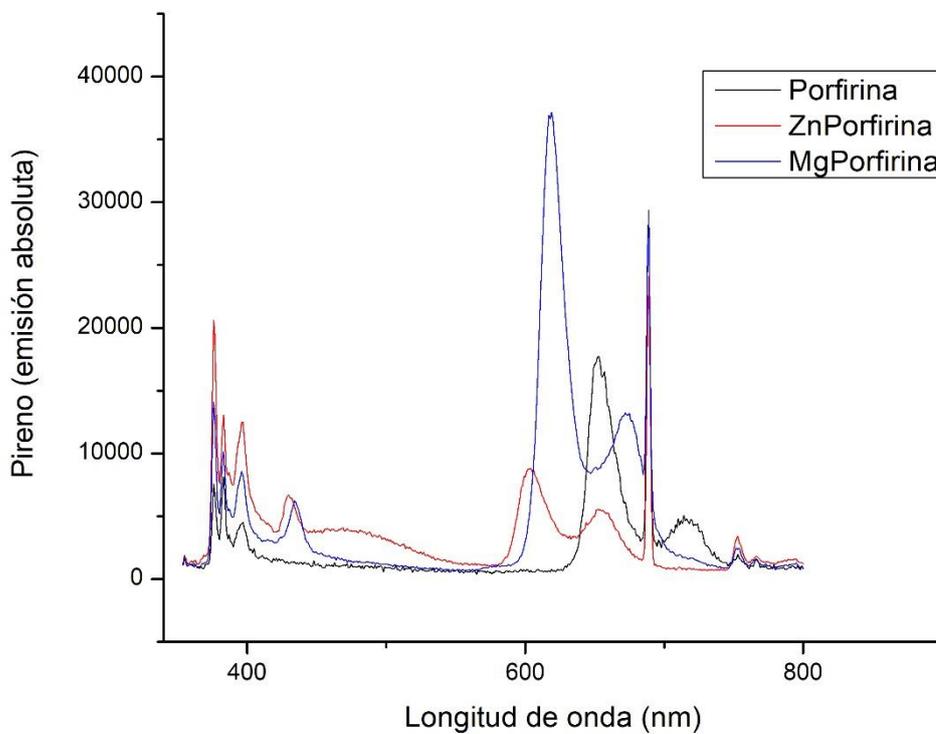


Figura 47 Espectro de emisión de porfirina base libre, coordinada con zinc y con magnesio excitados a la longitud de onda máximo de pireno (344nm) en THF.

La transición $S_{(1,0)} \rightarrow S_{(0,0)}$ en la porfirina no coordinada se mantiene aproximadamente a 653 nm, en el caso de la porfirina metalada con zinc ésta se desplaza a 603 nm y con magnesio a 618 nm. La segunda emisión de menor energía que se observa de la Figura 46 correspondiente a la transición $S_{(1,0)} \rightarrow S_{(0,1)}$ con una longitud de onda de 715, 654 y 673 nm para la porfirina libre, con zinc y magnesio, respectivamente.

Cuando se realizó la excitación a 344 nm, se observó la emisión residual de pireno a 375 nm, al igual que la emisión de porfirina. Esta emisión de porfirina es un claro ejemplo del fenómeno de transferencia de energía que se está generando entre el pireno y la porfirina, ya que en esta longitud de onda la porfirina no debería emitir, pero el pireno es el que transfiere la energía para que este proceso suceda.

Un aspecto importante que se determinó fue el rendimiento cuántico relativo, el cual se calculó a través de la siguiente ecuación 6³⁴.

$$\Phi_{F(x)} = \left(\frac{A_s}{A_x}\right) \left(\frac{F_x}{F_s}\right) \left(\frac{n_x}{n_s}\right)^2 \Phi_{F(s)} \quad (6)$$

Donde: s= estándar y x= muestra a estudiar
A= Absorbancia en la onda de longitud de excitación.
F= Área debajo de la curva de emisión.
n=índice de refracción del disolvente utilizado
 $\Phi_{F(s)}$ = Rendimiento cuántico del estándar

Para conocer el rendimiento cuántico en el caso del pireno se utilizó quinina como estándar en una solución 1M de H₂SO₄. El comportamiento espectrofotométrico que presenta la quinina es similar al que presenta el pireno³⁵ con un rendimiento cuántico de 0.55³⁶. El estándar utilizado para el núcleo de porfirina fue el de tetrafenilporfirina en tolueno con un valor de 0.11. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Tabla 2 Rendimientos cuánticos y eficiencia de FRET de los compuestos sintetizados.

Compuesto	λ emisión-max (nm) ^a		Φ (pireno) $\lambda_{ex}=344\text{nm}$	Φ (Porfirina) $\lambda_{ex}=344\text{nm}$	Φ (Porfirina) $\lambda_{ex}=\text{Banda Soret}^d$	E_{FRET} (%)
	375	651				
4a (Por-PyOHG0)	375	651	0.0020	0.0466	0.0908	99.6
4b (Por-PyNH₂G0)	376	652	0.0021	0.0528	0.0930	99.6
4c (Por-PyMNH₂G0)	375	652	0.0023	0.0646	0.0861	99.5
5a (ZnPor-PyOHG0)	375	602	0.0025	0.0372	0.0746	99.5
5b (ZnPor-PyNH₂G0)	376	603	0.0029	0.0345	0.0576	99.5
5c (ZnPor-PyMNH₂G0)	375	603	0.0027	0.0323	0.0629	99.5
6a (MgPor-PyOHGO)	375	618	0.0025	0.1020	0.1589	99.5
6b (MgPor-PyNH₂G0)	376	618	0.0028	0.0863	0.2512	99.5
6c (MgPor-PyNH₂G0)	375	618	0.0028	0.0858	0.2434	99.5
9 (Por-PyMNH₂G1)	376	652	0.0031	0.0324	0.0891	99.4

^a Longitud de onda de excitación para las bandas de pireno y las bandas de Soret para cada compuesto.

5.6 Estudio de la transferencia de energía (EFRET)

Para calcular la eficiencia de transferencia de energía EFRET se emplea la Ecuación 5. Se observa que el porcentaje % EFRET es prácticamente cuantitativo para todos los compuestos. Esto lleva a concluir que existe un proceso de transferencia de energía muy eficiente del donador (pireno) al aceptor (porfirina) después de excitar al donador a $\lambda_{ex} = 344 \text{ nm}$.

Del análisis de los espectros de emisión, se observó que la emisión de pireno ($\lambda_{ex} = 344 \text{ nm}$) disminuye considerablemente. adicionalmente aparecen las bandas correspondientes a la emisión de porfirina. El grado de extinción de la

fluorescencia puede variar dependiendo del compuesto; sin embargo, se encuentra por encima del 98% en todos los casos. La estructura de primera generación presenta una estructura flexible que permite la interacción donador-aceptor y que se ve reflejada en los resultados obtenidos para la transferencia de energía y que es similar a la obtenida en la generación cero, por lo que ambos sistemas presentan una sobreposición espectral adecuada. En ninguno de los casos se observó la presencia del excímero, por lo que el proceso de transferencia de energía es dominante y la transferencia de energía es independiente de la concentración local de pireno como se ha demostrado en trabajos previos^{31,33}. Por último cabe destacar que el aumento en la generación, podría conllevar a una disminución en la transferencia de energía de acuerdo a estudios previos⁸.

6.0 CONCLUSIONES

- Se realizó exitosamente la síntesis de una serie de compuestos dendríticos con grupos donador-aceptor pireno porfirina de generación cero y primera generación: (**Por-PyOHG0**, **ZnPor-PyOHG0**, **MgPor-PyOHG0**, **Por-PyNH₂G0**, **Por-ZnPyNH₂G0**, **MgPor-PyNH₂G0**, **Por-PyMNH₂G0**, **ZnPor-PyMNH₂G0**, **MgPor-PyMNH₂G0**, **Por-PyMNH₂G1**, **ZnPor-PyMNH₂G1**), donde se varió la longitud de la cadena en la unidad de pireno. Los resultados mostraron que este factor no fue determinante para aumentar o reducir los rendimientos cuánticos ni la eficiencia de transferencia de energía.

- Se realizó la metalación de los sistemas con Zn y Mg con altos rendimientos, observando desplazamiento en las bandas de absorción y emisión.
- Se caracterizaron cada uno de estos compuestos utilizando las técnicas de RMN, espectroscopia de masas, espectroscopia Uv-vis y fluorescencia. Donde se estudiaron las propiedades fotofísicas de los compuestos y se determinó su rendimiento cuántico y eficiencia de transferencia de energía (EFRET), mostrando valores de eficiencia mayores al 99%, en la transferencia de energía siendo un proceso altamente eficiente.
- Se observó un mayor rendimiento cuántico por parte de los compuestos coordinados con magnesio seguidos por los de base libre y finalmente los coordinados con zinc.

7.0 REFERENCIAS

1. Ceroni P, Bergamini G, Marchioni F, Balzani V. Luminescence as a tool to investigate dendrimer properties. *Prog Polym Sci.* 2005;30(3–4):453–473. doi:10.1016/j.progpolymsci.2005.01.003
2. Ware WR. Oxygen quenching of fluorescence in solution: An experimental study of the diffusion process. *J Phys Chem.* 1962;66(3):455–458. doi:10.1021/j100809a020
3. R. Lakowicz J. *Principles of fluorescence Spectroscopy.*; 1999.
4. Fan L-J, Jones WE. Energy Transfer and Electronic Energy Migration Processes. *Photochem Photophysics Polym Mater.* 2010:1–39. doi:10.1002/9780470594179.ch1
5. Stryer L. Fluorescence Energy Transfer as a Spectroscopic Ruler. *Annu Rev Biochem.* 2003;47(1):819–846. doi:10.1146/annurev.bi.47.070178.004131
6. Rodríguez-Alba E, Ortiz-Palacios J, Vonlanthen M, et al. Design of novel well-defined oligothiophenes bearing donor-acceptor groups (pyrene-porphyrin): Synthesis, characterization, optical properties and energy transfer. *J Mol Struct.* 2019;1183:28–36. doi:10.1016/j.molstruc.2019.01.078
7. Vonlanthen M, Gonzalez-Ortega J, Porcu P, et al. Pyrene-labeled dendrimers functionalized with fullerene C60 or porphyrin core as light harvesting antennas. *Synth Met.* 2018;245(February):195–201. doi:10.1016/j.synthmet.2018.09.001
8. Zaragoza-Galán G, Fowler M, Rein R, Solladié N, Duhamel J, Rivera E.

- Fluorescence resonance energy transfer in partially and fully labeled pyrene dendronized porphyrins studied with model free analysis. *J Phys Chem C*. 2014;118(16):8280–8294. doi:10.1021/jp501445n
9. Porcu P, Vonlanthen M, Ruiu A, González-Méndez I, Rivera E. Energy Transfer in Dendritic Systems Having Pyrene Peripheral Groups as Donors and Different Acceptor Groups. *Polymers (Basel)*. 2018;10(10):1062. doi:10.3390/polym10101062
 10. Szöllosi J, Alexander DR. [17] The Application of Fluorescence Resonance Energy Transfer to the Investigation of Phosphatases. *Methods Enzymol*. 2003;366:203–224. doi:10.1016/S0076-6879(03)66017-9
 11. Figueira-Duarte TM, Müllen K. Pyrene-Based Materials for Organic Electronics. *Chem Rev*. 2011;111(11):7260–7314. doi:10.1021/cr100428a
 12. Duhamel J. Internal dynamics of dendritic molecules probed by pyrene excimer formation. *Polymers (Basel)*. 2012;4(1):211–239. doi:10.3390/polym4010211
 13. Jean D. New Insights in the Study of Pyrene Excimer Fluorescence to Characterize Macromolecules and their Supramolecular Assemblies in Solution. *Langmuir*. 2012;28:95–103.
 14. Winnik F. Photophysics of Preassociated Pyrenes in Aqueous Polymer Solutions and in Other Organized Media. *Chem Rev*. 1993;93(2):587–614. doi:10.1021/cr00018a001
 15. Ghosh A, Sengupta A, Chattopadhyay A, Das D. Lysine triggered ratiometric conversion of dynamic to static excimer of a pyrene derivative: aggregation-induced emission, nanomolar detection and human breast

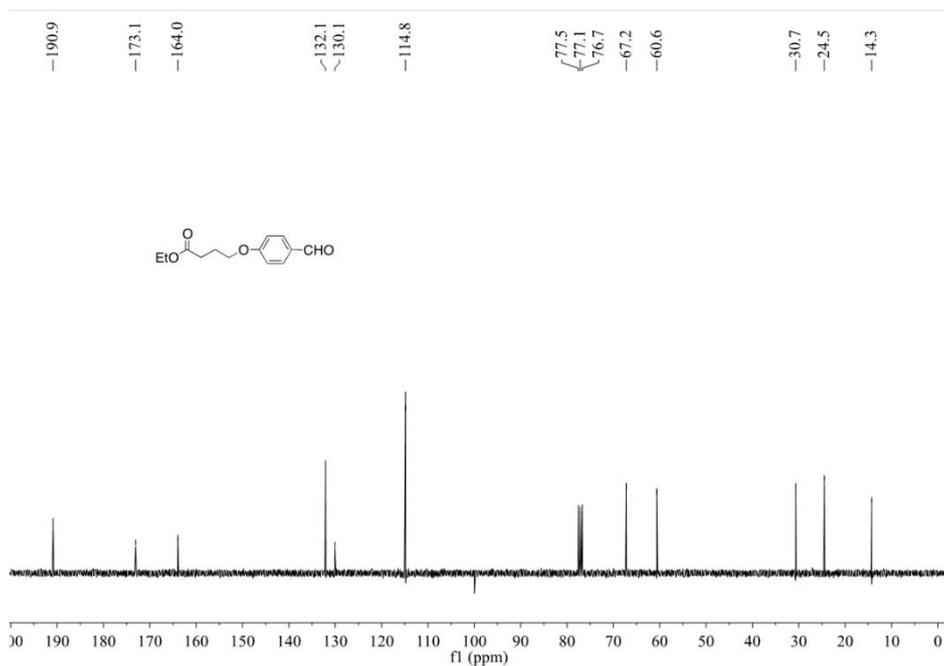
- cancer cell (MCF7) imaging. *Chem Commun.* 2015;51(57):11455–11458.
doi:10.1039/c5cc02389k
16. Bodenant B, Fages F, Delville MH. Metal-induced self-assembly of a pyrene-tethered hydroxamate ligand for the generation of multichromophoric supramolecular systems. The pyrene excimer as switch for iron(III)-driven intramolecular fluorescence quenching. *J Am Chem Soc.* 1998;120(30):7511–7519. doi:10.1021/ja980368k
 17. Kumar V, Sk B, Kundu S, Patra A. Dynamic and static excimer: A versatile platform for single component white-light emission and chelation-enhanced fluorescence. *J Mater Chem C.* 2018;6(44):12086–12094.
doi:10.1039/c8tc03035a
 18. Cevallos-Vallejo A, Vonlanthen M, Porcu P, Ruiu A, Rivera E. New cyclen-cored dendrimers functionalized with pyrene: Synthesis characterization, optical and photophysical properties. *Tetrahedron Lett.* 2017;58(13):1319–1323. doi:10.1016/j.tetlet.2017.02.054
 19. Karl M. Kadish KMS and RG. *The Porphyrin Handbook. Bioinorganic and Bioorganic Chemistry.* first edit. Academic Press; 2003.
doi:https://doi.org/10.1016/C2009-0-22714-0
 20. Lindsey JS, Schreiman IC, Hsu HC, Kearney PC, Marguerettaz AM. Adler-Longo Method Revisited. 1987;836:827–836.
 21. Lindsey JS, Hsu HC, Schreiman IC. Synthesis of tetraphenylporphyrins under very mild conditions. *Tetrahedron Lett.* 1986;27(41):4969–4970.
doi:10.1016/S0040-4039(00)85109-6
 22. Lindsey JS, Wagner RW. Investigation of the Synthesis of Ortho-Substituted Tetraphenylporphyrins. *J Org Chem.* 1989;54(4):828–836.

doi:10.1021/jo00265a021

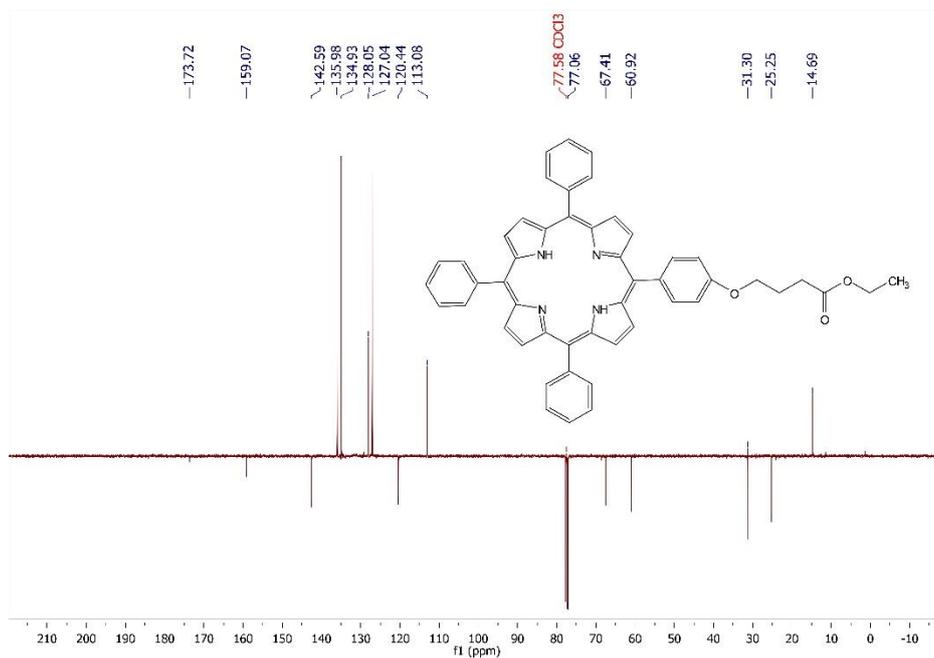
23. Kim JB, Leonard JJ, Longo FR. A Mechanistic Study of the Synthesis and Spectral Properties of mero-Tetraarylporphyrins. *J Am Chem Soc.* 1972;94(11):3986–3992. doi:10.1021/ja00766a056
24. Quimbym DJ, Longo FR. Luminescence Studies on Several Tetraarylporphyrins and Their Zinc Derivatives. *J Am Chem Soc.* 1975;97(18):5111–5117. doi:10.1021/ja00851a015
25. GOUTERMAN M. Spectra of Porphyrins. *J Mol Spectrosc.* 1961;6:138–163. doi:https://doi.org/10.1016/0022-2852(61)90236-3
26. Anne-marie caminade, cédrick-olivier turrin, Régis laurent armelle ouali and béatrice D. *Dendrimers Towards Catalytic, Material and Biomedical Uses.* John Wiley & Sons; 2011.
doi:https://doi.org/10.1002/anie.201201578
27. McDermott G, Prince SM, Freer AA, et al. Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria. *Nature.* 1995;374(6522):517–521. doi:10.1038/374517a0
28. Astruc D, Boisselier E, Ornelas C. Dendrimers Designed for Functions: From Physical, Photophysical, and Supramolecular Properties to Applications in Sensing, Catalysis, Molecular Electronics, Photonics, and Nanomedicine. *Chem Rev.* 2010;110(4):1857–1959.
doi:10.1021/cr900327d
29. Nantalaksakul A, Reddy DR, Bardeen CJ, Thayumanavan S. Light harvesting dendrimers. *Photosynth Res.* 2006;87(1):133–150.
doi:10.1007/s11120-005-8387-3
30. Kostas ID, Coutsolelos AG, Charalambidis G. The first use of porphyrins

- as catalysts in cross-coupling reactions : a water-soluble palladium complex with a porphyrin ligand as an efficient catalyst precursor for the Suzuki – Miyaura reaction in aqueous media under aerobic conditions. *J Tetrahedron Lett*. 2007;48:6688–6691. doi:10.1016/j.tetlet.2007.07.141
31. Zaragoza-Galán G, Fowler MA, Duhamel J, Rein R, Solladié N, Rivera E. Synthesis and characterization of novel pyrene-dendronized porphyrins exhibiting efficient fluorescence resonance energy transfer: Optical and photophysical properties. *Langmuir*. 2012;28(30):11195–11205. doi:10.1021/la301284v
 32. Kaufman EA, Tarallo R, Elacqua E, Carberry TP, Weck M. Synthesis of Well-Defined Bifunctional Newkome-Type Dendrimers. *Macromolecules*. 2017;50(13):4897–4905. doi:10.1021/acs.macromol.7b01035
 33. Rojas-Montoya SM, Vonlanthen M, Porcu P, et al. Synthesis and photophysical properties of novel pyrene–metalloporphyrin dendritic systems. *Dalt Trans*. 2019;48(28):10435–10447. doi:10.1039/c9dt00855a
 34. Fery-Forgues S, Lavabre D. Are fluorescence quantum yields so tricky to measure? A demonstration using familiar stationary products. *J Chem Educ*. 1999;76(9):1260–1264.
 35. Verity B, Bigger SW. The dependence of quinine fluorescence quenching on ionic strength. *Int J Chem Kinet*. 1996;28(12):919–923. doi:10.1002/(SICI)1097-4601(1996)28:12<919::AID-KIN9>3.0.CO;2-Q
 36. Olmsted J. Calorimetric determinations of absolute fluorescence quantum yields. *J Phys Chem*. 1979;83(20):2581–2584. doi:10.1021/j100483a006

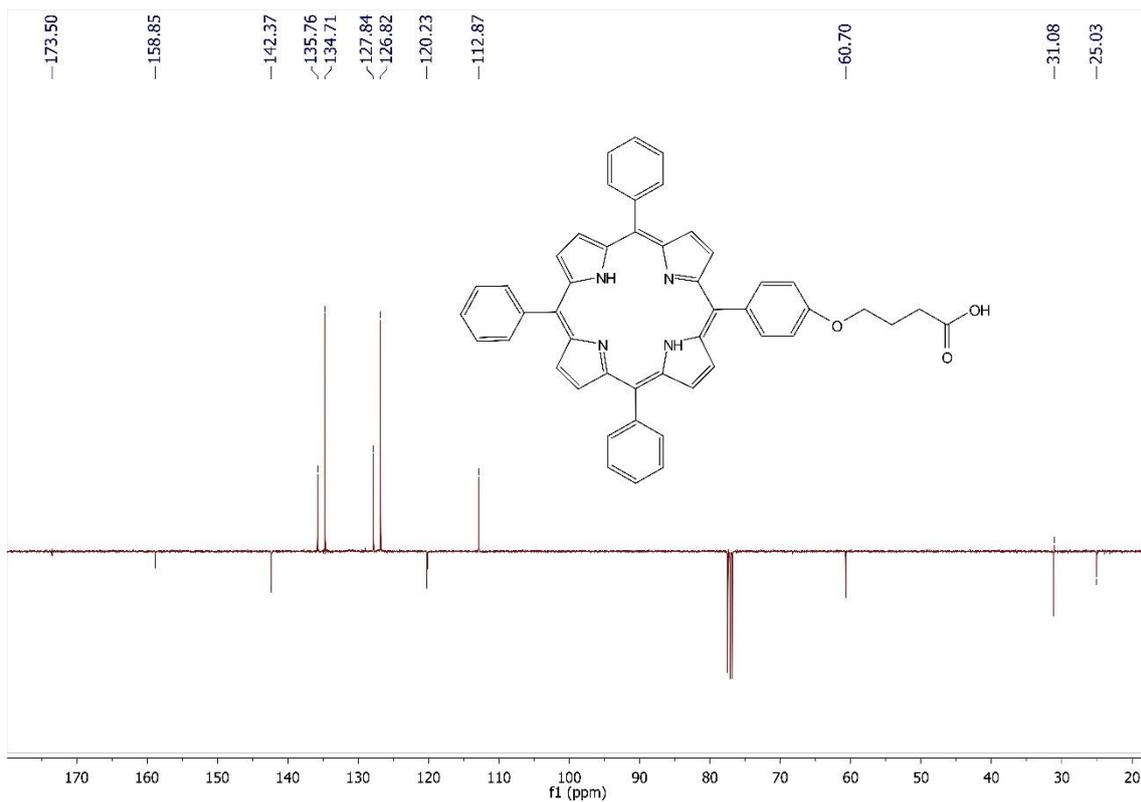
ANEXO



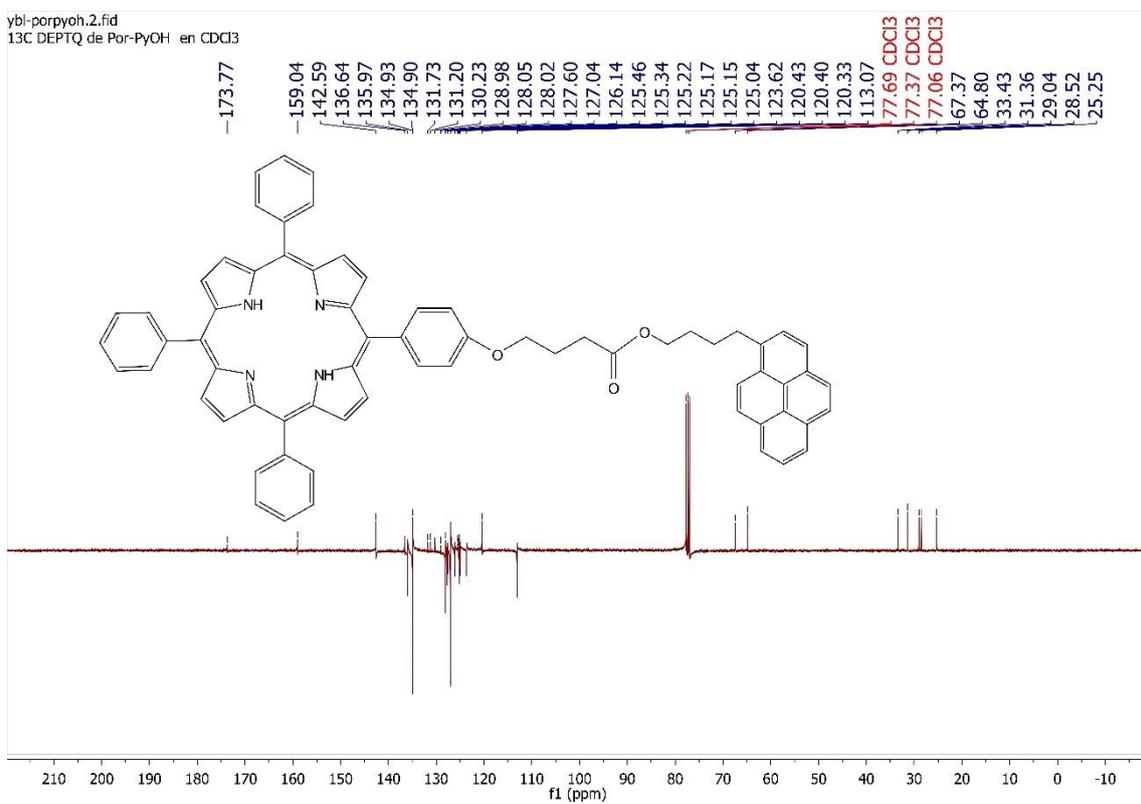
1 Espectro de resonancia magnética nuclear de carbono DEPTQ (*Etil 4- (4-formilfenoxi) butanoato*).



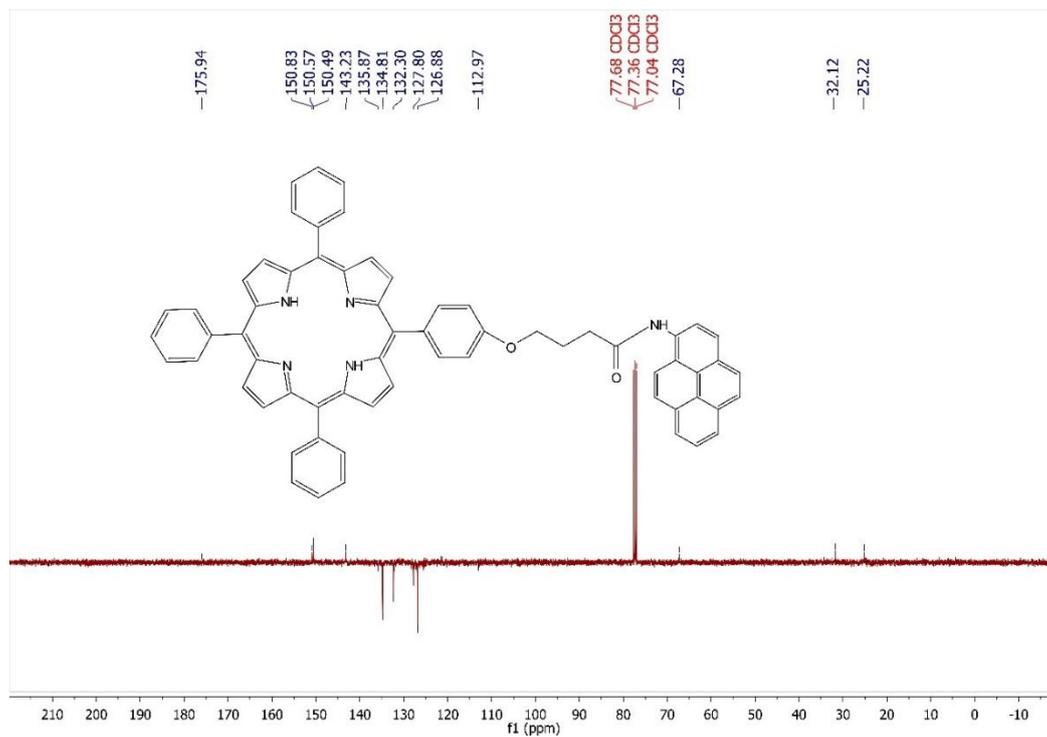
2 Espectro de resonancia magnética nuclear de carbono DEPTQ (Por-OEt).



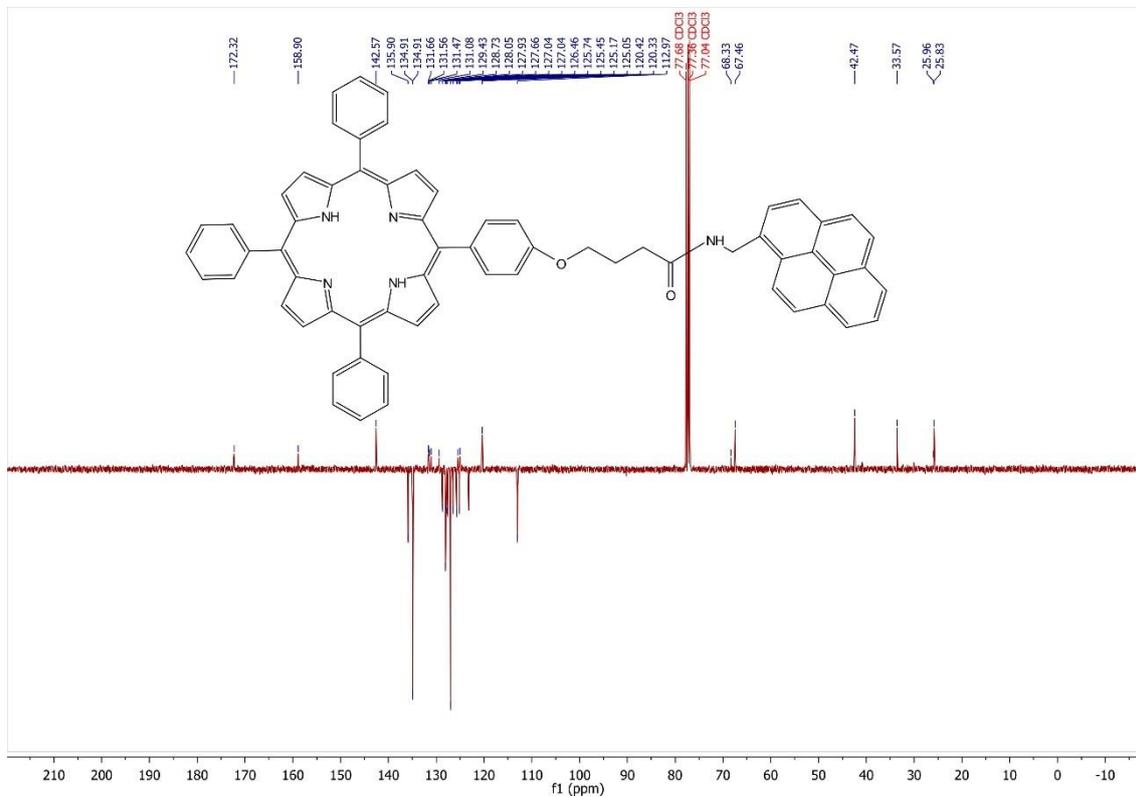
3 Espectro de resonancia magnética nuclear de carbono DEPTQ (Por-COOH).



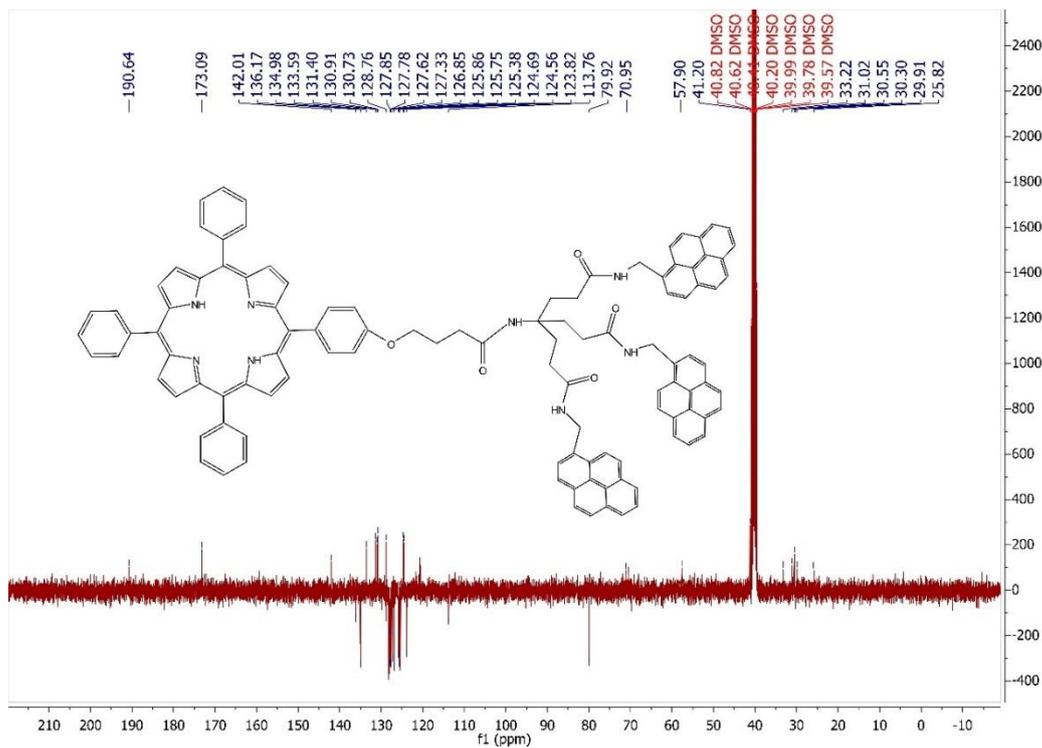
4 Espectro de resonancia magnética nuclear de carbono DEPTQ 4a (Por-PyOHG).



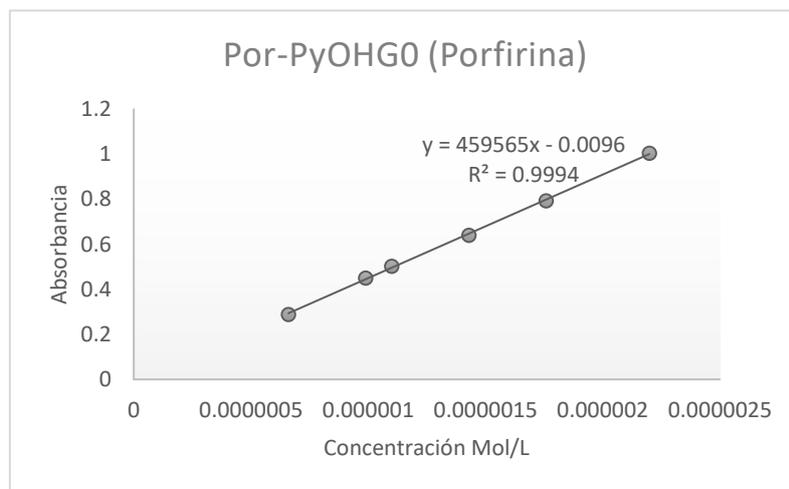
5 Espectro de resonancia magnética nuclear de carbono DEPTQ 4b (Por-PyNH₂G0).



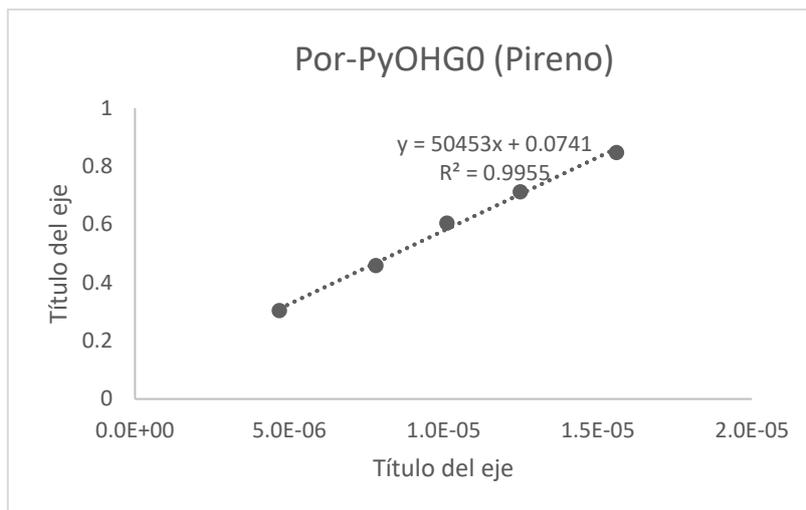
6 Espectro de resonancia magnética nuclear de carbono DEPTQ 4c (Por-PyMNH₂G0).



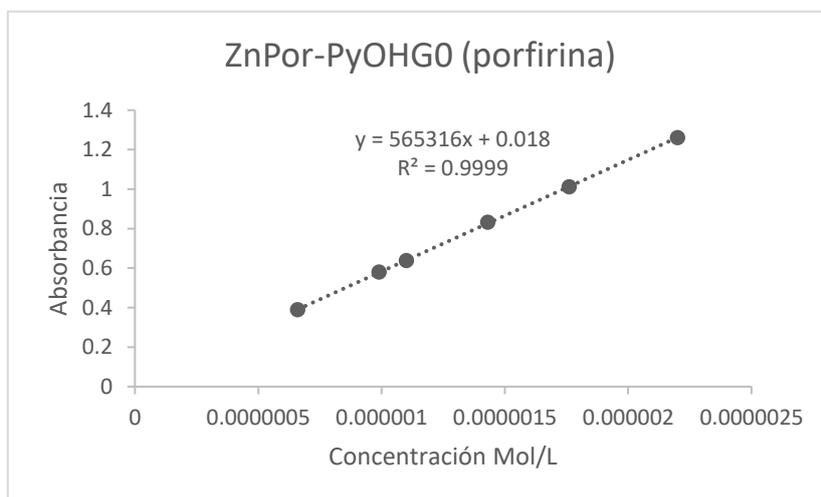
7 Espectro de resonancia magnética nuclear de carbono DEPTQ 9 (Por-PyMNH₂G1).



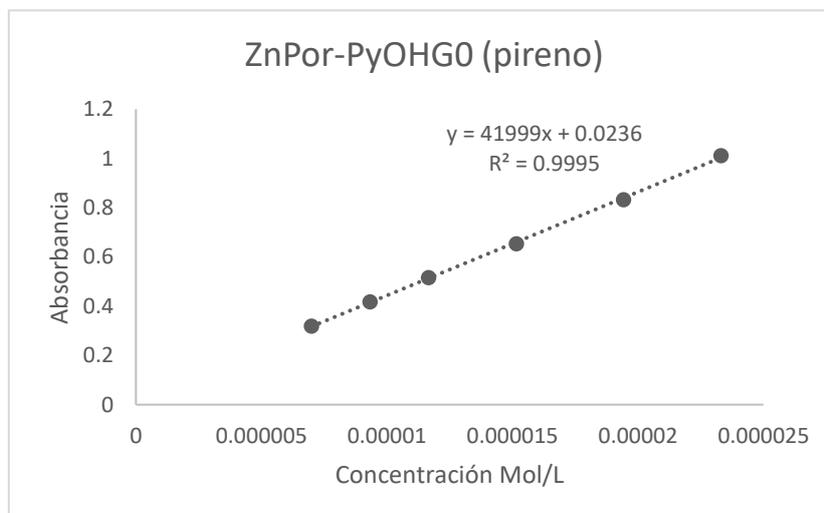
8 Curva de calibración del núcleo de porfirina Por-PyOHG0 ($\epsilon=459565 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



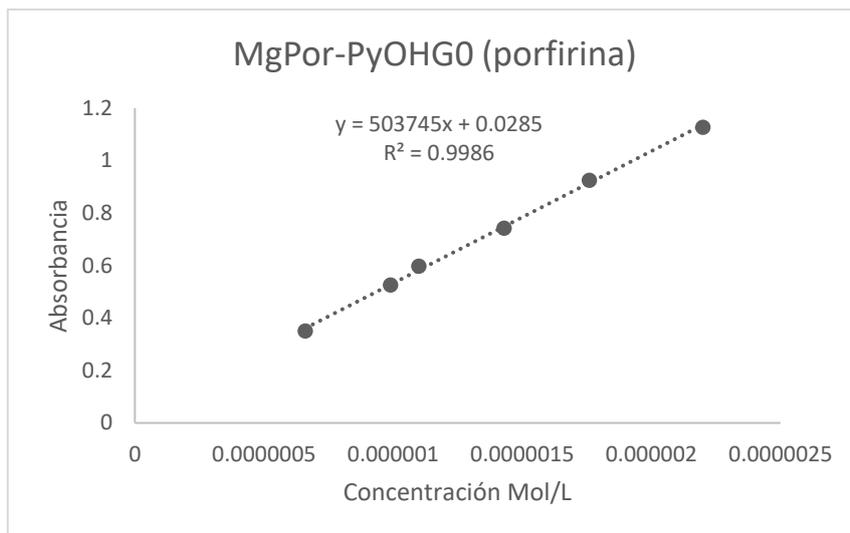
9 Curva de calibración del grupo pireno Por-PyOHG0 ($\epsilon=50453 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



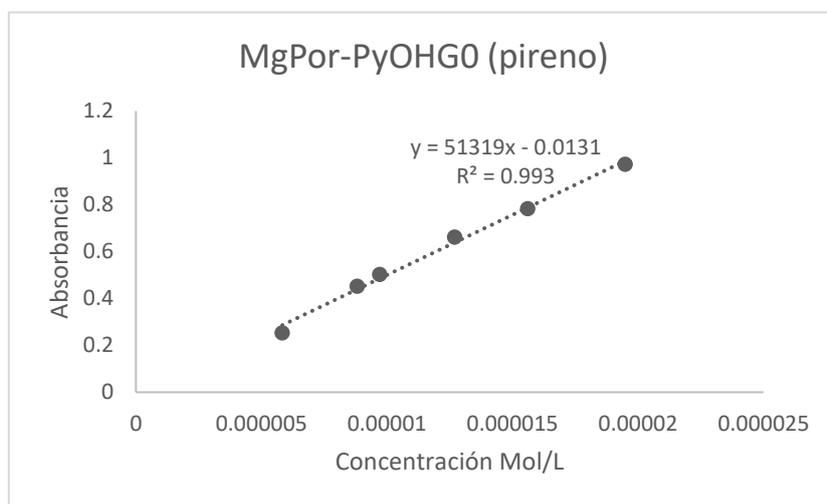
10 Curva de calibración del núcleo de porfirina ZnPor-PyOHG0 ($\epsilon=565316 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



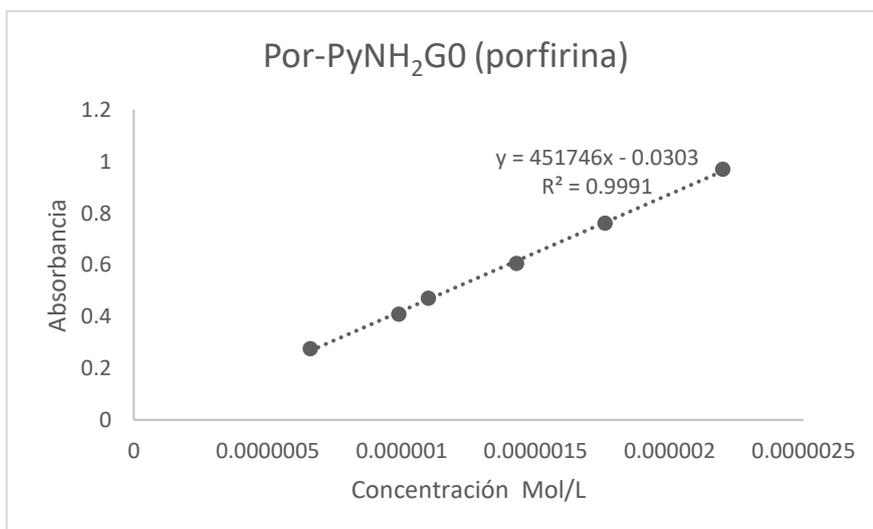
11 Curva de calibración del grupo pireno ZnPor-PyOHG0 ($\epsilon=41999 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



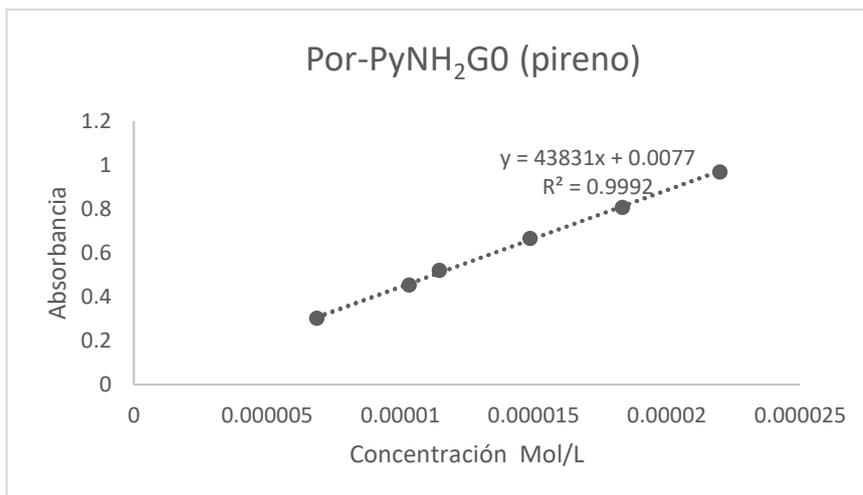
12 Curva de calibración del núcleo de porfirina MgPor-PyOHG0 ($\epsilon=503745 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



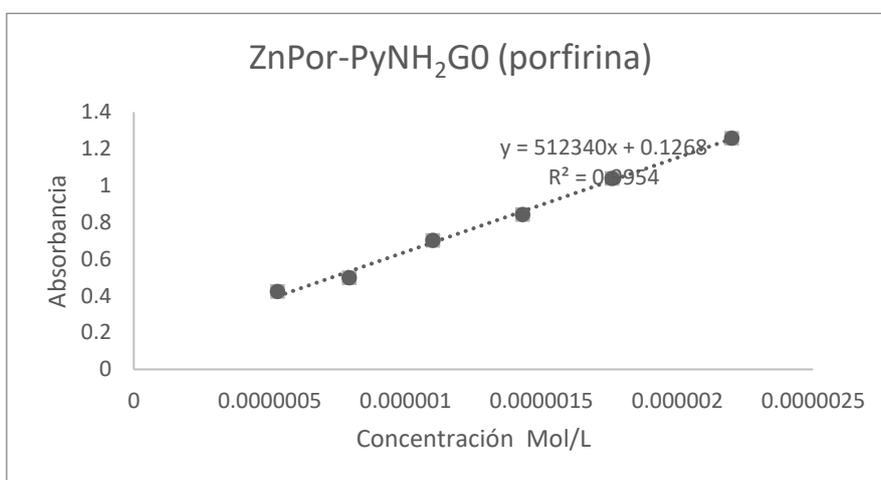
13 Curva de calibración del grupo pireno MgPor-PyOHG0 ($\epsilon=51319 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



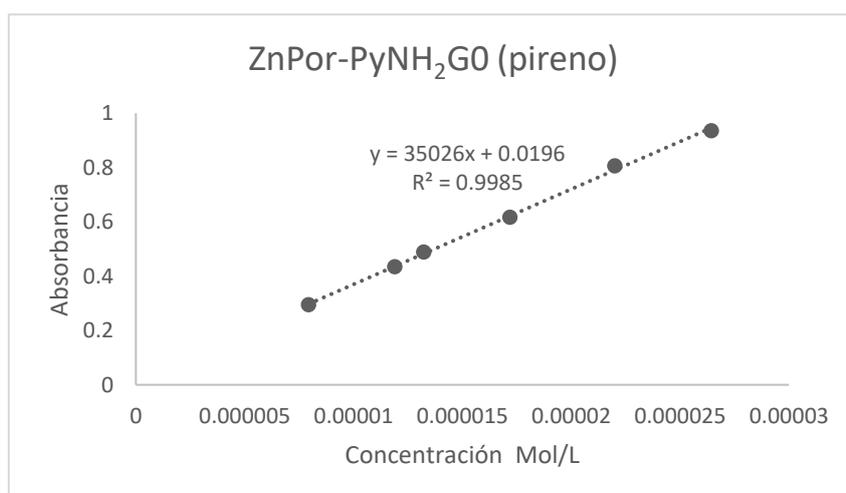
14 Curva de calibración del núcleo de porfirina Por-PyNH₂G0 ($\epsilon=451746 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



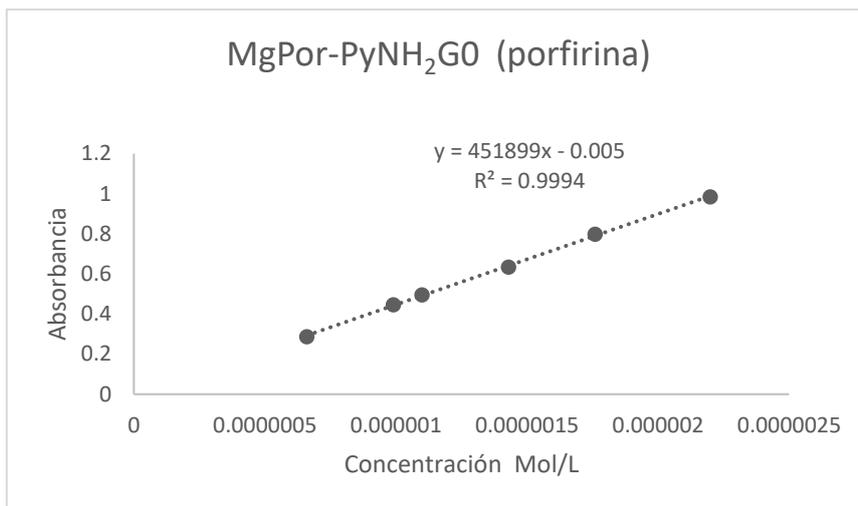
15 Curva de calibración del grupo pireno Por-PyNH₂G0 ($\epsilon=43831 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



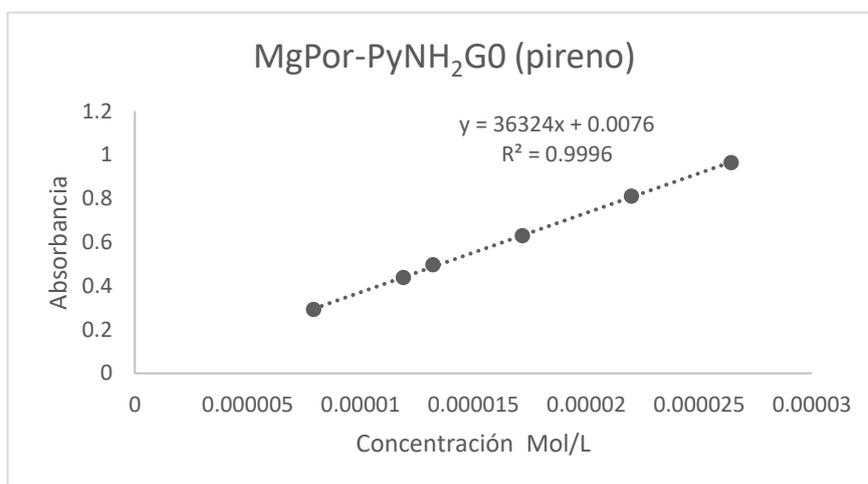
16 Curva de calibración del núcleo de porfirina ZnPor-PyNH₂G0 ($\epsilon=512340 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



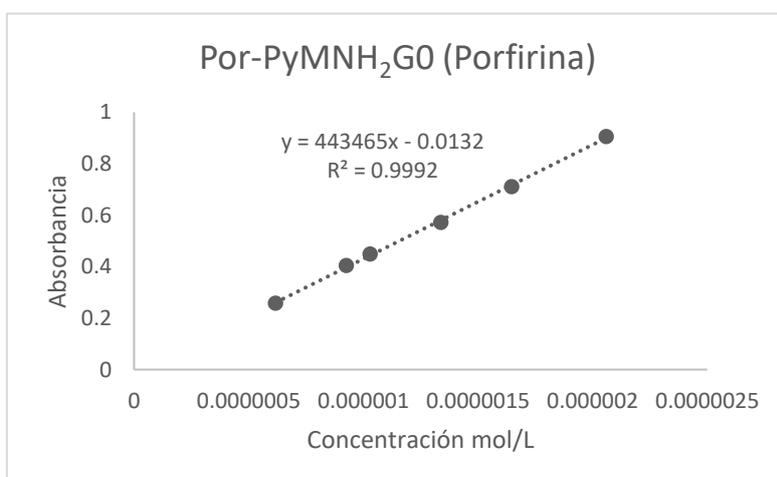
17 Curva de calibración del grupo pireno ZnPor-PyNH₂G0 ($\epsilon=35026 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



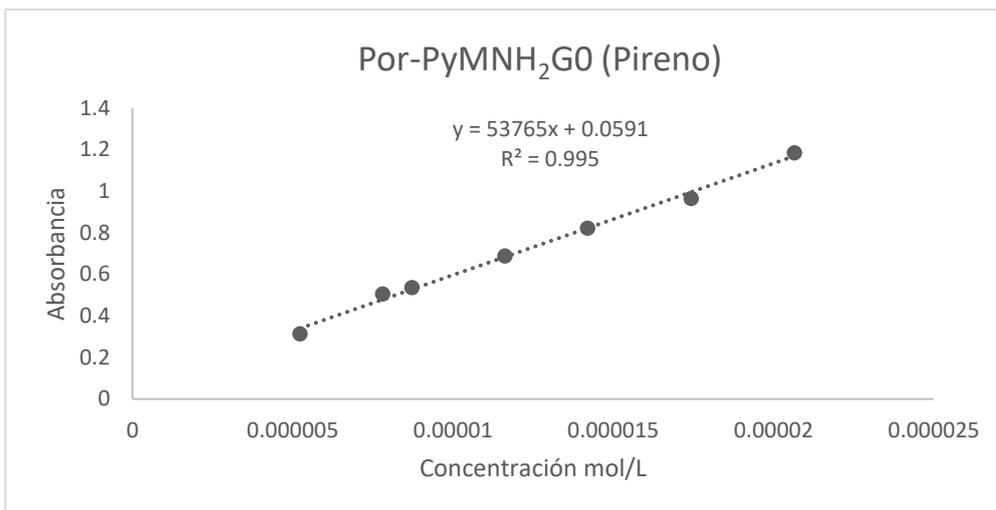
18 Curva de calibración del núcleo de porfirina MgPor-PyNH₂GO ($\epsilon=451899 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



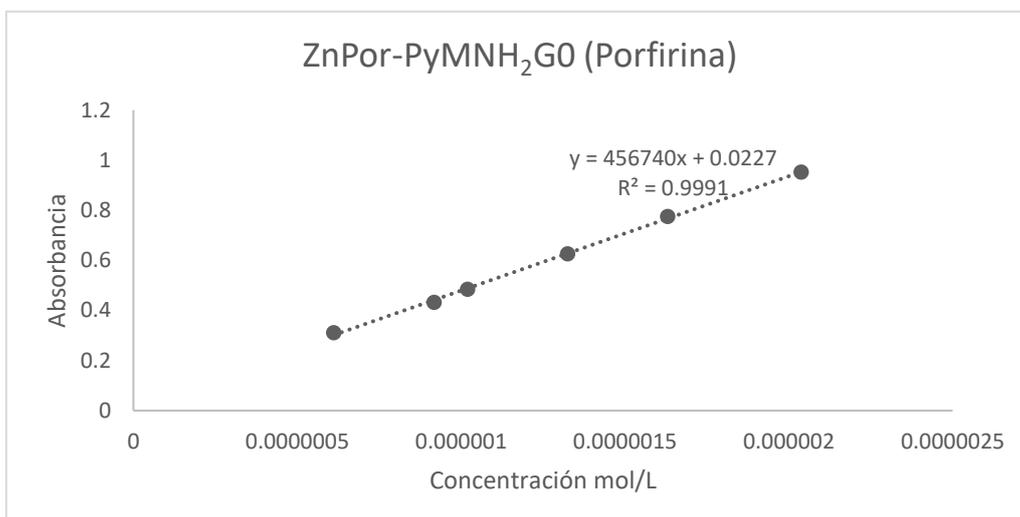
19 Curva de calibración del grupo pireno MgPor-PyNH₂GO ($\epsilon=36324 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



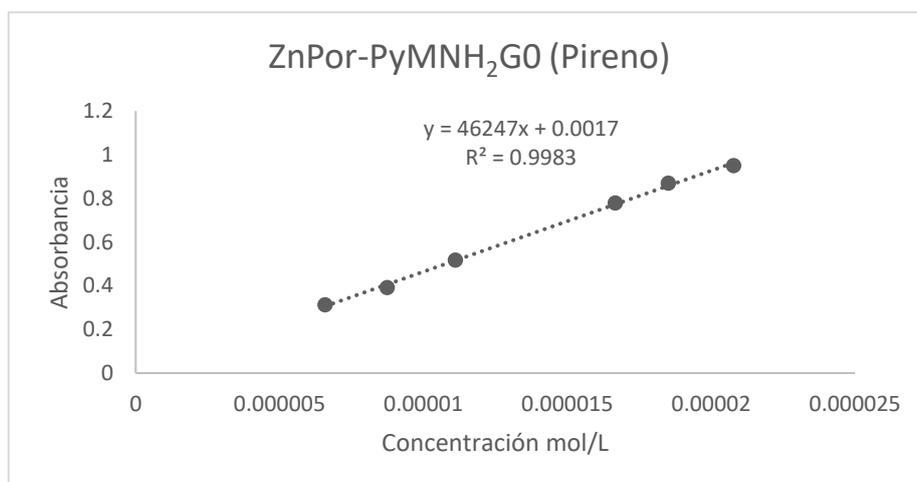
20 Curva de calibración del núcleo de porfirina Por-PyMNH₂GO ($\epsilon=443465 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



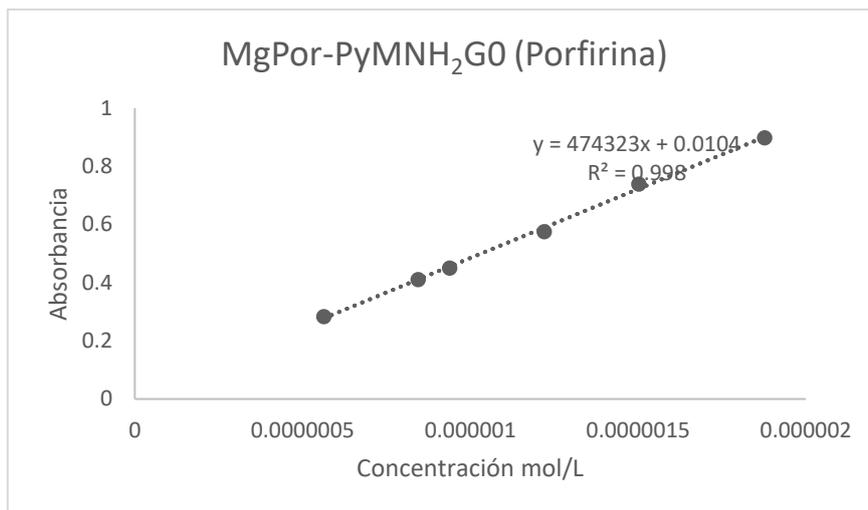
21 Curva de calibración del grupo pireno Por-PyMNH₂G0 ($\epsilon=53765 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



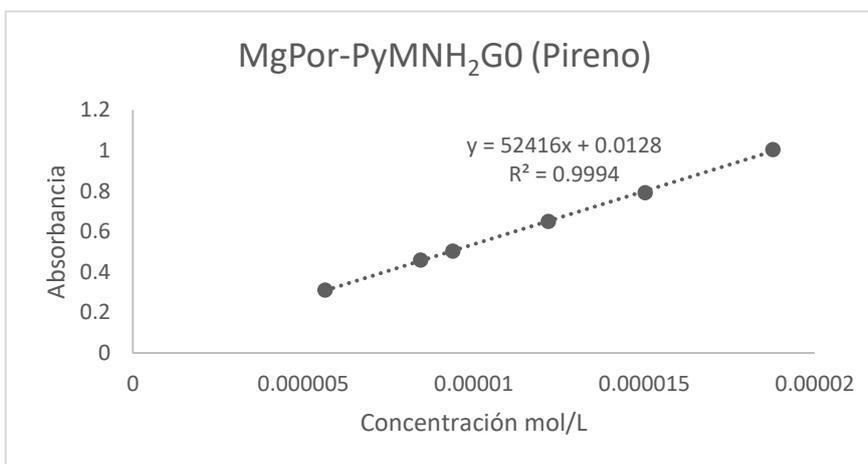
22 Curva de calibración del núcleo de porfirina ZnPor-PyMNH₂G0 ($\epsilon=456740 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



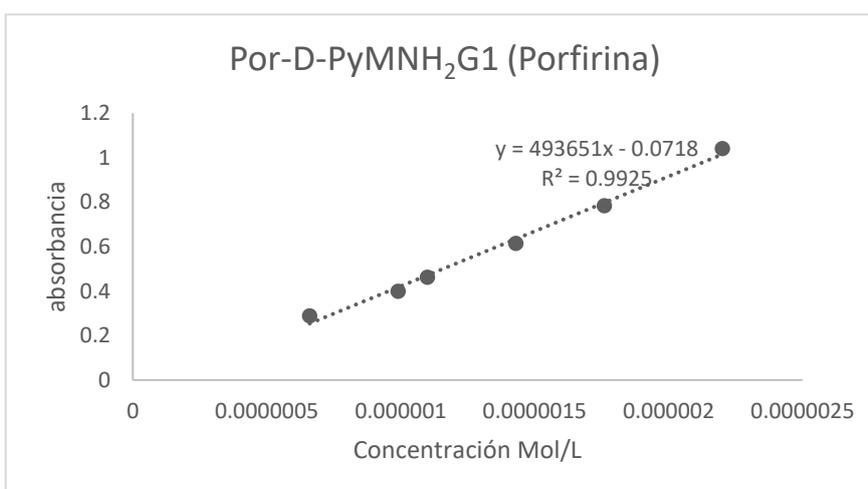
23 Curva de calibración del grupo pireno ($\epsilon=46247 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



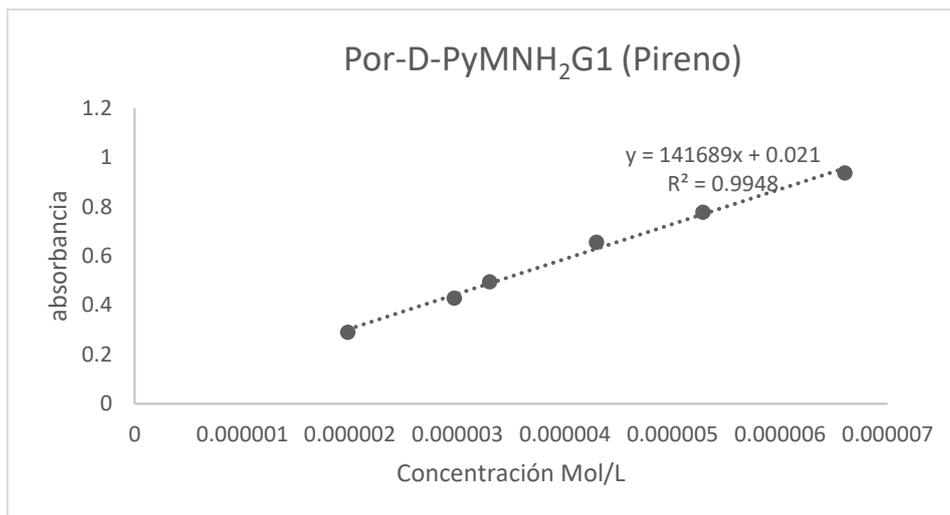
24 Curva de calibración del núcleo de porfirina MgPor-PyMNH₂G0 ($\epsilon=474323 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



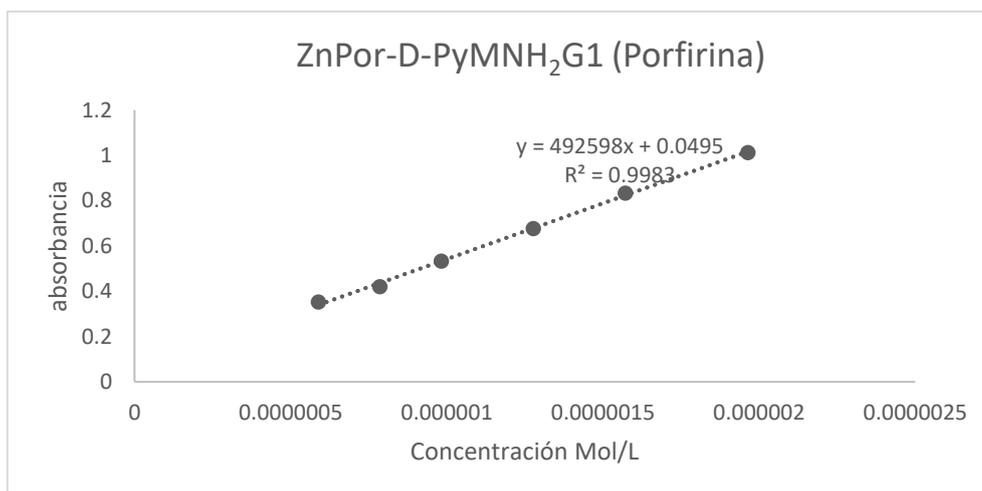
25 Curva de calibración del grupo pireno MgPor-PyMNH₂G0 ($\epsilon=52416 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



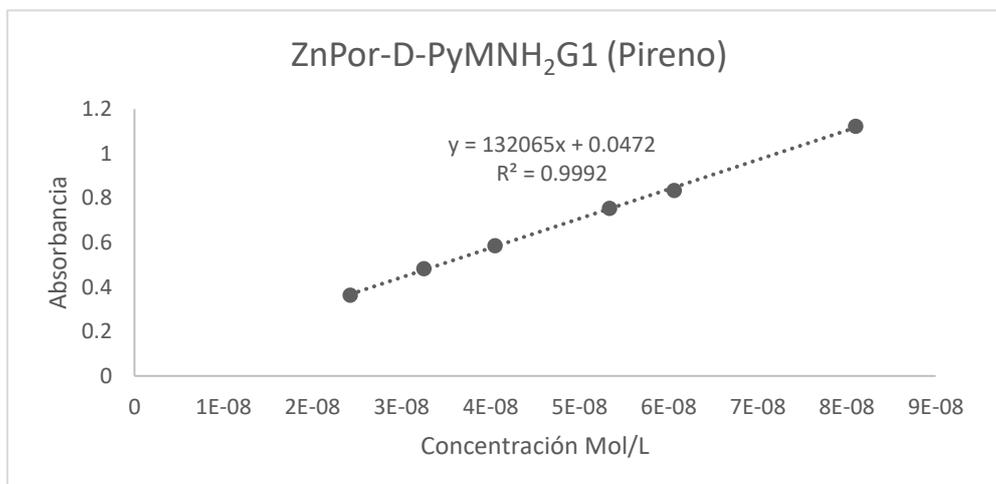
26 Curva de calibración del núcleo de porfirina Por-PyMNH₂G1 ($\epsilon=493651 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



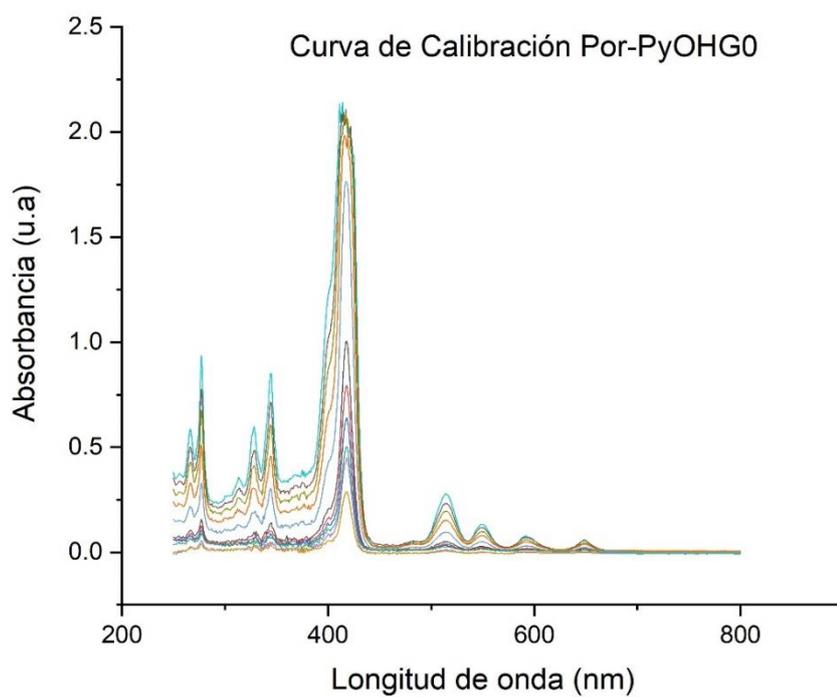
27 Curva de calibración del grupo pireno Por-PyNH₂G1 ($\epsilon=141689 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



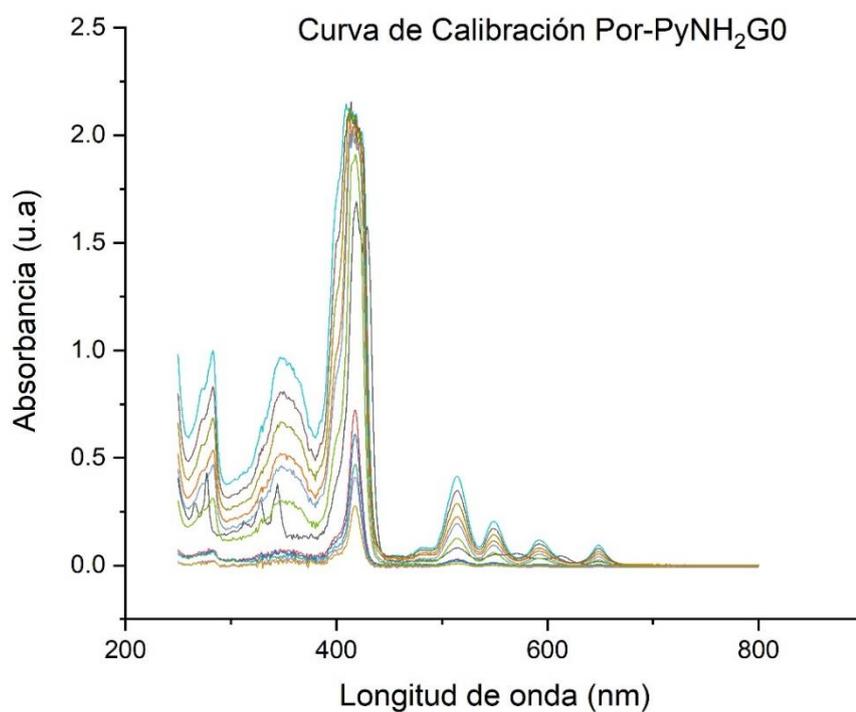
28 Curva de calibración del núcleo de porfirina ZnPor-PyMNH₂G0 ($\epsilon=492598 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



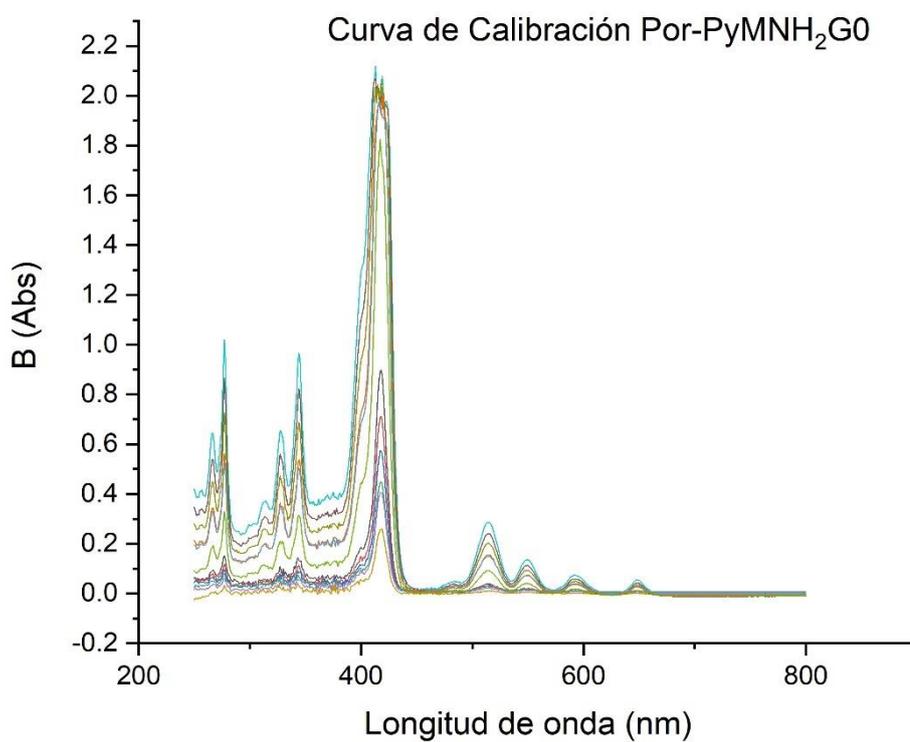
29 Curva de calibración del grupo pireno ZnPor-PyNH₂G1 ($\epsilon=132065 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



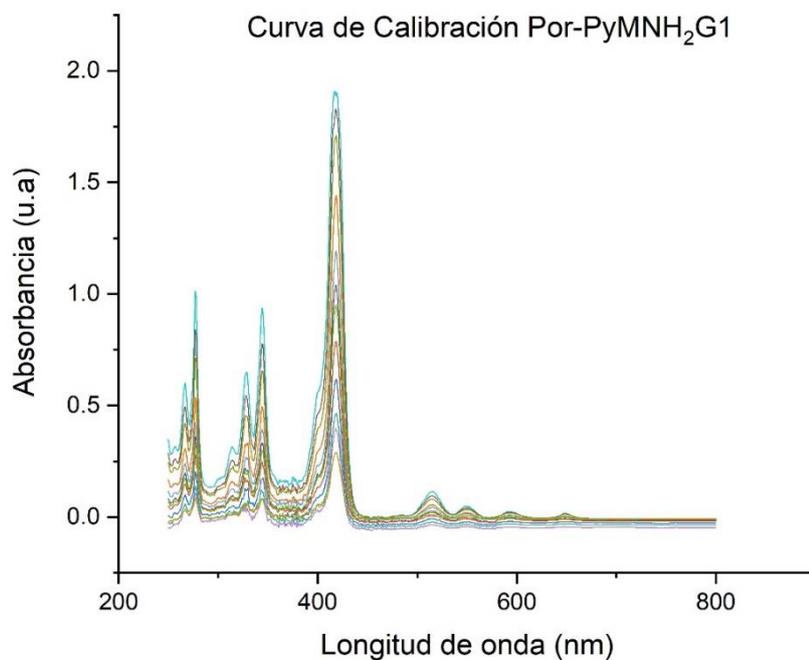
30 Espectros UV-Visible de absorción de 4a, (Por-PyOHG0) para la curva de calibración en THF.



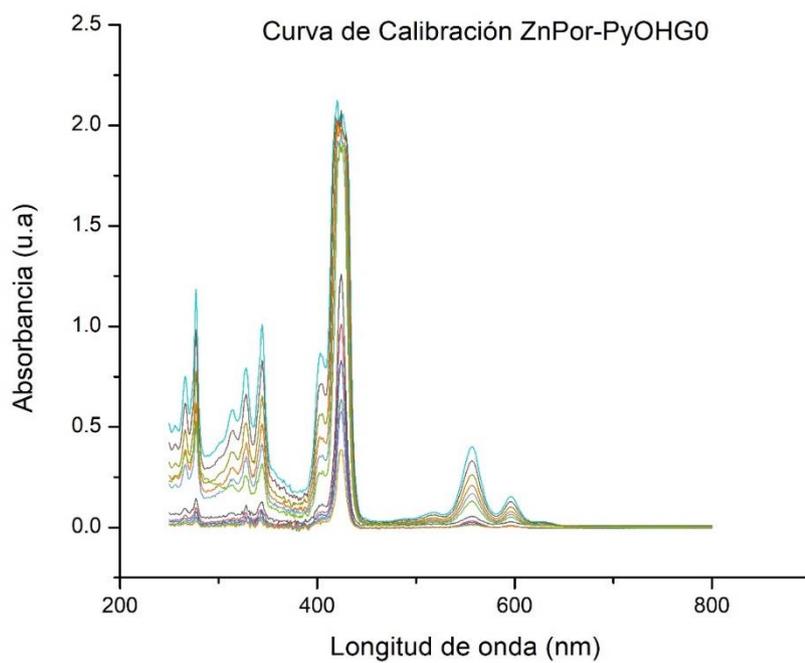
31 Espectros UV-Visible de absorción de 4b, (Por-PyNH₂G0) para la curva de calibración en THF.



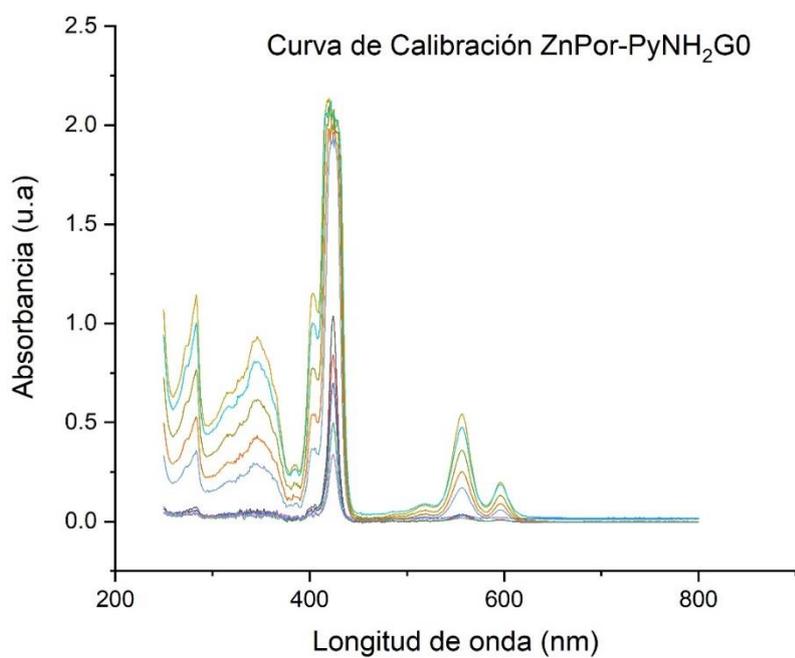
32 Espectros UV-Visible de absorción de 4c, (Por-PyMNH₂G0) para la curva de calibración en THF.



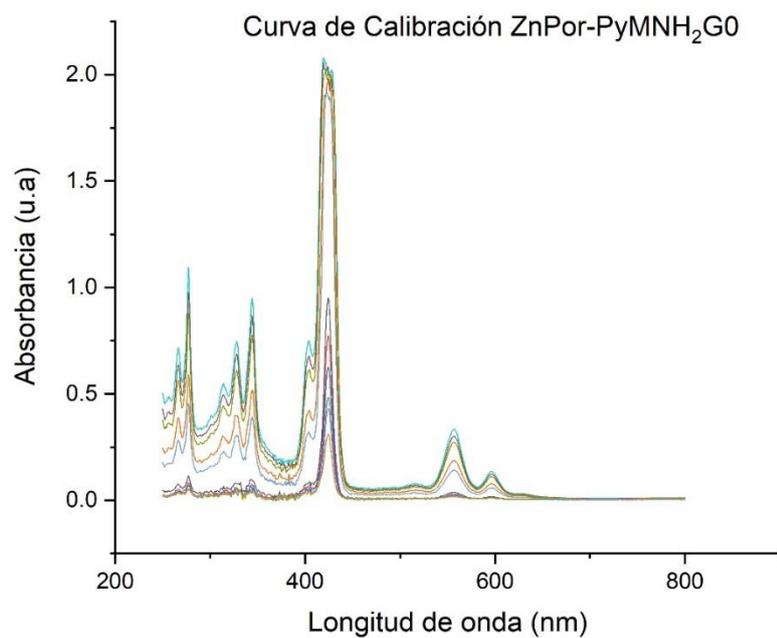
33 Espectros UV-Visible de absorción de 4c, (Por-PyMNH₂G1) para la curva de calibración en THF.



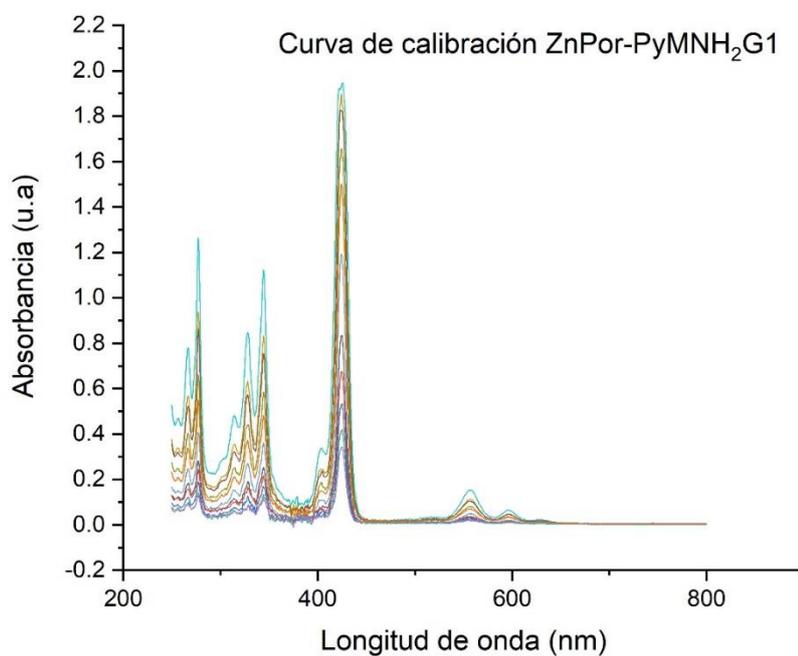
34 Espectros UV-Visible de absorción de 5a, (ZnPor-PyOHG0) para la curva de calibración en THF.



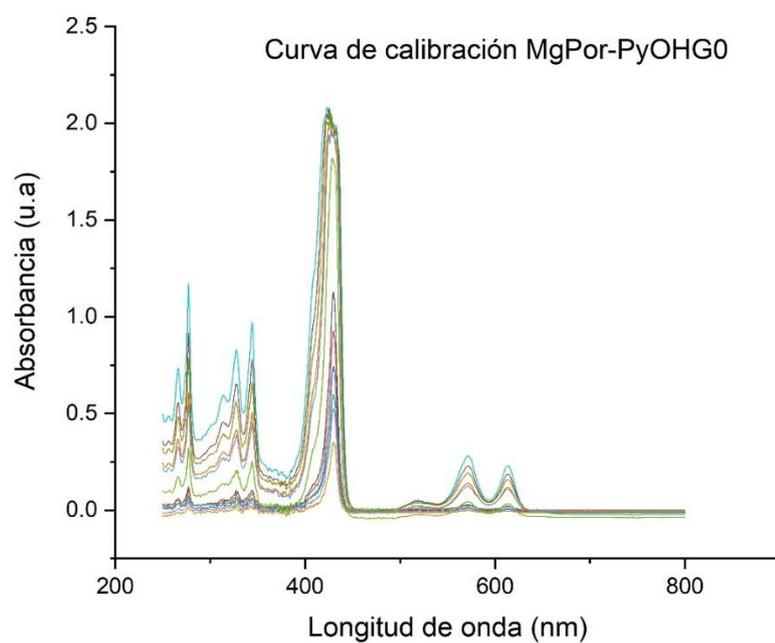
35 Espectros UV-Visible de absorción de 5b, (ZnPor-PyNH₂G0) para la curva de calibración en THF.



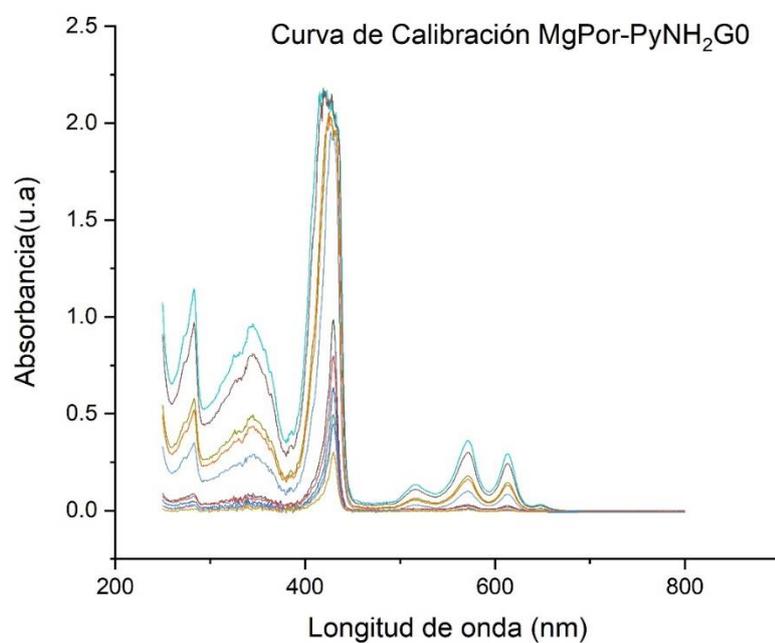
36 Espectros UV-Visible de absorción de 4c, (ZnPor-PyMNH₂G0) para la curva de calibración en THF.



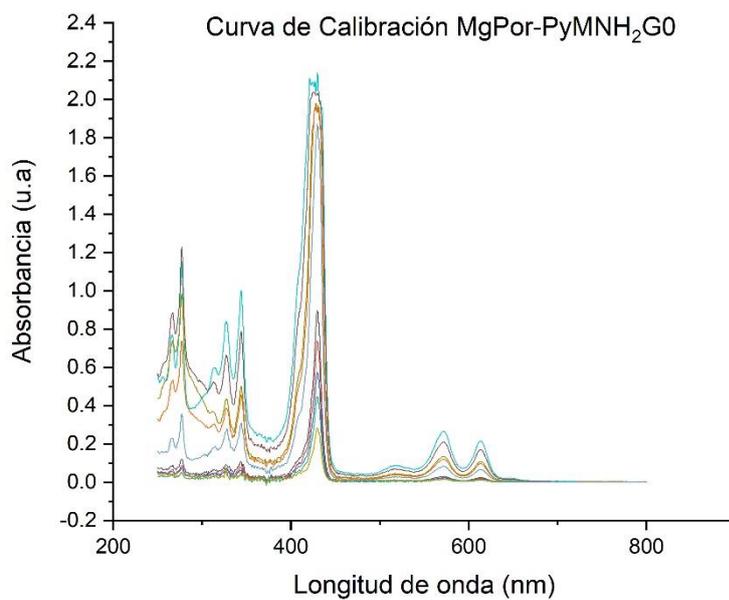
37 Espectros UV-Visible de absorción de 10, (ZnPor-PyMNH₂G1) para la curva de calibración en THF.



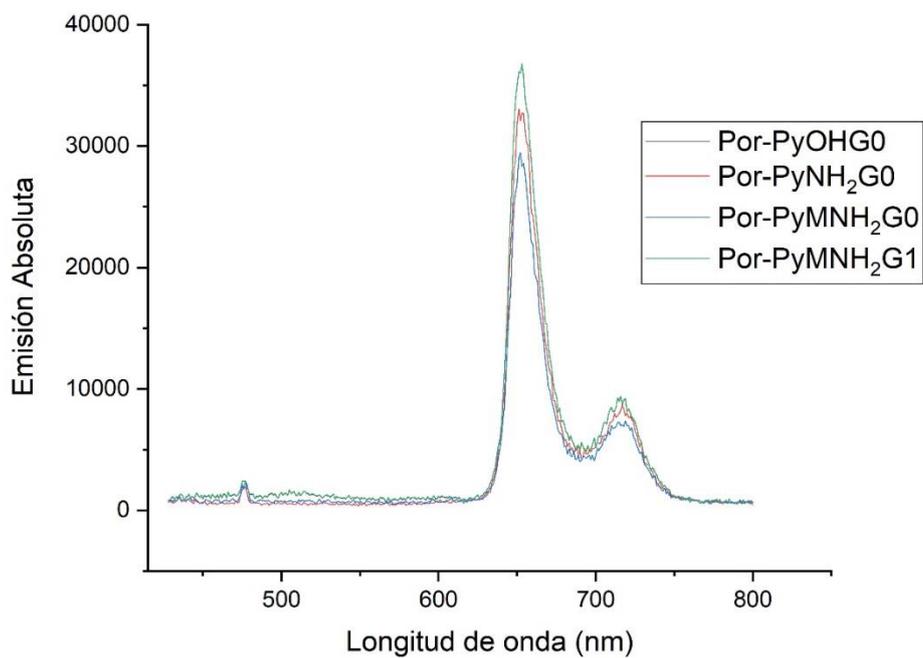
38 Espectros UV-Visible de absorción de 6a, (MgPor-PyOHG0) para la curva de calibración en THF.



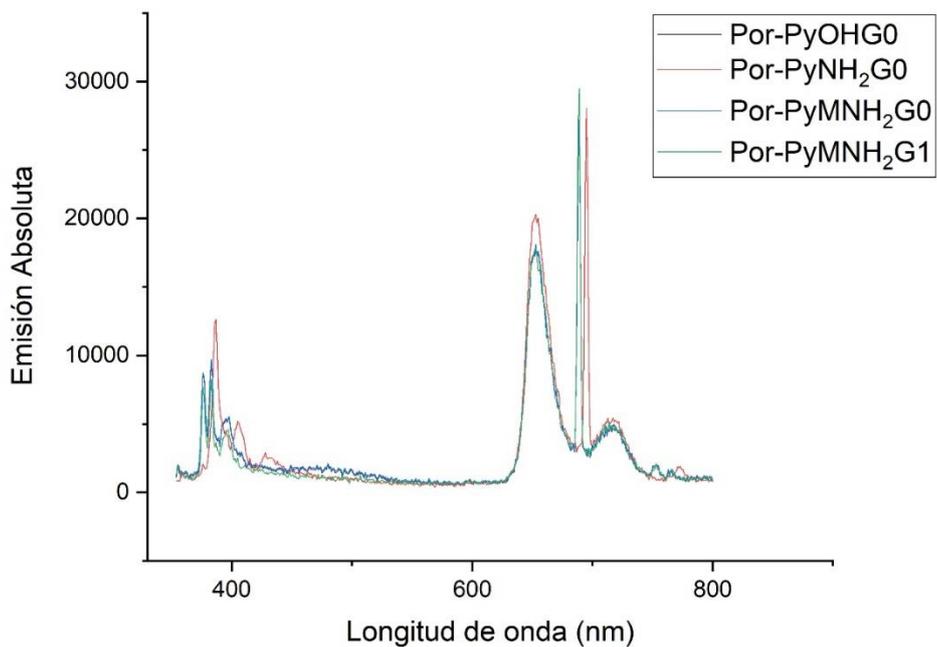
39 Espectros UV-Visible de absorción de 5b, (MgPor-PyNH₂G0) para la curva de calibración. en THF



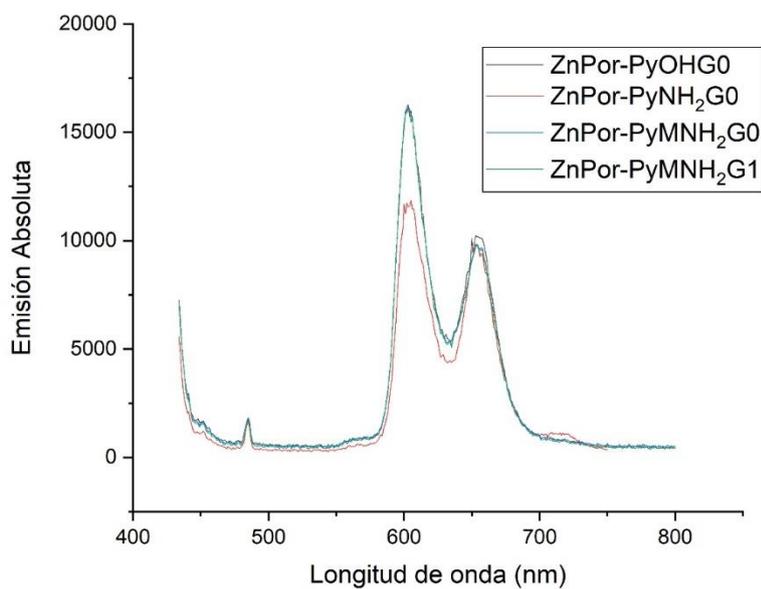
40 Espectros UV-Visible de absorción de 6c, (MgPor-PyMNH₂G0) para la curva de calibración en THF.



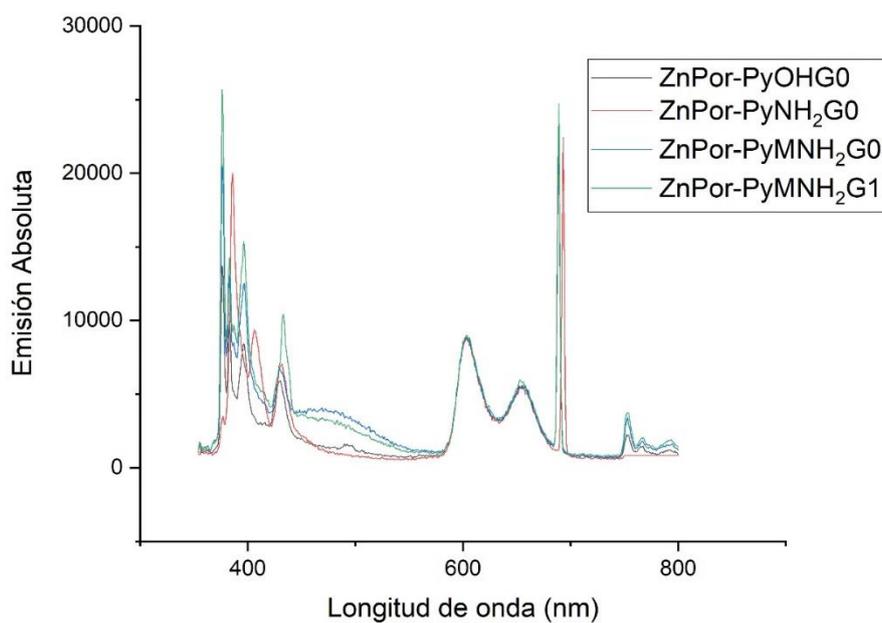
41 Espectro de emisión de porfirina base libre de generación cero y primera generación excitados a la longitud de onda máxima de la banda de Soret en THF.



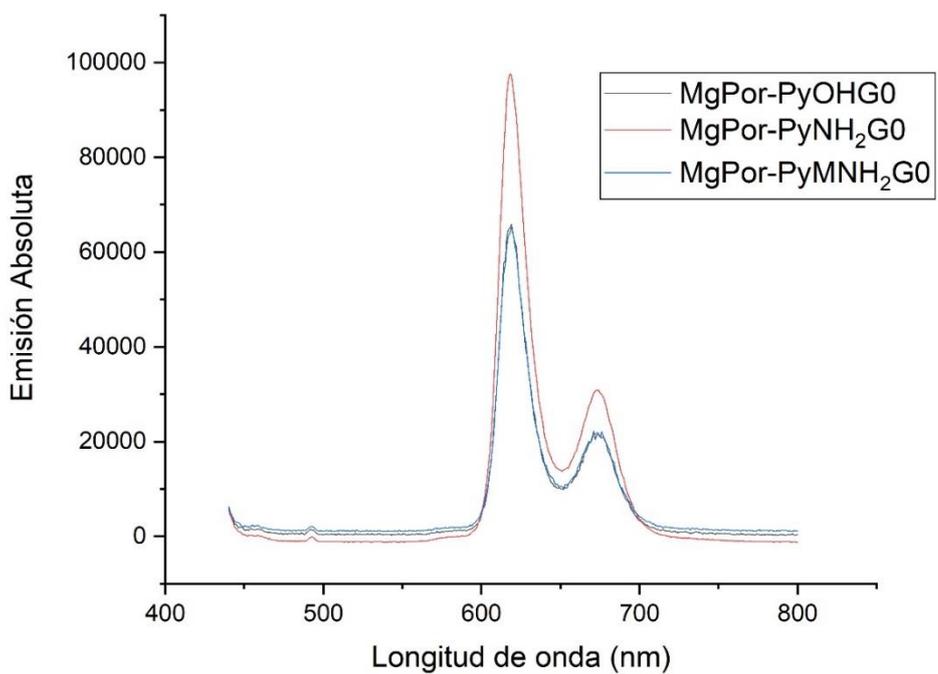
42 Espectro de emisión de porfirina base libre de generación cero y primera generación excitados a la longitud de onda máxima del pireno en THF.



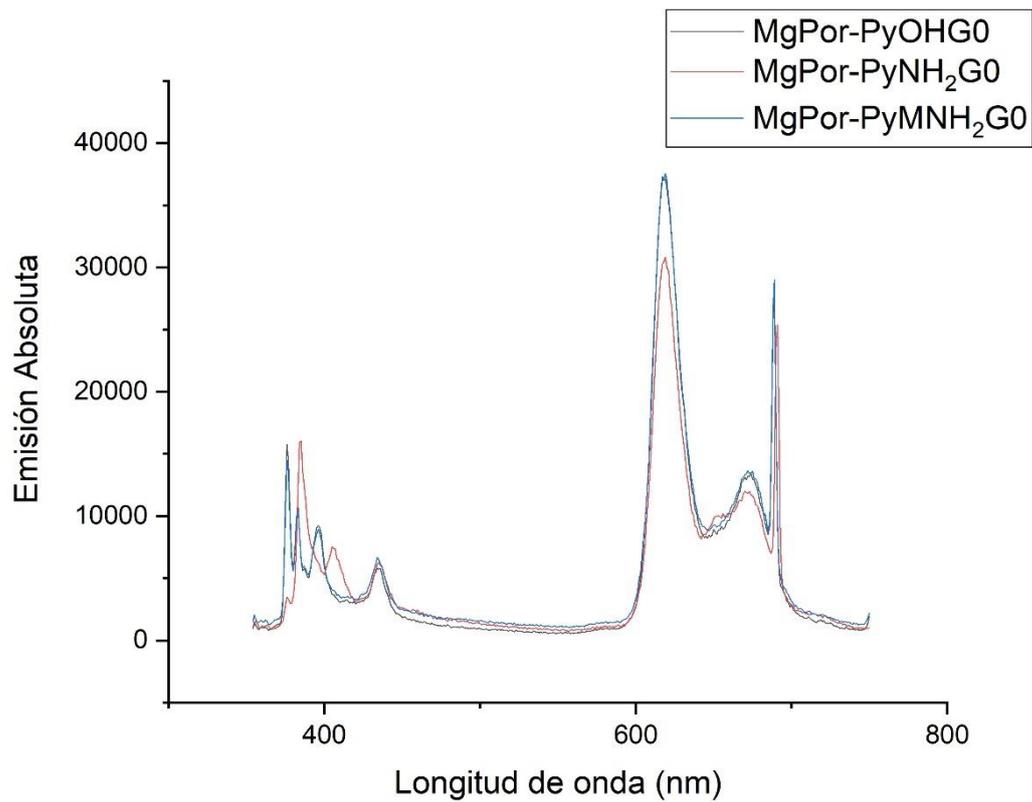
43 Espectro de emisión de porfirina coordinada con zinc de generación cero y primera generación excitados a la longitud de onda máxima de la banda de Soret en THF.



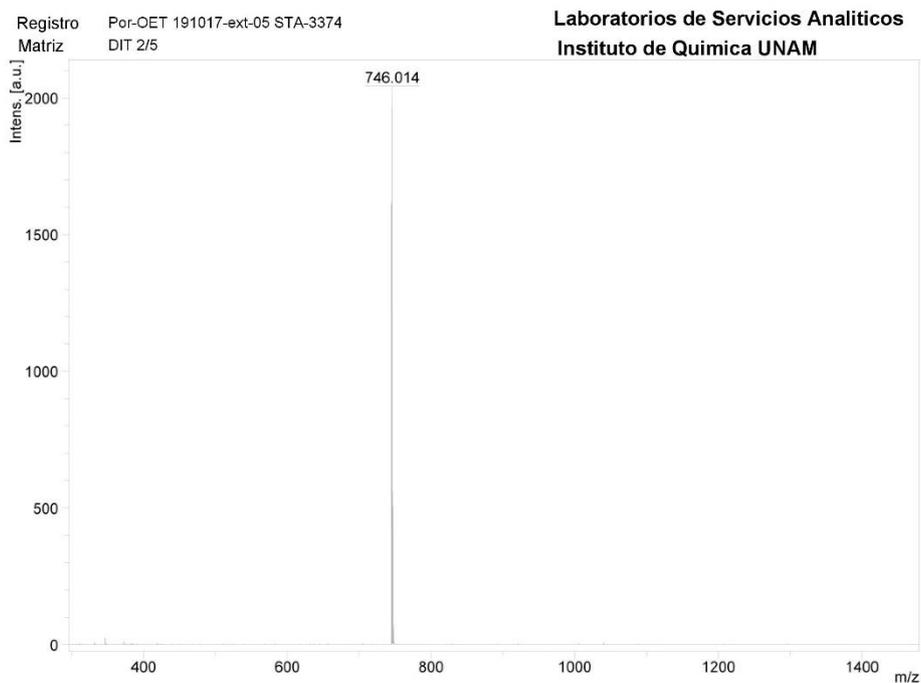
44 Espectro de emisión de porfirina coordinada con zinc de generación cero y primera generación excitados a la longitud de onda máxima del pireno en THF.



45 Espectro de emisión de porfirina coordinada con magnesio de generación cero excitados a la longitud de onda máxima de la banda de Soret en THF.

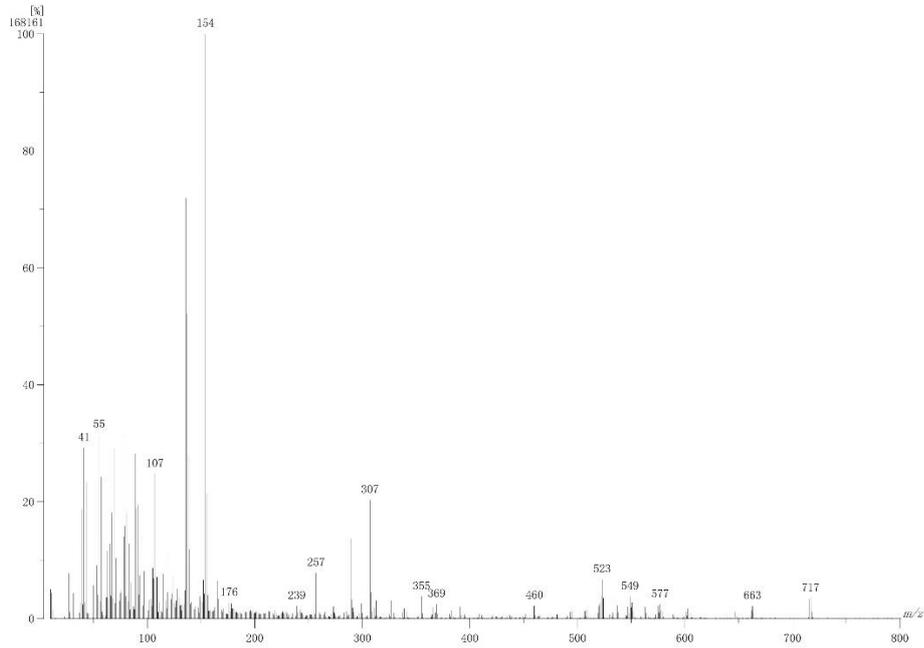


46 Espectro de emisión de porfirina coordinada con magnesio de generación cero excitados a la longitud de onda máxima del pireno en THF.



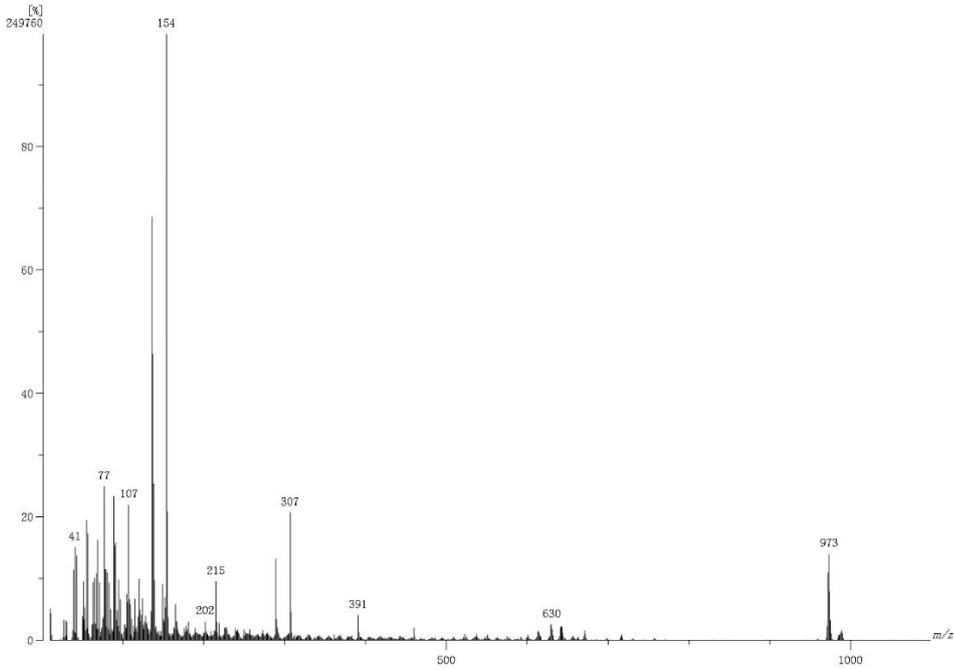
47 Espectroscopia de masas de Por-OEt (m/z : 746.014 g/mol)

[Mass Spectrum]
 Data : Dr-Ernesto-Rivera045 Date : 30-Jan-2019 13:18
 Instrument : MSStation
 Sample : 05 STA-3017 Por-COOH
 Note : -Luis Velasco
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 4.71 min Scan# : (35.46) Temp : 3276.7 deg.C
 BP : m/z 154 Int. : 16.04 (168161)
 Output m/z range : 10 to 801 Cut Level : 0.00 %



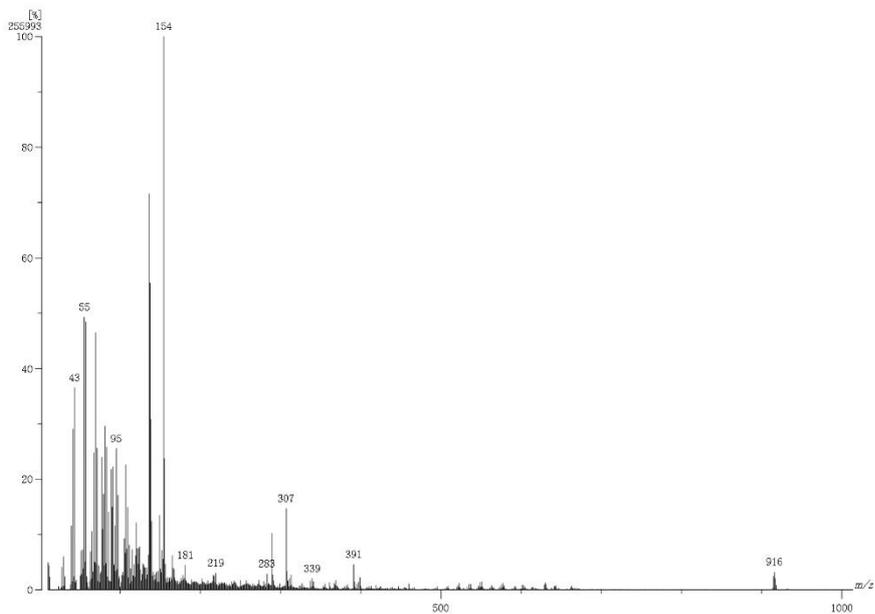
48 Espectroscopia de masas de Por-COOH (m/z: 717 g/mol)

[Mass Spectrum]
 Data : Dr-Ernesto-Rivera093 Date : 02-Aug-2019 11:35
 Instrument : MSStation
 Sample : 117 STA-3235-Por-PyOH
 Note : -Luis Velasco
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 0.28 min Scan# : (3.22) Temp : 3276.7 deg.C
 BP : m/z 154 Int. : 24.26 (294416)
 Output m/z range : 10 to 1099 Cut Level : 0.00 %

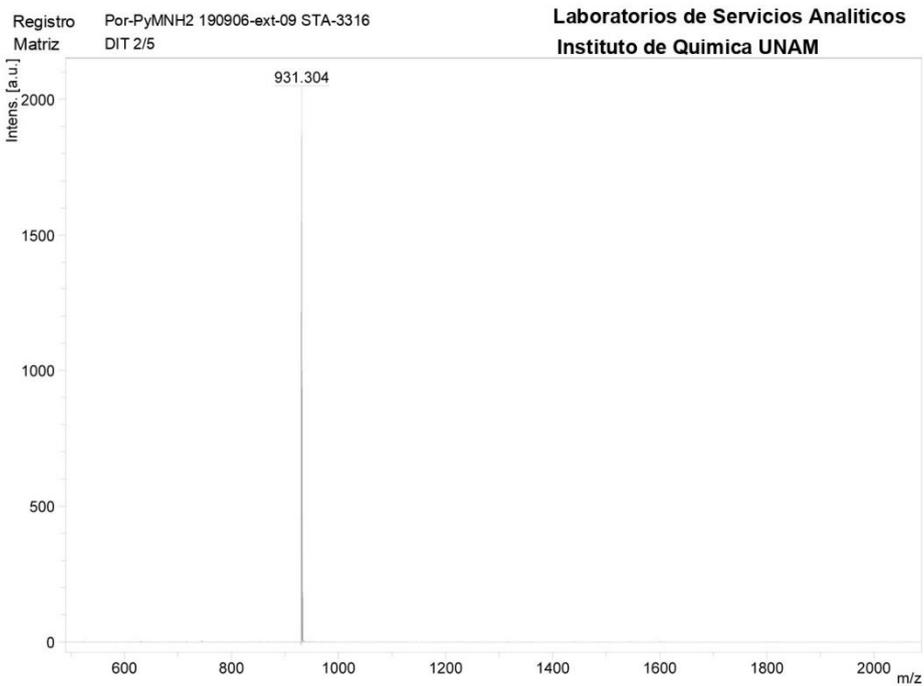


49 Espectroscopia de masas de Por-PyOHG0 (m/z: 973 g/mol)

[Mass Spectrum]
 Data: D-Ernesto-Rivera092 Date: 02-Aug-2019 11:29
 Instrument: MStation
 Sample: 116-STA-3234-Por-PyNH2
 Note: -Luis-Velasco
 Inlet: Direct Ion Mode: FAB+
 ScanType: Normal Ion [MF-Linear]
 RT: 0.42 min Scan#: (1.19) Temp: 3278.7 deg.C
 SP: m/z 154 Int: 24.41 (253993)
 Output m/z range: 10 to 1014 Cut Level: 0.00%



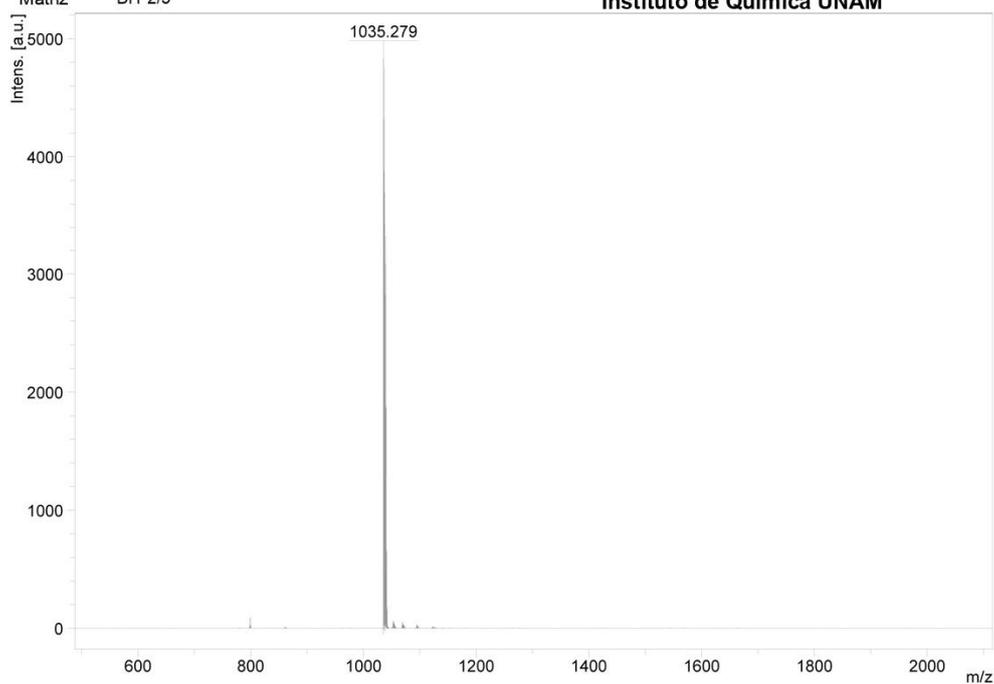
50 Espectroscopia de masas de Por-PyNH₂G0 (m/z: 916 g/mol)



51 Espectroscopia de masas de Por-PyMNH₂G0 (m/z: 931.304 g/mol)

Registro ZnPor-PyOH 190828-ext-01 STA-3280
Matriz DIT 2/5

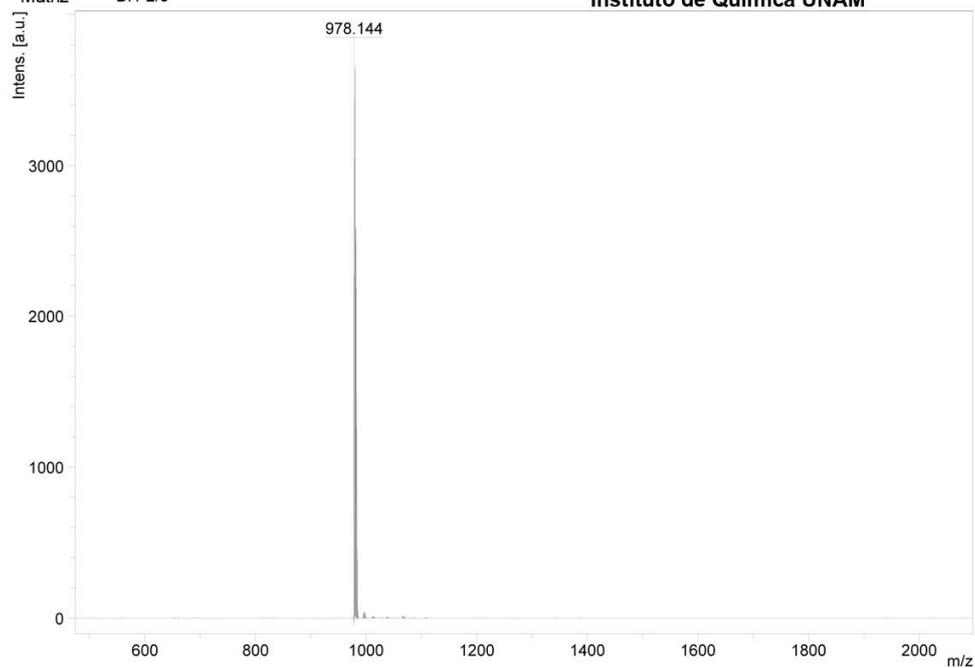
Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM



52 Espectroscopia de masas de ZnPor-PyOHG0 (m/z: 1035.279 g/mol)

Registro ZnPor-PyNH2 190828-ext-02 STA-3281
Matriz DIT 2/5

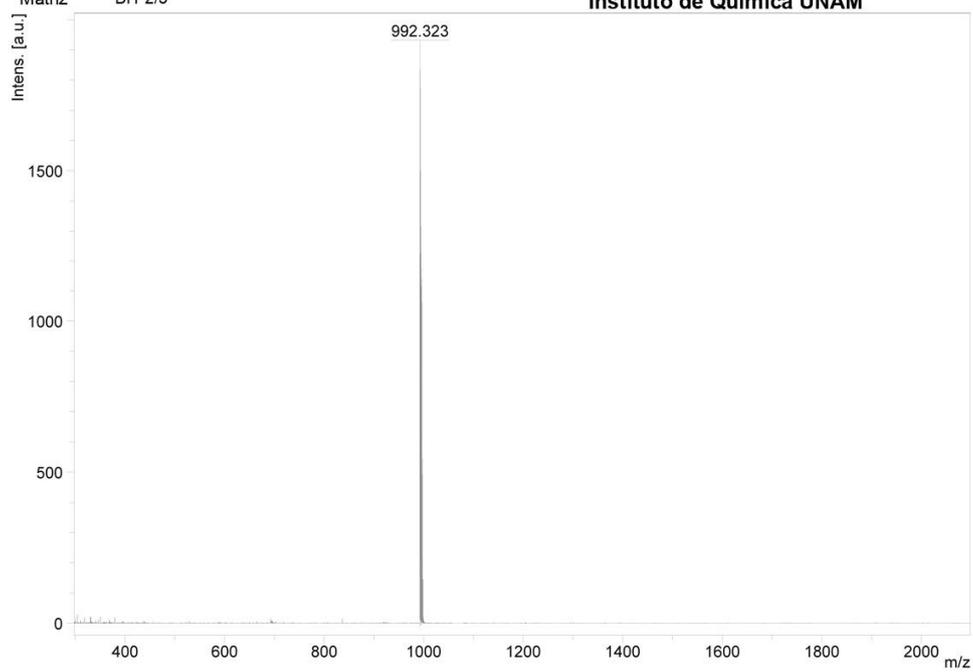
Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM



53 Espectroscopia de masas de ZnPor-PyNH₂G0 (m/z: 978.144 g/mol)

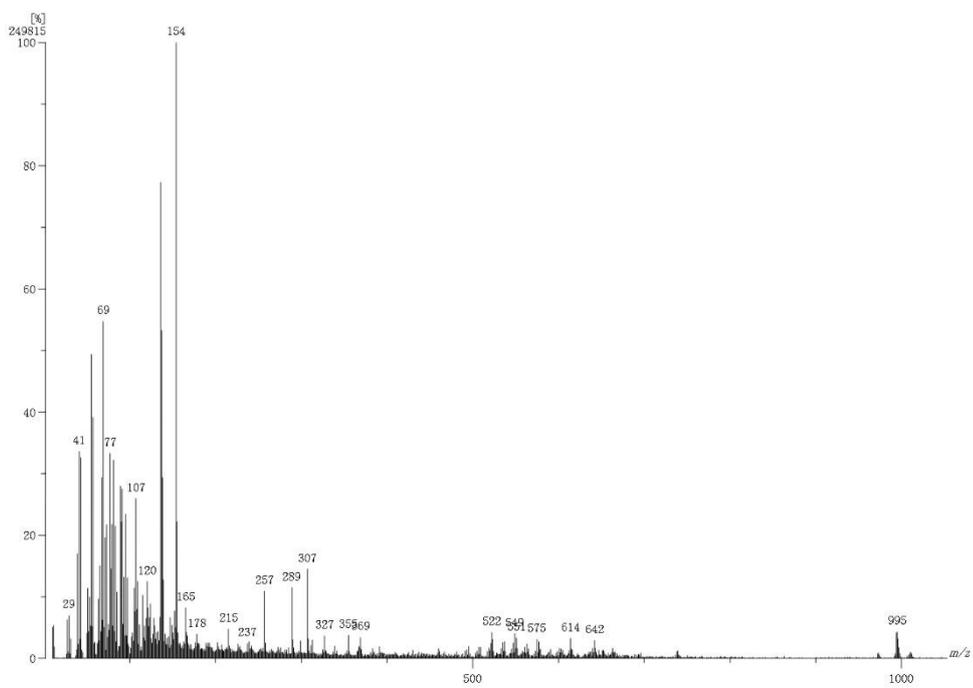
Registro ZnPor-PyMNH2 191017-ext-01 STA-3370
Matriz DIT 2/5

Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM



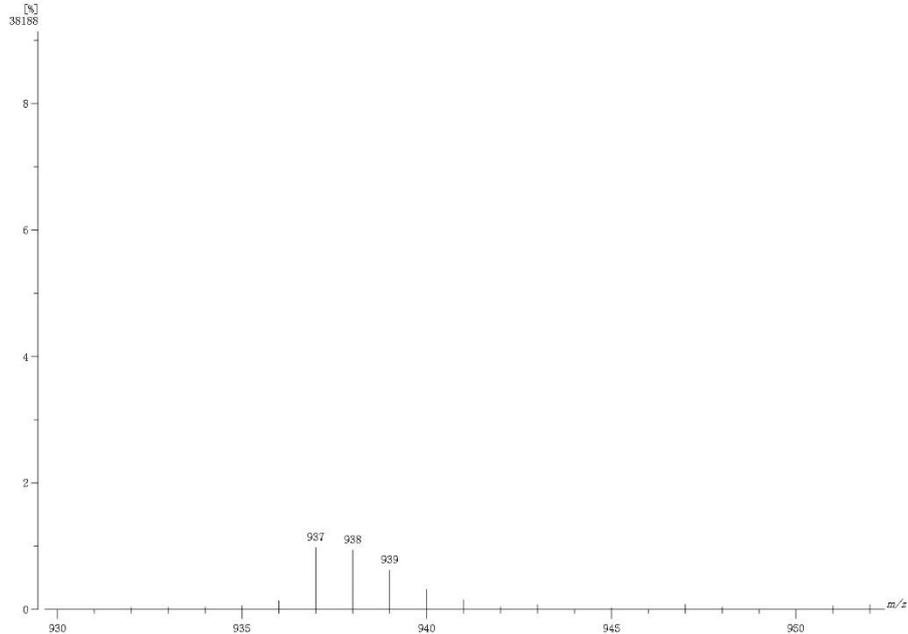
54 Espectroscopia de masas de ZnPor-PyMNH₂G0 (m/z: 992.323 g/mol)

[Mass Spectrum]
Data : Dr. Ernesto Rivera202 Date : 21-Aug-2019 14:52
Instrument : MSTation
Sample : 129 STA-3259 MgPor-PyOH
Note : Luz-Velasco
Inlet : Direct Ion Mode : FAP+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.00 min Scan#: (1.9) Temp : 3276.7 deg.C
BP : m/z 154 Int : 23.82 (249815)
Output m/z range : 10 to 1053 Cut Level : 0.00 %



55 Espectroscopia de masas de MgPor-PyOHG0 (m/z: 995 g/mol)

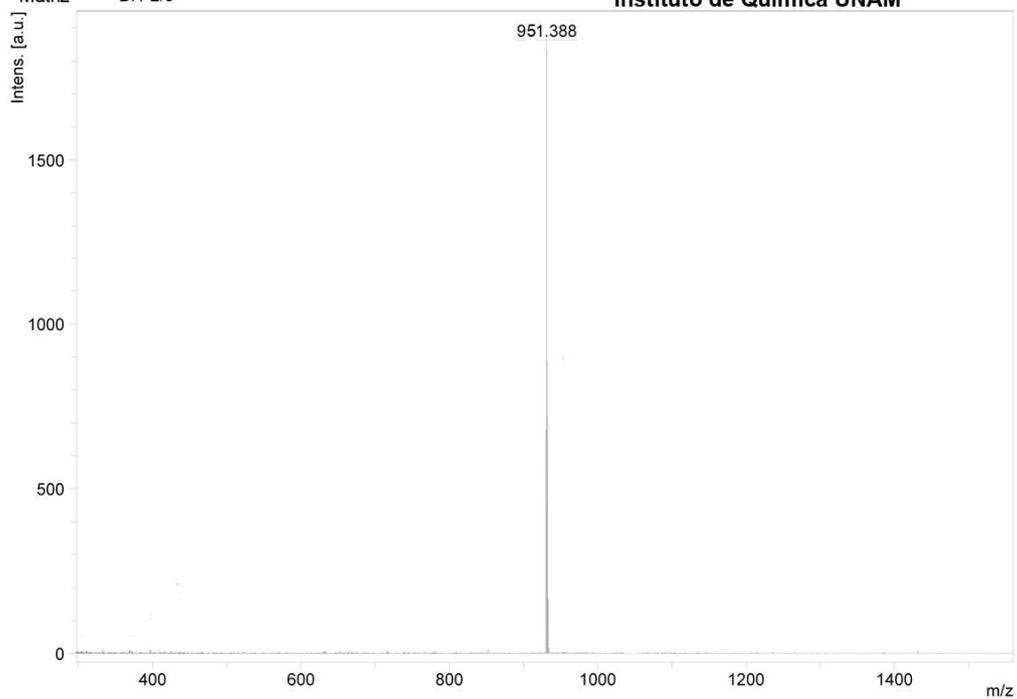
[Mass Spectrum]
Data : Dr. Ernesto Rivera204 Date : 21-Aug-2019 14:58
Instrument : XStation
Sample : 127 STA-3261 MgPor-PyNH2
Note : Luis-Valasco
Inlet Direct Ion Mode: FISH
Spectrum Type: Normal Ion [MF-Linear]
RT: 0.14 min Scan#: (2.13) Temp: 3278.7 deg.C
BP: m/z 154 Int: 39.85 (417812)
Output m/z range: 930 to 952 Cut Level: 0.00 %



56 Espectroscopia de masas de MgPor-PyNH₂G0 (m/z: 937 g/mol)

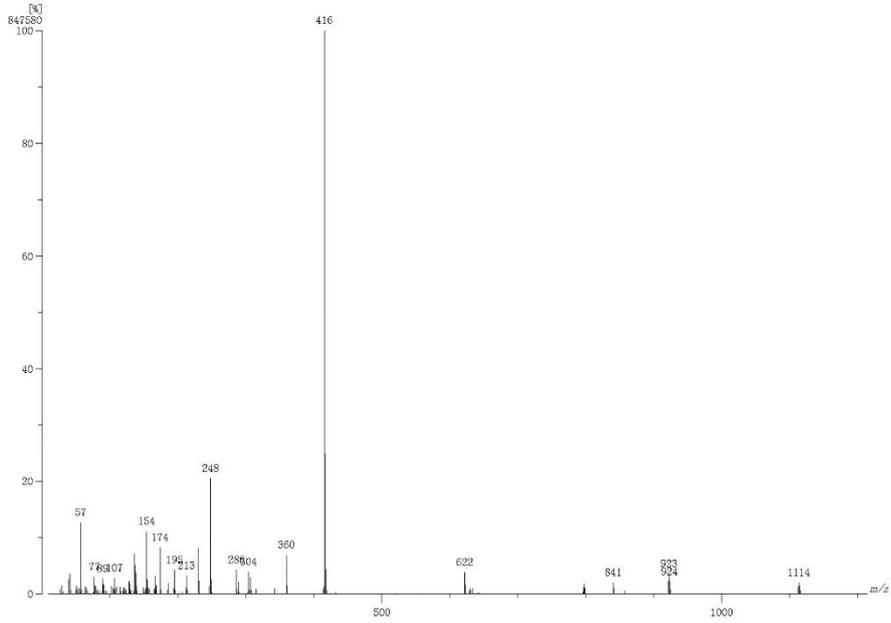
Registro MgPor-PyMNH2 191017-ext-02 STA-3371
Matriz DIT 2/5

Laboratorios de Servicios Analiticos
Instituto de Quimica UNAM

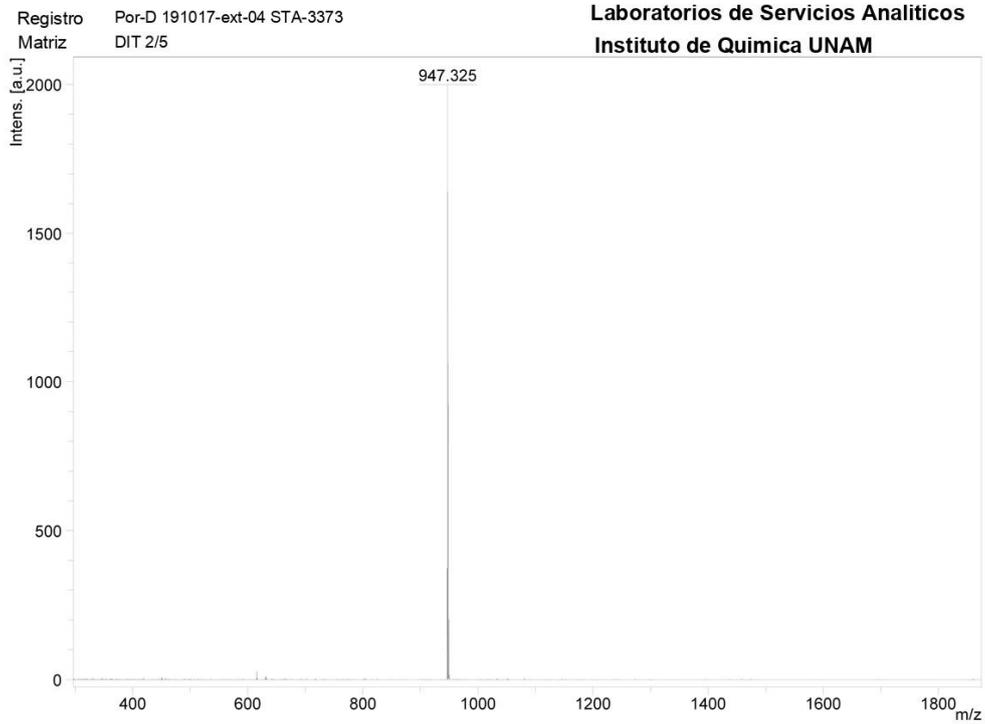


57 Espectroscopia de masas de MgPor-PyMNH₂G0 (m/z: 951.388 g/mol)

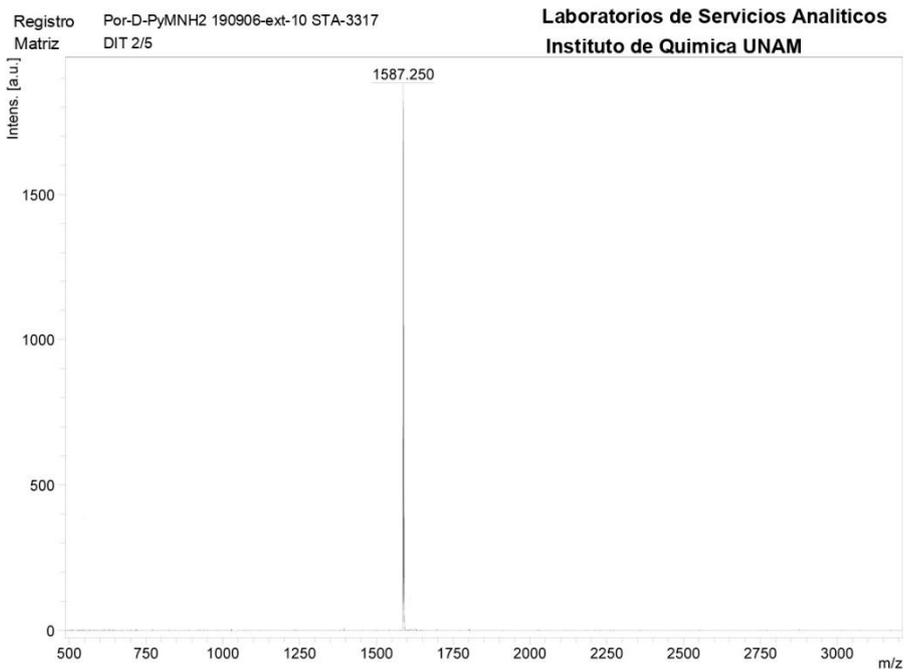
[Mass Spectrum]
 Data : Dr Ernesto Rivera082 Date : 21-Feb-2019 13:14
 Instrument : MSStation
 Sample : 16 STA-3028 PO-DP
 Note : - Luis Velasco
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 0.42 min Scan# : (4.29) Temp : 3278.7 degC
 SP : m/z 416 Int : 90.83 (847580)
 Output m/z range : 10 to 1215 Cut Level : 0.00 %



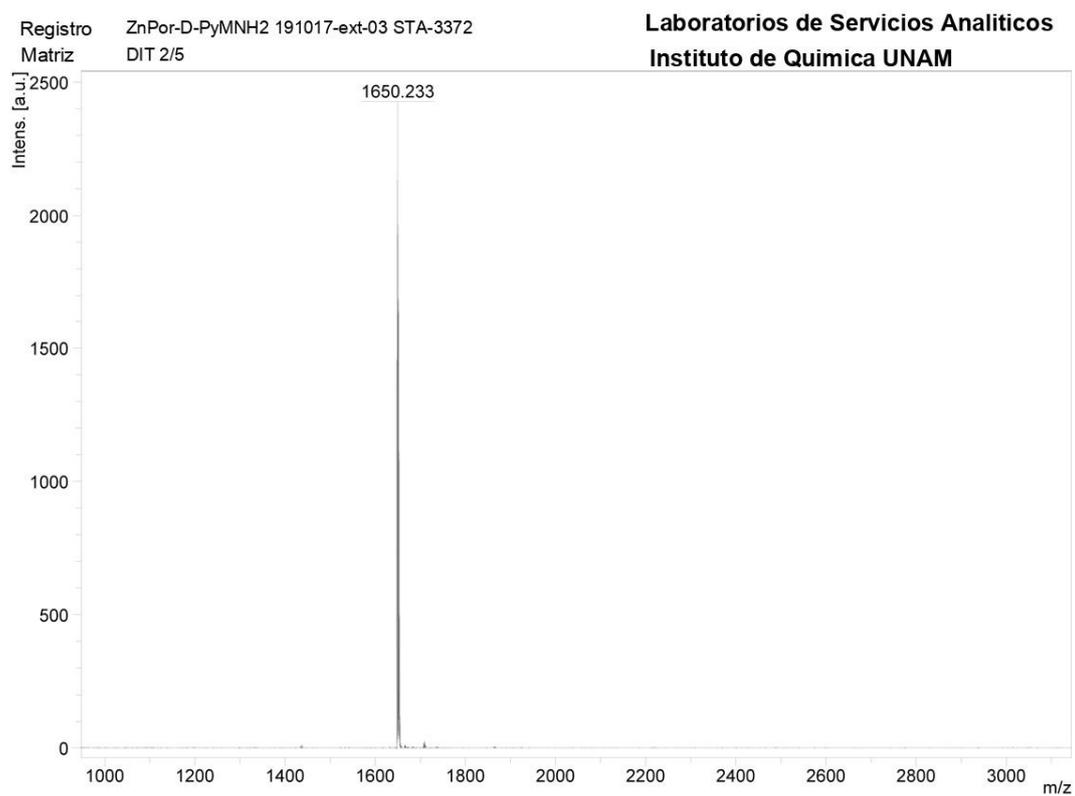
58 Espectroscopia de masas de Por-DP (m/z: 1114 g/mol)



59 Espectroscopia de masas de Por-D (m/z: 947.325 g/mol)



60 Espectroscopia de masas de Por-PyMNH₂G1 (m/z : 1587.250 g/mol)



61 Espectroscopia de masas de ZnPor-PyMNH₂G1 (m/z : 1650.233 g/mol)