



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**"SÍNTESIS Y ESTUDIO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN
NUEVOS SISTEMAS DENDRÍTICOS CON GRUPOS PIRENO-
PORFIRINA METALADA"**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

M en C. SANDRA MARCELA ROJAS MONTOYA

TUTOR PRINCIPAL

**Dr. ERNESTO RIVERA GARCÍA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

COMITÉ TUTOR

**DRA. LIOUDMILA FOMINA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
EN MATERIALES**

**DR. DAVID MORALES MORALES
INSTITUTO DE QUIMICA**

CIUDAD DE MÉXICO, ABRIL, 2020



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.

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

Agradecimientos

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico brindado durante los semestres de la elaboración de este proyecto de tesis.
- A los proyectos PAPIIT IN101119 y CONACYT 253155, por el apoyo económico durante la realización de este Proyecto
- A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Investigaciones en Materiales por haberme brindado la infraestructura necesaria para el posible el desarrollo de 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.
- A la Dra. Lioudmila Fomina del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM y al Dr. David Morales Morales del Instituto de Química de la UNAM, que formaron parte de mi comité tutor, y cuyas aportaciones permitieron llevar a cabo este proyecto satisfactoriamente.
- A los técnicos del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, Q. Miguel Ángel Canseco y M. en C. Gerardo Cedillo Valverde; A las técnicas del Instituto de Química de la UNAM, M. en C. Lucero Rios, M. en C. Carmen Marques y Q. María de la Paz Orta Pérez por su ayuda en la obtención de los análisis para este proyecto.
- A mis compañeros del Laboratorio E-005 del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, en especial a la Dra. Mireille Vonlanthen por su asesoría, apoyo y conocimientos impartidos e incondicional ayuda brindada en todo momento durante el desarrollo de esta investigación.

Dedicatoria

A mis padres Nelly y Norberto, a mis hermanos Iván y Juan Pablo, quienes han hecho parte de este proceso y me han brindado su ayuda, comprensión y amor en todo momento. Ustedes han sido quienes me han apoyado, quienes me han impulsado quienes han sido mi motor para seguir adelante en cada tropiezo... gracias por su apoyo.

Agradezco todos los valores inculcados especialmente el amor, la responsabilidad y la humildad. Estos valores han sido una base sólida en mi superación personal.

Productos de Investigación

Congresos

- Sandra Marcela Rojas Montoya, Mireille Vonlanthen and Ernesto Rivera García. “SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF NOVEL PYRENE-METALLOPORPHYRIN DENDRITIC SYSTEMS” International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT-2019, Huatulco, Oaxaca, México del 20 al 25 de Octubre de 2019.
- Sandra Marcela Rojas Montoya, Mireille Vonlanthen and Ernesto Rivera García. “SYNTHESIS, OPTICAL AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF NOVEL PYRENE-METALLOPORPHYRIN DENDRITIC SYSTEMS”. XXVII International Materials Reserch Congress MRS, Cancún, México, del 19 al 23 de Agosto de 2018.

Publicaciones Internacionales

- Rojas-Montoya, S. M., Vonlanthen, M., Porcu, P., Flores-Rojas, G., Ruiu, A., Morales-Morales, D., & Rivera, E. (2019). Synthesis and photophysical properties of novel pyrene–metalloporphyrin dendritic systems. Dalton Transactions, 48(28), 10435-10447.

INDICE DE CONTENIDO

RESUMEN.....	13
ABSTRACT.....	14
INTRODUCCIÓN.....	15
CAPÍTULO 1	
ANTECEDENTES.....	18
1.1 GENERALIDADES ESPECTROSCOPIAS	19
1.1.1 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.....	23
1.2 DENDRÍMEROS FOTOACTIVOS.....	26
1.3 EL PIRENO	30
1.3.1 PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DEL PIRENO	30
1.3.2 DENDRÍMEROS DE PIRENO.....	34
1.4 PORFIRINAS	35
1.4.1 SÍNTESIS DE PORFIRINAS	36
1.4.2 PORFIRINAS METALADAS.....	39
1.4.3 PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE LA PORFIRINA BASE LIBRE Y METALADAS	40
CAPÍTULO 2	
2.1 JUSTIFICACIÓN	44
2.2 OBJETIVO GENERAL.....	45
CAPÍTULO 3	
PARTE EXPERIMENTAL.....	47
3.1 SÍNTESIS DE LOS DENDRONES BROMADOS CON UNIDADES DE PIRENO	48
3.1.1 SÍNTESIS DEL DENDRÓN DE GENERACIÓN CERO “Py ₁ G ₀ Br”.....	49
3.1.2 SÍNTESIS DEL DENDRÓN DE PRIMERA GENERACIÓN “Py ₂ G ₁ Br”.....	51
3.2 SÍNTESIS DE PORFIRINAS MONOSUSTITUÍDAS BASE LIBRE	54
3.2.1 SÍNTESIS DE 5,10,15,20-TETRAFENILPORFIRINA (TPP) (1) Y.....	54
5-(4-HIDROXIFENIL) -10,15,20-TRIFENILPORFIRINA (Porf-OH) (2)	54
3.2.2 SÍNTESIS DE 5,10,15-TRIFENIL-20-(4-(4-(PIREN-1-IL)BUTOXI)FENIL) PORFIRINA (Porf-0-Py ₁ G ₀) (3).....	56

3.2.3	SÍNTESIS DE 5-(4-((3,5-BIS(4-(PIREN-1-IL)BUTOXI)BENCIL)OXI)FENIL)-10,15,20-TRIFENILPORFIRINA (Porf-0-Py ₂ G ₁) (4)	58
3.3	SÍNTESIS DE METALOPORFIRINAS MONOSUSTITUÍDAS	60
3.3.1	SÍNTESIS DE LA SERIE M-[TPP]	61
3.3.2	SÍNTESIS DE LA SERIE M-[Porf-O-Py ₁ G ₀].....	63
3.3.3	SÍNTESIS DE LA SERIE M-[PorfOPy ₂ G ₁].....	66
3.4	MÉTODO PARA MEDIR LAS PROPIEDADES FOTOFÍSICAS	69
CAPÍTULO 4		
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		72
4.1	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	72
4.1.1	ANÁLISIS DE LA ESPECTROSCOPIA DE ¹ H RMN.....	74
4.1.2	ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE MASAS	76
4.1.3	ANÁLISIS ELEMENTAL.....	76
4.1.4	ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE LAS PORFIRINAS DENDRONIZADAS	78
4.1.4	ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE LAS PORFIRINAS DENDRONIZADAS	83
4.1.5	ANÁLISIS DE LAS MEDICIONES DE FLUORESCENCIA, TIEMPO DE VIDA MEDIA	95
CAPÍTULO 5		
CONCLUSIONES.....		102
CAPÍTULO 6		
BIBLIOGRAFÍA.....		108
CAPÍTULO 7		
ANEXOS		

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Jablonski.	20
Figura 2. Tipos de desactivación de la fluorescencia en sistemas tipo A-B.	22
Figura 3. Sobreposición espectral, proceso FRET.	24
Figura 4. Componentes de la arquitectura tridimensional de los dendrímeros.	26
Figura 5. Métodos de Síntesis: Divergente Vs Convergente.	28
Figura 6. Formación de excímeros y exciplejos en un dendrímero.	29
Figura 7. Estructura del pireno.	30
Figura 8. Espectros de absorción y emisión de pireno.	32
Figura 9. Espectro de emisión del pireno y su excímero.	33
Figura 10. Mecanismo de formación de un excímero dinámico.	33
Figura 11. Estructura de la porfirina.	36
Figura 12. Estructuras porfirinas naturales.	40
Figura 13. Espectro de absorción de la porfirina	41
Figura 14. Estructura y espectros de emisión porfirina.	42
Figura 15. Espectro de ^1H RMN compuesto $\text{Py}_1\text{G}_0\text{Br}$	50
Figura 16. Espectro de ^1H RMN compuesto $\text{Py}_2\text{G}_1\text{OH}$	52
Figura 17. Espectro de ^1H RMN compuesto $\text{Py}_2\text{G}_1\text{Br}$	53
Figura 18. Espectro de ^1H RMN compuesto 3.	57
Figura 19. Espectro de ^1H RMN compuesto 4.	60
Figura 20. Espectros de absorción de las porfirinas base libre	81
Figura 21. Espectros de absorción de las porfirinas base libre y la serie de las metaloporfirinas con Zn	81

Figura 22. Espectros de absorción de las porfirinas base libre y la serie de las metaloporfirinas con Cu.....	82
Figura 23. Espectros de absorción de las porfirinas base libre y la serie de las metaloporfirinas con Mg	82
Figura 24. Espectros de absorción de las porfirinas base libre y la serie de las metaloporfirinas con Mn	83
Figura 25. Espectros de emisión Porfirinas 1,1a, 1b, 1c, 1d excitadas en la banda de Soret.....	85
Figura 26. Espectros de emisión Porfirinas 3, 3a, 3b, 3c, 3d excitados en la banda de Soret.....	86
Figura 27. Espectros de emisión Porfirinas 4, 4a, 4b, 4c, 4d excitadas en la banda de Soret.....	86
Figura 28. Espectros de emisión Porfirinas base libre y de porfirinas metalizadas excitando a 344 nm.	87
Figura 29. Sobreposición espectral FRET Donador: 1-Pirenbutanol Aceptor: 1 ...	89
Figura 30. Integral de sobreposición FRET Donador: 1-Pirenbutanol Aceptor: 1 .	89
Figura 31. Sobreposición espectral FRET Donador: 1-Pirenbutanol Aceptor: 1a .	90
Figura 32. Integral de sobreposición FRET Donador: 1-Pirenbutanol Aceptor: 1a	90
Figura 33. Sobreposición espectral FRET Donador: 1-Pirenbutanol Aceptor: 1b .	91
Figura 34. Integral de sobreposición FRET Donador: 1-Pirenbutanol Aceptor: 1b	91

Figura 35. Sobreposición espectral FRET Donador:**1-Pirenbutanol** Aceptor:**1c**. 92

Figura 36. Integral de sobreposición FRET Donador:**1-Pirenbutanol** Aceptor:**1c** 92

Figura 37. Sobreposición espectral FRET Donador:**1-Pirenbutanol**. Aceptor:**1d** 93

Figura 38. Integral de sobreposición FRET Donador:**1-Pirenbutanol** Aceptor:**1d**93

Figura 39. Datos de emisión resueltos en el tiempo para los compuestos **3c** (A.) y

4c (B.) en THF. ($\lambda_{ex} = 344$ nm; $\lambda_{em} = 378$ nm) Decaimientos del

donador de **1-pirenebutanol** ($\lambda_{ex} = 344$ nm; $\lambda_{em} = 378$ nm) y del

compuesto aceptor **1c** ($\lambda_{ex} = 425$ nm; $\lambda_{em} = 617$ nm) Añadido a ambas

gráficas como comparación..... 100

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores de pureza de los compuestos obtenidos en análisis elemental .	77
Tabla 2. Coeficientes de absorción para la serie de compuestos porfirínicos con sus correspondientes bandas de absorción.....	80
Tabla 3. Rendimientos cuánticos y eficiencias de FRET de los compuestos porfirínicos.....	88
Tabla 4. Factores pre-exponenciales y tiempos de descomposición del monómero de pireno registrados a 378 nm en THF para todos los compuestos. ...	96
Tabla 5. Tiempos de decaimiento para porfirina registrado a una $\lambda_{ex} = 344$ nm y $\lambda_{em} =$ máximo de emisión de porfirina.....	96
Tabla 6. Tiempos de descomposición para porfirina registrados en $\lambda_{ex} =$ Banda Soret y $\lambda_{em} =$ máximo de la emisión de la porfirina	97
Tabla 7. Constantes de velocidad promedio para las eficiencias de FRET compuestos de las series 3-3d y 4-4d	100

INDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntesis de porfirinas y subproductos de polimerización.	38
Esquema 3. Esquema general de síntesis porfirinas base libre	54
Esquema 4. Esquema general de síntesis Porf-0-Py₁G₀	56
Esquema 5. Esquema general de síntesis Porf-0-Py₂G₁	58
Esquema 6. Esquema general de metalación M-TPP	61
Esquema 7. Esquema general de metalación M-PorfOPyG₀	63
Esquema 8: Esquema general de metalación M-PorfOPy₂G₁	66

RESUMEN

En este trabajo se presenta el diseño y caracterización de una nueva serie de porfirinas dendronizadas (Porf-O-PyGn) que contienen 1 y 2 unidades de pireno en la periferia y sus respectivos complejos metálicos (M- [Porf-O-PyGn]). Los dendrones de tipo Fréchet que contenían pireno hasta la primera generación se sintetizaron mediante una reacción de condensación de 1-pirenbutanol y alcohol 3,5-dihidroxibencílico. Estos compuestos fueron posteriormente acoplados al núcleo porfirínico (5-(4- hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (Porf-OH)) a través de una reacción de esterificación para dar las porfirinas dendronizadas marcadas con las unidades de pireno deseadas. A continuación, estos compuestos se usaron como ligandos para producir los complejos correspondientes de Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} y Mn^{3+} y de esta manera poder realizar una comparación con los sistemas no metalados en cuanto a sus propiedades ópticas y fotofísicas. Todos los compuestos finales fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de protón (1H NMR) y espectrometría de masas por la técnica MALDITOF o ESI. Las propiedades ópticas y fotofísicas de los compuestos fueron estudiadas por espectroscopía de absorción y fluorescencia. El rendimiento cuántico, el radio de Förster y la eficiencia de la transferencia de energía se determinaron y discutieron en función de la estructura y las distancias del donante-aceptor y se encontró una transferencia de energía eficiente desde los grupos pireno al núcleo de porfirina metalado en cada caso.

ABSTRACT

In this work a new series of dendronized porphyrins (Porf-O-PyGn) containing 1 and 2 units of pyrene in the periphery and its metal complexes (M- [Porf-O-PyGn]) are presented. Frechet-type dendrons containing pyrene up to the first generation were synthesized by a condensation reaction of 1-pyrenebutanol and 3,5-dihydroxybenzyl alcohol. These compounds were subsequently coupled to the porphyrinic core (5-(4-hydroxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (Porf-OH)) through an esterification reaction to provide the dendronized porphyrins labeled with the desired pyrene units. Next, these compounds were used as ligands to produce the corresponding complexes of Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} and Mn^{3+} and in this way be able to make a comparison with non-metallated systems in terms of their optical and photophysical properties. All the final compounds were characterized by proton nuclear magnetic resonance (1H NMR) and mass spectrometry by the MALDITOF or ESI technique. The optical and photophysical properties of the compounds were studied by absorption spectroscopy and fluorescence. The quantum yield, the Förster radius and the efficiency of the energy transfer were determined and discussed according to the structure and distances of the donor-acceptor, finding an efficient energy transfer from the Pyrene rest to the core of metallated porphyrin in each case.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas los dendrímeros han sido un motivo de relevante importancia y enfoque de múltiples estudios debido a sus notables propiedades físicas y químicas. [1–3] Estos muestran aplicaciones prometedoras en diversos campos de la ciencia de los materiales, que van desde la elaboración de dispositivos electroactivos y fotoactivos hasta biológicos, aplicaciones para la administración y liberación de fármacos, así como su uso como catalizadores en transformaciones orgánicas potencialmente relevantes. [4–11] Es particularmente relevante el campo de los dendrímeros fotoactivos, donde sus propiedades fotofísicas pueden modularse mediante un diseño cuidadoso de sus arquitecturas. Las unidades fotoactivas pueden ubicarse en el núcleo, en las unidades de construcción dendríticas o en la periferia, dando lugar a diferentes fenómenos fotofísicos, como la transferencia de energía de resonancia de fluorescencia (FRET) y la transferencia de carga (CT), siendo estos procesos muy importantes en el diseño y desarrollo de dispositivos fotovoltaicos. [12–17]

Uno de los cromóforos más utilizados en estructuras dendríticas y poliméricas es el pireno debido a sus propiedades ópticas y luminiscentes. [18–25] Además, exhibe la capacidad de formar excímeros cuando aumenta su concentración local. [25,26] Hay muchos informes de arquitecturas dendríticas y poliméricas que incorporan este cromóforo y también se ha vinculado covalentemente a diversos grupos aceptores. [27–31]

Por otro lado, la porfirina es uno de los cromóforos aceptores más investigados en estructuras dendríticas debido a su versatilidad y su uso en diferentes campos como la terapia fotodinámica, catálisis, óptica no lineal e interruptores fluorescentes. [32–39] Además, una de las aplicaciones más importantes de este cromóforo es el diseño de celdas solares basadas en sistemas moleculares que imitan a aquellos involucrados en la fotosíntesis, que actúan como sensibilizadores de la absorción de luz. [40,41] Por lo tanto, una gran variedad de estructuras dendríticas con grupos donador-aceptor que contienen porfirina han sido reportados anteriormente, [42–44] algunos de los cuales han sido contribuciones de nuestro grupo de investigación, que se centran en el estudio de las estructuras dendríticas basadas en el par de cromóforos pireno-porfirina para fines de transferencia de energía, lo que conduce a sorprendentes eficiencias de transferencia de energía cercanas al 100% . [45–47]

Los derivados de porfirina natural con actividad biológica importante para el transporte de dioxígeno y la fotosíntesis, se basan en compuestos de metaloporfirina. Los complejos de hierro, magnesio y cobalto se encuentran en el hemo, la clorofila y la vitamina B12, respectivamente. [48,49] Los complejos de metaloporfirina artificiales tales como las porfirinas meso sustituidas son fáciles de sintetizar y modificar. La característica principal de estos sistemas es que exhiben una intensa banda de absorción en el espectro UV-vis (banda Soret) en la región azul, así como bandas Q de baja intensidad cerca de la región roja. [50] Los cambios en los espectros de absorción se observan dependiendo del ion metálico coordinado con el ligando de porfirina. [51] Es debido a estas propiedades fotofísicas, así como

a sus propiedades redox, que las metaloporfirinas han encontrado aplicaciones en química analítica y catálisis en reacciones de oxidación, así como también en bloques de construcción en la producción de estructuras metálicas orgánicas. [52–58]

Por lo tanto, en este trabajo, estudiamos el efecto de la metalación de algunos sistemas porfirina-pireno y su transferencia de energía. Se utilizaron Zn, Cu, Mg y Mn como iones y se complejaron con porfirinas dendronizadas marcadas con pireno. Dado que la metalación afecta fuertemente a las propiedades ópticas y electroquímicas de la porfirina, se caracterizaron y estudiaron las propiedades UV-vis y de fluorescencia de todos los compuestos sintetizados.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 GENERALIDADES ESPECTROSCOPIAS

La radiación UV-vis se basa en la detección de las transiciones electrónicas, es decir, la promoción de electrones de un nivel de energía a otro. [59] Las transiciones más frecuentes son las que suponen el movimiento de un electrón de un orbital σ a uno σ^* , de un orbital no enlazante (n) a uno π^* , o bien de un orbital π a uno π^* . Las transiciones menos comunes son n a σ^* y de π a σ^* . Estos saltos requieren un intervalo de energía de 80 a 150 Kcal/mol , el cual corresponde a los enlaces sencillos. Por lo tanto, los picos de absorción en los espectros de ultravioleta se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza también para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas.

Al absorber un fotón, las moléculas generan una especie excitada electrónicamente; una vez excitada, el fotón puede regresar al estado basal mediante diversos procesos, como por ejemplo: fluorescencia, conversión interna, fosforescencia, entre otros. En el diagrama de Jablonski se pueden apreciar las vías de desactivación radiativas, como son la fluorescencia y la fosforescencia, así como las no radiativas, tales como las pérdidas de calor. [60]

La fluorescencia es el proceso de emisión de luz por moléculas que son excitadas con radiación electromagnética. Las especies excitadas se relajan al estado basal, liberando su exceso de energía en forma de fotones. Una de las características más atractivas de los métodos de fluorescencia es su sensibilidad.

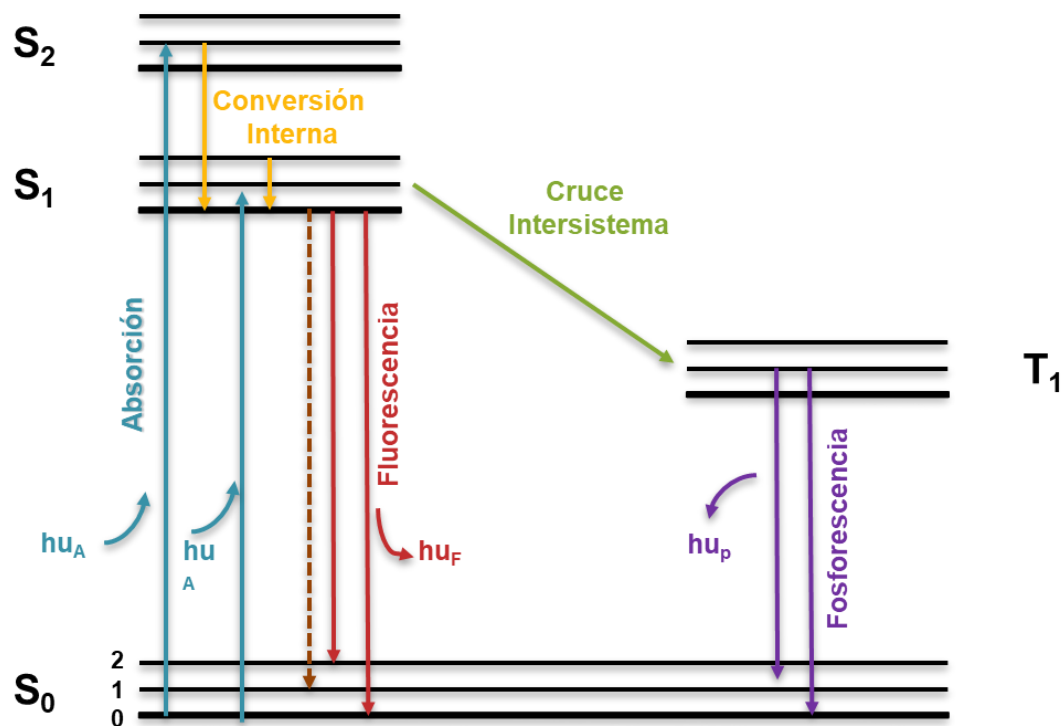


Figura 1. Diagrama de Jablonski.

Un diagrama de Jablonski típico (Figura 1) muestra el estado singlete basal (S_0), también los estados excitados (S_1, S_2, S_3 , etc.). A cada uno de estos niveles de energía electrónicos de los fluoróforos, le corresponde un número de niveles vibracionales, descritos como 0, 1, 2, etc. En el diagrama mostrado, se excluye un número de interacciones tales como quenching (desactivación), transferencia de energía e interacción con los disolventes. [60]

Las transiciones entre los estados se describen como líneas verticales para ilustrar la naturaleza instantánea de absorción de luz. Las interacciones ocurren en tiempos de vida media de 10^{-12} a 10^{-15} s (picosegundos). El principio de Franck-Condon describe este proceso: "durante una transición electrónica, un cambio desde un nivel energético

vibracional a otro, será más probable que ocurra si las dos funciones de onda vibracionales se traslapan de manera significativa." [60]

En principio, las transiciones entre estados que tienen el mismo espín son permitidas y aquellas donde se da un cambio de espín son prohibidas. Por lo tanto, en el espectro UV-vis se observan las bandas de absorción electrónica que corresponden generalmente a las transiciones $S_0 \rightarrow S_n$. [60]

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

$$\tau_{(S1)} = \frac{1}{\kappa_{CI} + \kappa_{fl} + \kappa_{CES}} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\tau_{(T1)} = \frac{1}{\kappa'_{CES} + \kappa_{ph}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Los órdenes de magnitud de $\tau_{(S1)}$ y $\tau_{(T1)}$ son aproximadamente 10^{-9} - 10^{-7} s y 10^{-3} - 10^0 s, respectivamente. [60]

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

$$\phi_{(fl)} = \frac{\kappa_{fl}}{\kappa_{CI} + \kappa_{fl} + \kappa_{CES}} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\phi_{(ph)} = \left(\frac{\kappa_{ph}}{\kappa'_{CES} + \kappa_{ph}} \right) \left(\frac{\kappa_{CES}}{\kappa_{CI} + \kappa_{CES} + \kappa_{fl}} \right) \quad (\text{Eq. 4})$$

La desactivación de los estados excitados puede ocurrir a través de la interacción con otras especies llamadas desactivadores o “*quenchers*” siguiendo una cinética de segundo orden. Los tipos de interacción más importantes son la transferencia de carga (CT, por sus siglas en inglés *Charge Transfer*) y la transferencia de energía (ET, por sus siglas en inglés *Energy Transfer*). En los dos casos, la luminiscencia de la especie A es apagada, generando nuevas especies: la especie luminiscente B (en el caso de la transferencia de energía) y las especie A oxidada o reducida (transferencia de carga). Esta interacción puede ocurrir entre dos especies unidas covalentemente (Figura 2). [12,60,61]

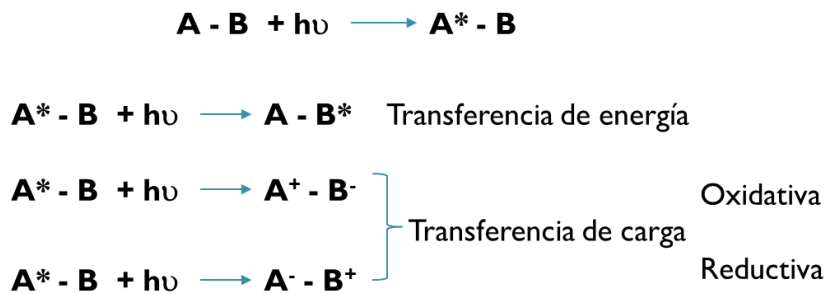
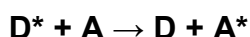


Figura 2. Tipos de desactivación de la fluorescencia en sistemas tipo A-B.

1.1.1 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

Este fenómeno se basa en que la excitación de un cromóforo puede transferirse a otro cercano, generalmente cuando ambos se sitúan en la misma molécula, mediante un mecanismo acoplador dipolo-dipolo. Una molécula donadora excitada (D^*) transfiere su energía electrónica a una molécula aceptora en su estado basal (A).



El resultado del proceso de transferencia de energía es la aniquilación de la emisión o de reacciones fotoquímicas asociadas con el donador D^* y su reemplazo por la emisión o reacciones fotoquímicas características del aceptor A. A este proceso se le suele denominar sensibilización de la especie aceptora A.

Existen dos mecanismos por los cuales se puede producir la transferencia de energía: mecanismo de Dexter y el de Förster (FRET). En los dos casos se requieren interacciones electrónicas entre las especies involucradas, y por lo tanto, la rapidez de transferencia decrece con la distancia (r). Dependiendo del mecanismo de interacción electrónica, la dependencia de la distancia puede obedecer a $1/r^6$ para Förster (FRET) o e^{-r} para Dexter.

En este trabajo de investigación nos enfocaremos exclusivamente al mecanismo tipo Förster, por ser el que gobierna la mayoría de los procesos involucrados en las moléculas reportadas en el presente trabajo.

El proceso de transferencia de energía FRET es un fenómeno no radiativo que ocurre a través de la interacción de los dipolos de las especies donador y aceptor. La

transferencia de energía (FRET) ocurre en el rango de distancia donador-aceptor entre 10 y 100 Å. La constante de rapidez del mecanismo FRET depende de varios factores, como son:

- La distancia relativa donador-aceptor
- La orientación de los momentos dipolares
- El coeficiente de absorción molar del aceptor

Sin embargo, una de las condiciones más importantes para que ocurra un mecanismo tipo FRET es que el espectro de absorción del aceptor se sobreponga parcialmente con el espectro de emisión del donador, lo cual se conoce como sobreposición espectral $J(\lambda)$ (Figura 3).

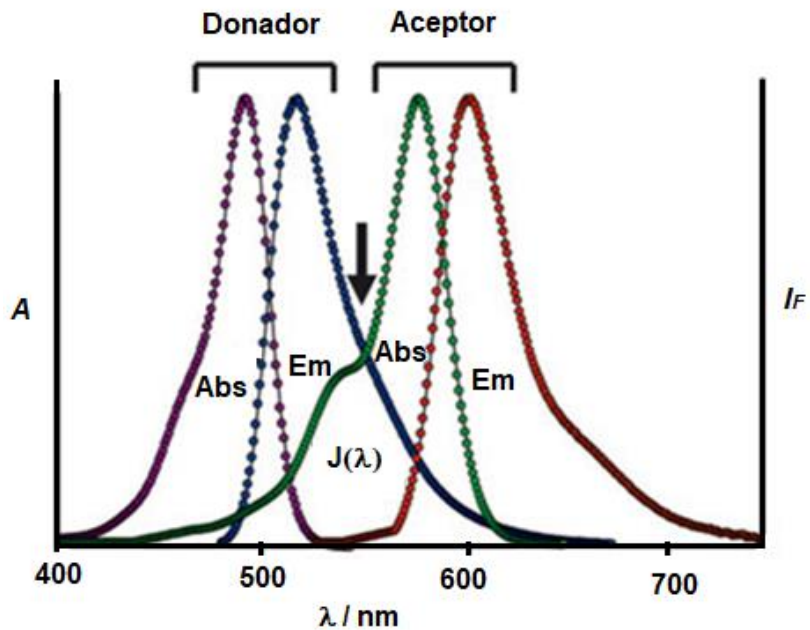


Figura 3. Sobreposición: espectro de absorción del aceptor con el espectro de emisión del donador en un proceso FRET.

La eficiencia de transferencia de energía (E_{FRET}) está definida por la siguiente ecuación:

$$E_{FRET} = 1 - \left(\frac{I_{D^*A}}{I_D} \right) \quad (\text{Eq. 5})$$

Donde $I_{(D+A)}$ es la integración de la emisión residual del donador cuando se enlaza con el aceptor y I_D es la integración de la emisión del donador en ausencia del aceptor.

El radio de Förster para el par donante-aceptor se calcula utilizando la ecuación 6.

$$R_0 = 9790(k^2 n^2 \phi_D J(\lambda))^{\frac{1}{6}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Donde:

R₀: Radio de Förster

K: Factor de orientación

N: Índice de refracción del disolvente

φ_D: Rendimiento cuántico del donante

J(λ): Integral de sobreposición del par de cromóforos pireno/porfirina.

La sobreposición espectral se calcula utilizando la ecuación 7:

$$J(\lambda) = \frac{\int_0^\infty F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda}{\int_0^\infty F_D(\lambda) d\lambda} \quad (\text{Eq. 7})$$

Donde:

$F_D(\lambda)$: Fluorescencia de los espectros de emisión normalizados del donante a su λ ϵ_A

(λ) : Coeficiente de extinción del aceptor en su λ . [62]

1.2 DENDRÍMEROS FOTOACTIVOS

Los dendrímeros son polímeros que presentan una arquitectura regular bien definida y altamente ramificada, cuya originalidad radica en el hecho de que su tamaño y geometría pueden ser específicamente controladas en su síntesis, con el fin de que posean propiedades físicas y químicas prediseñadas y específicas. [63]

Los dendrímeros se construyen sistemáticamente, generación tras generación, a partir de un centro molecular polifuncional reactivo, que actúa como núcleo central de crecimiento y ramificaciones, las cuales se construyen sobre los extremos terminales libres de la anterior, dando lugar a sistemas ordenados de monómeros que constituyen las diferentes generaciones G (G_0 , G_1 , G_2 , G_3 ...) y grupos funcionales de la periferia (Figura 4). Estos elementos brindan diferentes propiedades a la molécula. [64]

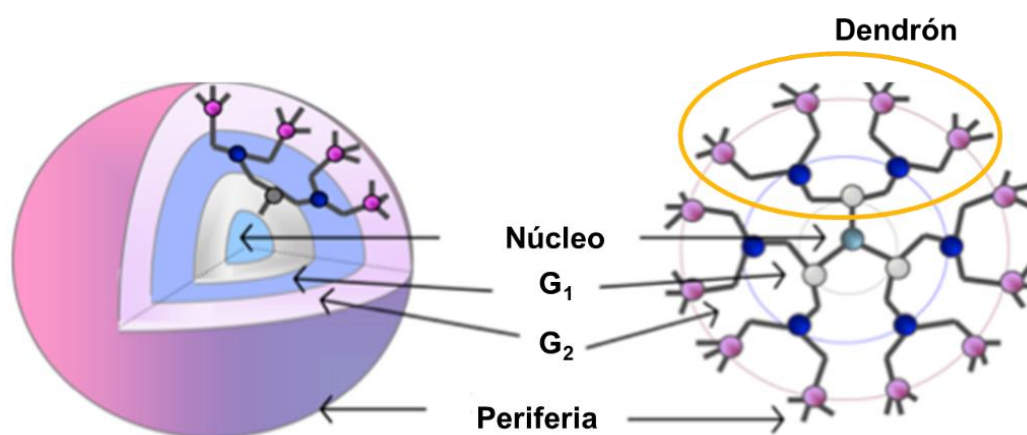


Figura 4. Componentes de la arquitectura tridimensional de los dendrímeros.

Tradicionalmente se han utilizado dos rutas principales de síntesis, ambas basadas en procesos iterativos, y conocidas como: síntesis divergente y síntesis convergente (Figura 5). La primera de ellas es la síntesis divergente, donde el dendrímero se construye mediante etapas repetitivas a partir de un núcleo central multifuncional, introduciendo reiteradamente nuevos centros de ramificación. El mismo grupo funcional se ensambla sobre el extremo de cada nueva rama, con objeto de continuar el proceso de división y obtener la generación superior. El principal inconveniente del método es que requiere un gran exceso de la especie monomérica utilizada como unidad de crecimiento, con el fin de asegurar que todas las funciones periféricas reaccionen. Al ir aumentando las generaciones, la utilización de este exceso es cada vez más importante, y como resultado, las purificaciones de los productos dendríticos finales se hacen cada vez más difíciles [64–66]

En el método convergente, la síntesis del dendrímero comienza por lo que finalmente será la superficie externa del mismo y progresa hacia el interior, siendo en esencia el proceso inverso al anterior. Se construyen previamente las ramas funcionalizadas, bloque que se conoce con el nombre de dendrón, que poseen una sola unidad reactiva, denominada punto focal, para unirse a otro monómero y continuar su crecimiento, o para unirse finalmente al núcleo central polifuncional y terminar así el ensamblaje del dendrímero.

Este método ofrece por lo tanto un mayor control sobre los grupos funcionales de la superficie dendrítica en comparación con la síntesis divergente. Por otro lado, el hecho de trabajar con estructuras de menor tamaño y con un menor número de centros reactivos permite utilizar un menor exceso de la unidad de crecimiento. Sin embargo,

una limitación del método convergente es que al aumentar el tamaño del dendrón, se produce también una mayor congestión estérica en el centro reactivo del mismo. Este hecho limita el tamaño de las macromoléculas que pueden prepararse por esta vía. [67,68]

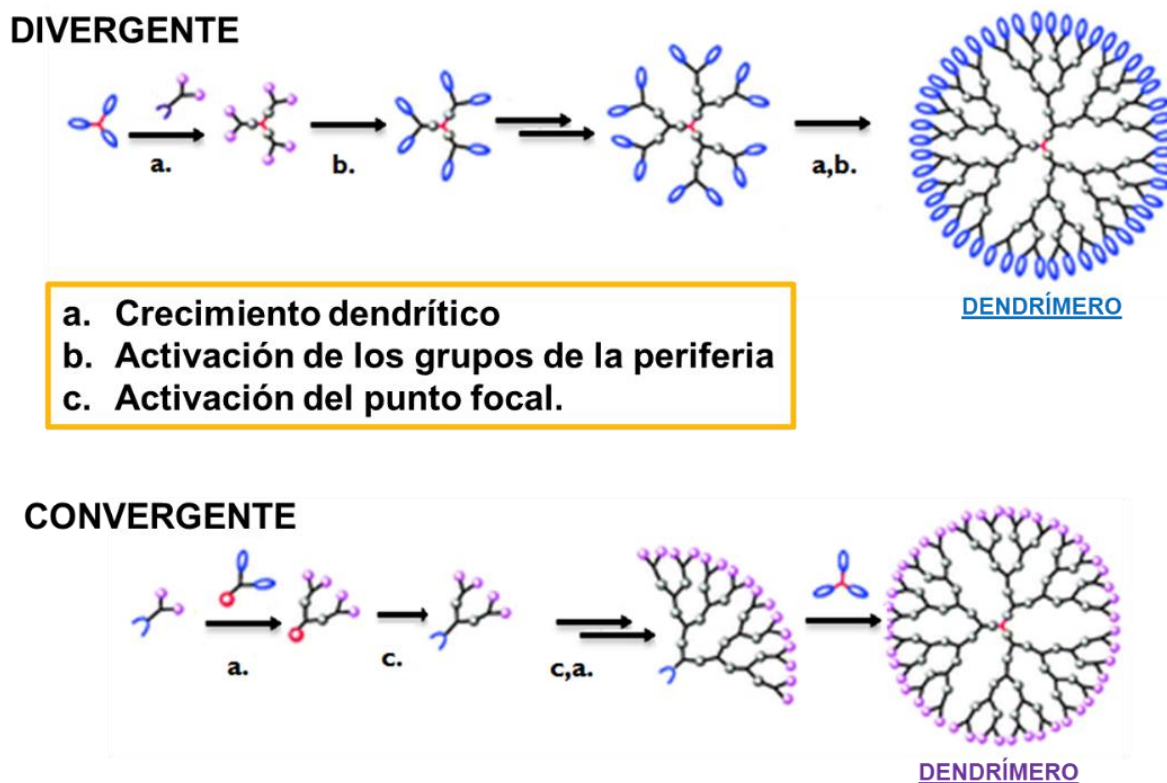


Figura 5. Métodos de Síntesis: Divergente Vs Convergente.

El control en la síntesis de dendrímeros ha permitido que una gran variedad de moléculas de este tipo hayan sido obtenidas. Se ha desarrollado un amplio rango de aplicaciones para los dendrímeros, en campos como: química, medicina, ciencia de materiales, entre otros. [12,61,64] Las aplicaciones de este tipo de moléculas dependen de los grupos presentes en las macromoléculas. Los dendrímeros funcionalizados con

grupos foto- y electroactivos merecen especial atención por su aplicación en sensores, catalizadores, componentes de sistemas fotovoltaicos y opto-electrónicos. [12,61]

El estudio de las propiedades fotofísicas de los dendrímeros es particularmente interesante y depende de la compleja arquitectura de las macromoléculas. Dependiendo de la naturaleza del cromóforo y su localización en la arquitectura del dendrímero, se puede observar la formación de excíplejos (complejos excitados) y excímeros (dímeros excitados), complejos de transferencia de carga y fenómenos de transferencia de energía (Figura 6). [12,61]

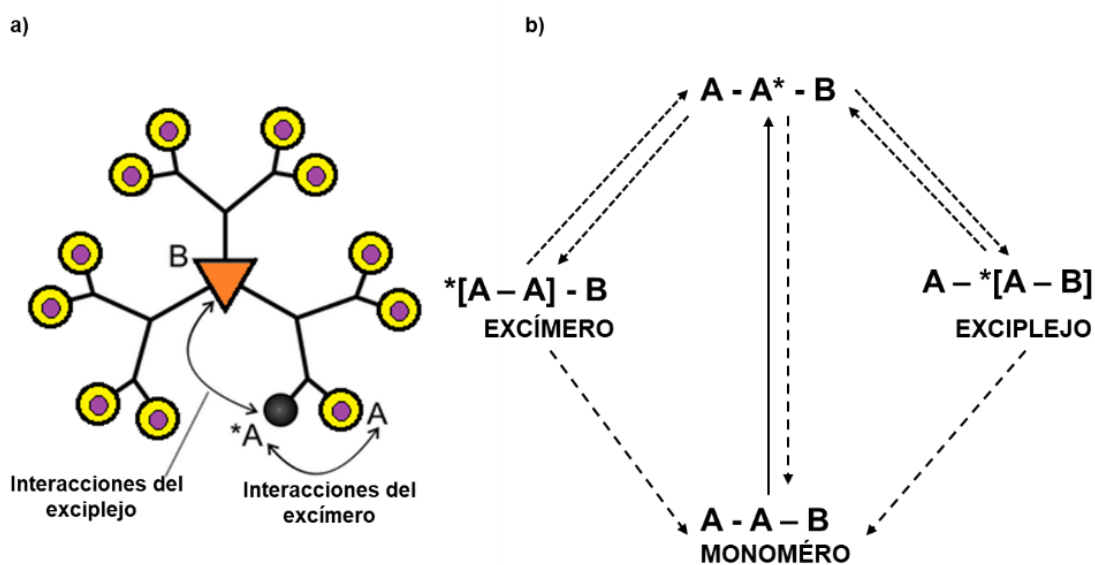


Figura 6. Formación de excímeros y excíplejos en un dendrímero. **a)** Representación de la formación de excímeros y excíplejos en un dendrímero. **b)** Diagrama de niveles de energía mostrando los tres tipos de emisiones que pueden tener lugar.

1.3 EL PIRENO

El pireno (Figura 7) es un hidrocarburo anti-aromático ($4n$) compuesto de cuatro anillos bencénicos fusionados que se sublima entre 145-148 °C. Una característica importante es que posee una fuerte absorción en el UV-Vis entre 310 y 340 nm, además presenta bandas de emisión entre 376 y 480 nm.

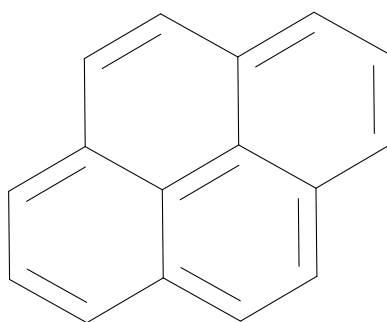


Figura 7. Estructura del pireno.

1.3.1 PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DEL PIRENO

El pireno es un cromóforo y por sus propiedades fluorescentes ha sido ampliamente utilizado como marcador fluorescente en polímeros solubles en agua. Esto para estudiar la dinámica de las cadenas en polímeros. [21] Es empleado frecuentemente como una sonda para medir propiedades en micelas surfactantes, [69,70] en el estudio de vesículas de fosfolípidos y agregados de polímeros surfactantes, [71] también en el empaquetamiento en dendrímeros. [26] Este amplio rango de aplicaciones se debe a sus propiedades fotofísicas y particularmente a una de sus características más importantes que es su habilidad para formar excímeros. [72]

En el espectro de absorción del pireno se observan tres señales vibracionales en UV-vis en el intervalo 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 (Figura 8). Es común encontrar, a altas concentraciones, una cuarta señal a 372 nm, correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_1$, la cual es prohibida por simetría y de baja intensidad. [25,72]

A pesar del bajo coeficiente de extinción molar (ϵ_{Py}) de la transición $S_0 \rightarrow S_1$ (372 nm en la figura 8), el pireno exhibe altos valores del ϵ_{Py} para la transición $S_0 \rightarrow S_2$ en el espectro de absorción, usualmente alrededor de 45,000 ($\pm 10,000$) $M^{-1}cm^{-1}$. La preasociación de pireno es revelada por la perturbación de las tres bandas vibracionales de la transición $S_0 \rightarrow S_2$. Dichas bandas se desplazan hacia el rojo y se ensanchan. Otra evidencia de preasociación de pireno es la relación pico/valle de la tercera banda vibracional de la transición $S_0 \rightarrow S_2$. Cuando esta relación es menor a 2.5 se dice que existe preasociación de grupos pireno en el estado basal.

En la Figura 8 también se puede observar el espectro de emisión del pireno. El pireno muestra una banda característica de emisión a 399 nm (cuando se excita a 335 nm) que corresponde a la transición $S_1 \rightarrow S_0$. [67,72] El pireno tiene la habilidad para formar excímeros (Figura 9). Un excímero, según Birks, [72] es un dímero que se encuentra asociado en el estado excitado y disociado en el estado basal. La formación de excímero requiere que un fluoróforo excitado se asocie con un fluoróforo en el estado basal. De acuerdo con esta definición, las dos moléculas de pireno deben encontrarse lo suficientemente alejadas cuando la luz es absorbida, de tal forma que la excitación se localice en una de ellas. [67,72] La observación de la emisión de excímero indica que las dos especies se han difundido y asociado. A este tipo de excímeros se les

conoce como excímeros dinámicos (Figura 10). Se puede observar otro tipo de emisión de excímero, cuando dos moléculas de pireno en el estado basal se encuentran preasociadas y son excitadas simultáneamente.

La emisión de excímero es aparentemente idéntica al caso mencionado anteriormente, sólo que se produce por un mecanismo diferente. A este tipo de especies se les conoce como excímeros estáticos. Las emisiones de excímero dinámico y excímero estático parecen idénticas en el espectro de emisión. Sin embargo, es posible diferenciarlas por un simple examen de los espectros de excitación. Se dice que cuando los espectros de excitación de una especie medidos a la longitud de onda de emisión de monómero (aprox. 400 nm) y a la longitud de onda de emisión del excímero (aprox. 450 nm) son idénticos, la naturaleza del excímero es dinámica. [67,72]

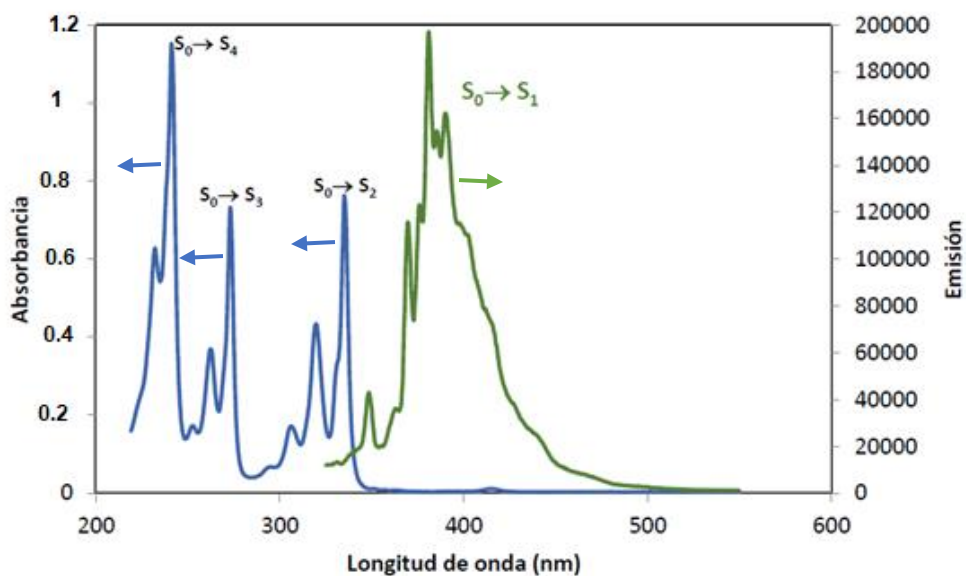


Figura 8. Espectros de absorción y emisión de pireno.

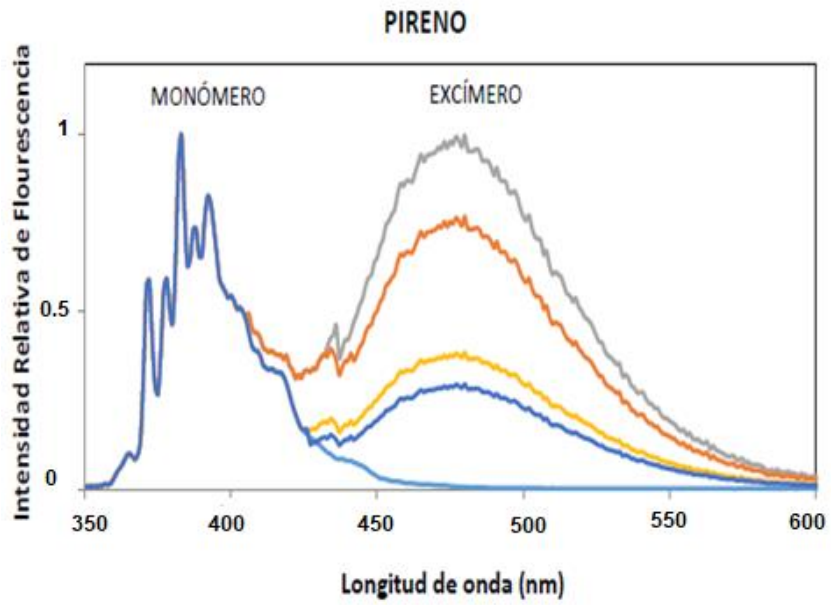


Figura 9. Espectro de emisión del pireno y su excímero a varias concentraciones. Desde 6×10^{-3} M a 0.9×10^{-4} M. Se observa el pico de excímero a 470 nm.

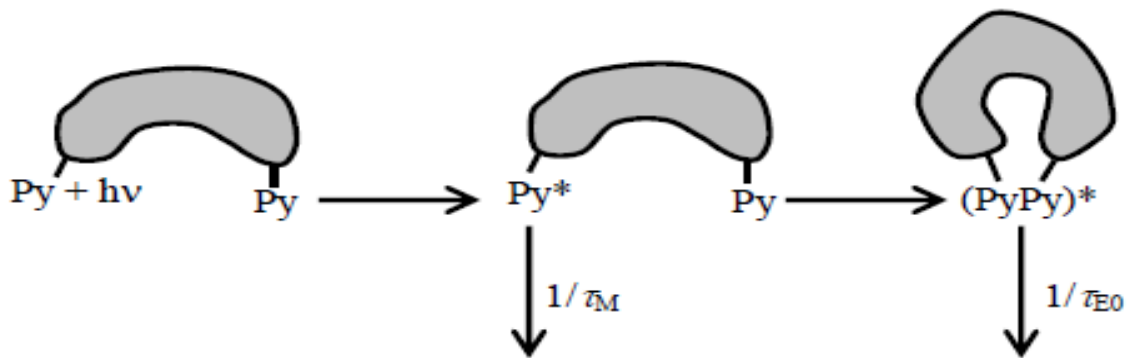


Figura 10. Mecanismo de formación de un excímero dinámico.

1.3.2 DENDRÍMEROS DE PIRENO

En la literatura se reportan algunos estudios donde el pireno ha sido utilizado para estudiar la formación de micelas, [24] evaluar el empaquetamiento en dendrímeros y para el diseño de polímeros π -conjugados. [26] De igual manera, Fox y colaboradores [73] reportaron la transferencia de carga fotoinducida desde la dimetilanilina hacia el grupo pireno en una familia de dendrímeros.

Li y colaboradores [74] efectuaron la síntesis de una familia de dendrímeros monosustituídos con pireno en la periferia y N-metil anilina en el núcleo y determinaron las constantes de rapidez de transferencia de carga para toda la familia de dendrímeros, observando que la constante es prácticamente la misma para todos los compuestos desde las generaciones más bajas hasta las más altas. La hipótesis de Li y colaboradores es que los dendrímeros sufren un plegamiento de la periferia hacia el núcleo, lo cual provoca que las distancias donador-aceptor efectivas no varíen considerablemente con el incremento en la generación. Esto corrobora lo descrito en el modelo de Muthukumar, [75] que ratifica que en los dendrímeros, conforme aumenta el tamaño de la macromolécula, existe un plegamiento de la periferia hacia el interior, lo cual se conoce como modelo de núcleo denso de dendrímeros.

Por otro lado, Cicchi y colaboradores [30] estudiaron una serie de dendrones tipo Fréchet que contenía unidades de pireno en la periferia, concluyendo que la formación de excímeros, así como la eficiencia de transferencia de energía desde el pireno excitado hacia diferentes grupos aceptores crece linealmente conforme aumenta la generación del dendrón. Así también, Yip y colaboradores [26] confirman que el

incremento en la formación de excímero es linealmente proporcional al aumento en la generación del dendrímero.

Recientemente, Vanjinathan y colaboradores [31] reportaron la síntesis de una serie de dendrímeros colectores de luz que contenían pireno en la periferia y un núcleo aceptor, determinando que la eficiencia de transferencia de energía de los grupos pireno al núcleo era favorecida por un efecto de antena. Sin embargo, los dendrímeros de Vanjinathan no mostraron formación de excímero, incluso a generaciones muy altas. A pesar de los estudios descritos anteriormente, la naturaleza de los procesos fotofísicos del pireno en estructuras complejas no se conoce con exactitud. He aquí la importancia del estudio fotofísico de nuevos sistemas dendríticos que contienen pireno, puesto que en la literatura la información reportada es poca.

1.4 PORFIRINAS

Las porfirinas son un tipo de macrociclos que poseen un sistema de 22 electrones π , donde 18 participan en la aromaticidad; puesto que obedecen la regla de Hückel al tener $4n+2$ ($n=4$) electrones π en el sistema conjugado plano y cíclico [76] (Figura 11). Estas se derivan del pirrol, el cual es un compuesto cíclico que contiene una estructura de 5 miembros con 6 electrones π y un nitrógeno. Los pares electrónicos libres de la porfirina le confieren un comportamiento de base de Lewis, convirtiéndose en un ligante tetradentado utilizado para la formación de compuestos de coordinación.

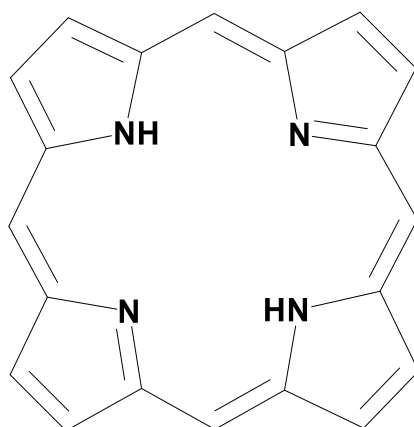


Figura 11. Estructura de la porfirina.

1.4.1 SÍNTESIS DE PORFIRINAS

Se han reportado diversos estudios con nuevas y mejores condiciones para la obtención de porfirinas (descritas a continuación), en particular de la tetrafenilporfirina (TPP), [77] la cual contiene grupos fenilo como sustituyentes y la meso-tetrametilporfirina (TMP) [78] con grupos metilos como sustituyentes. [76]

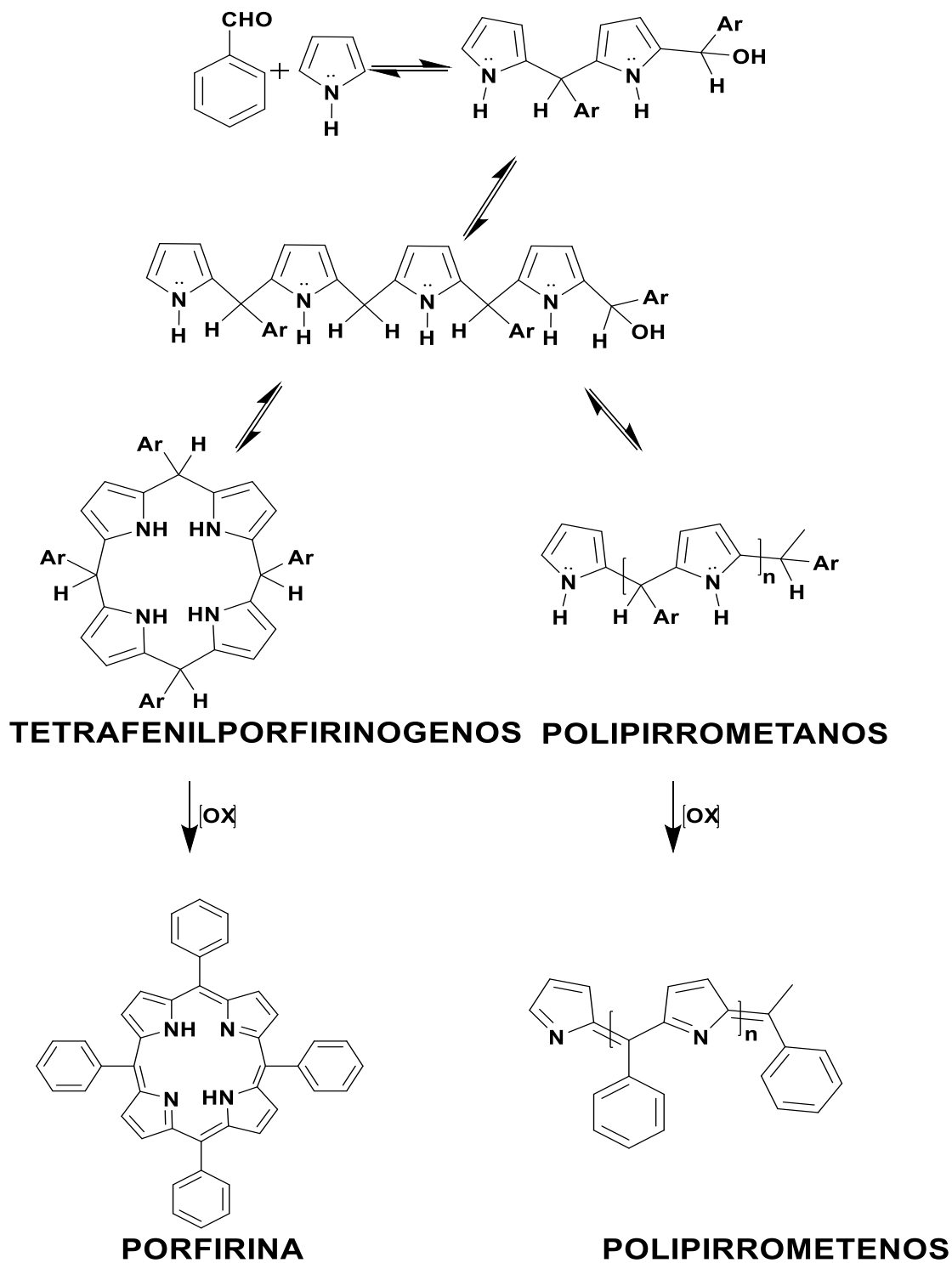
Rothmund y colaboradores fueron los primeros en reportar trabajos sobre porfirinas. [76] Ellos sintetizaron la TMP a partir de acetaldehído y pirrol, con metanol como disolvente y usando diferente temperatura de reacción. Estudios similares se realizaron con otros aldehídos, por ejemplo, calentando a 95 °C durante 30 horas una disolución de pirrol (0.44 M) y formaldehído (0.58 M) en metanol y bajo atmósfera de nitrógeno en un tubo cerrado, para obtener un rendimiento de 0.9% de la porfirina. [78]

Calvin y colaboradores, [79] siguiendo el método de Rothmund, encontraron que al adicionar acetato de zinc a la mezcla de reacción se obtenía la meso-tetrafenilporfirina de zinc (ZnTPP) con un rendimiento del 11%, el cual resultó ser considerablemente

mayor al obtenido en el reporte original para la TPP. [77] Estos fueron los primeros avances que describen el efecto de plantilla que ciertos metales ejercen en la formación de macrociclos porfirinoides.

Adler y colaboradores [80] desarrollaron un método de síntesis de porfirinas por medio de la condensación de benzaldehído y pirrol, en medios ácidos y temperatura de reflujo a presión atmosférica. Al utilizar ácido acético o benceno acidificado obtuvieron rendimientos del 40%, pero este rendimiento fue menor cuando hicieron la reacción en presencia de sales metálicas.

Un método alternativo fue el descrito por Lindsey. [81] En este se evitaban los problemas de purificación y se usaban condiciones de reacción más suaves, además se empleaban disolventes como diclorometano (CH_2Cl_2) o cloroformo (CHCl_3) y como catalizador de la reacción, ácido trifluoroacético o trifluoruro de boro eterato de dietilo ($\text{BF}_3\text{-OEt}_2$), a temperatura ambiente durante 5 h, obteniendo rendimientos entre 30 y 45%. Para optimizar el método, en el año 1994 el grupo de Lindsey [82] modificó la reacción haciendo un equilibrio donde se forma tetrafenilporfirinógeno y polipirrolmetanos. Estas condiciones favorecieron la formación de tetrafenilporfirinógeno como producto termodinámico, al agregar un agente oxidante durante 1 h de reacción. Así pues, se convierte el grupo porfirinógeno en porfirina con un rendimiento mayor al obtenido anteriormente (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de porfirinas y subproductos de polimerización.

1.4.2 PORFIRINAS METALADAS

Las porfirinas metaladas desempeñan un papel muy importante por sus diversas aplicaciones, principalmente biomiméticos, que van desde la unión reversible de O₂, la recolección de luz, fotosíntesis artificial (oxidación), catálisis, biomedicina por ejemplo, en imágenes de oxígeno y terapia fotodinámica (PDT) y optoelectrónica como diodos emisores de luz (OLED) [49,83] puesto que son muy estables con propiedades fotofísicas y fotoquímicas únicas. [84]

Las metaloporfirinas naturales (Figura 12) se encuentran entre las más importantes para el almacenamiento y la transferencia de oxígeno y la fotosíntesis. [38,85] También, las metaloporfirinas sintéticas son particularmente adecuadas para su funcionalización, siendo claves para adaptar sensores, catalizadores y otros dispositivos cuyo principio funcional es la captación de luz [86] y son utilizadas como componentes eficaces fotoexcitados de donantes de electrones o energía. [87]

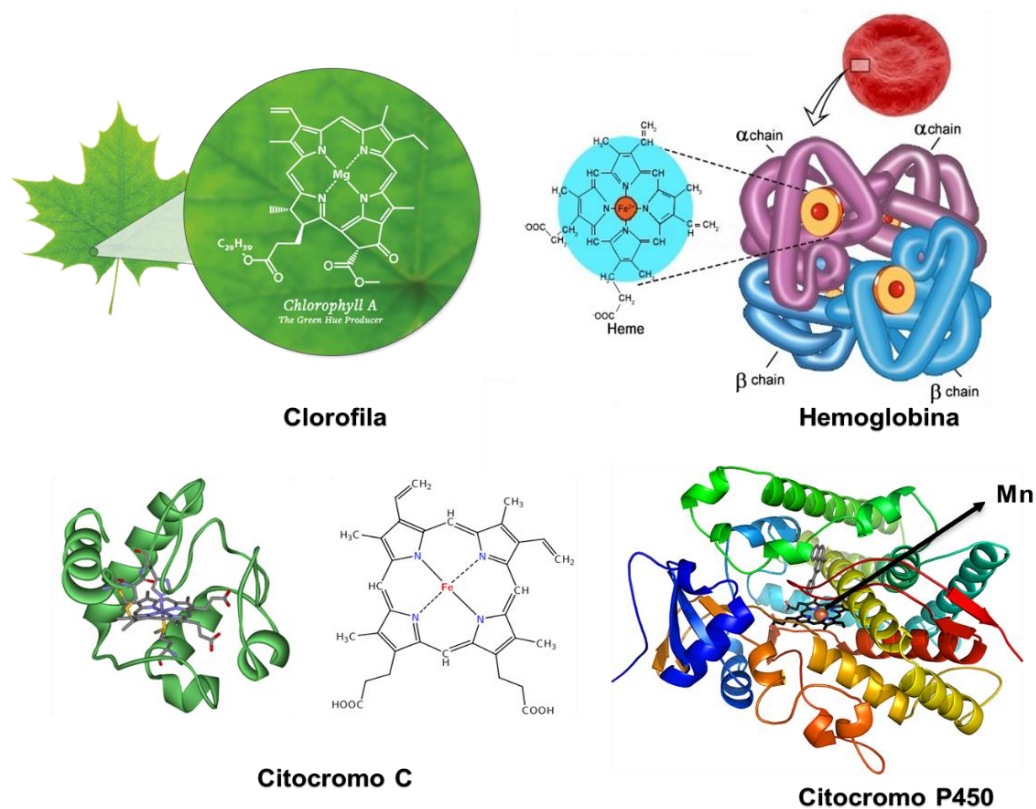


Figura 12. Estructuras porfirinas naturales.

1.4.3 PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE LA PORFIRINA BASE LIBRE Y METALADAS

El espectro de UV-vis se obtiene a partir de las transiciones electrónicas, es decir, la promoción de electrones de un nivel de energía a otro. [59] En el espectro de absorción se puede encontrar información suficiente para saber de qué porfirina se trata: base libre, metalada o meso sustituida.

El espectro de absorción de las porfirinas (Figura 13a) se caracteriza por una banda intensa alrededor de 390 - 430 nm, correspondiente a la transición del segundo estado excitado ($S_0 \rightarrow S_2$), conocida como banda Soret o banda B. Además, es posible

observar de dos a cuatro bandas con absorción más débil, conocidas como bandas Q^n ($n = 1, 2, 3, 4$) [88], las cuales aparecen entre 480 y 700 nm; estas son correspondientes a la transición del primer estado excitado ($S_0 \rightarrow S_1$). En contraste, la tetrafenilporfirina coordinada con Zinc (ZnTPP) muestra la banda Soret alrededor de 390 - 430 nm y sólo dos bandas Q a 548 nm y 586 nm. (Figura 13b). [89] Aunque los espectros de absorción de las metaloporfirinas son similares, éstos son característicos de cada una de ellas. Se pueden observar desplazamientos batocrómicos e hipsocrómicos dependiendo del metal coordinado con la porfirina ó la aparición de una nueva banda, también denominada banda Soret como es el caso de las porfirinas metaladas con manganeso. [90] De igual manera se puede observar una disminución de las bandas Q a solo una de ellas, como es el caso de las porfirinas metaladas con cobre. [91]

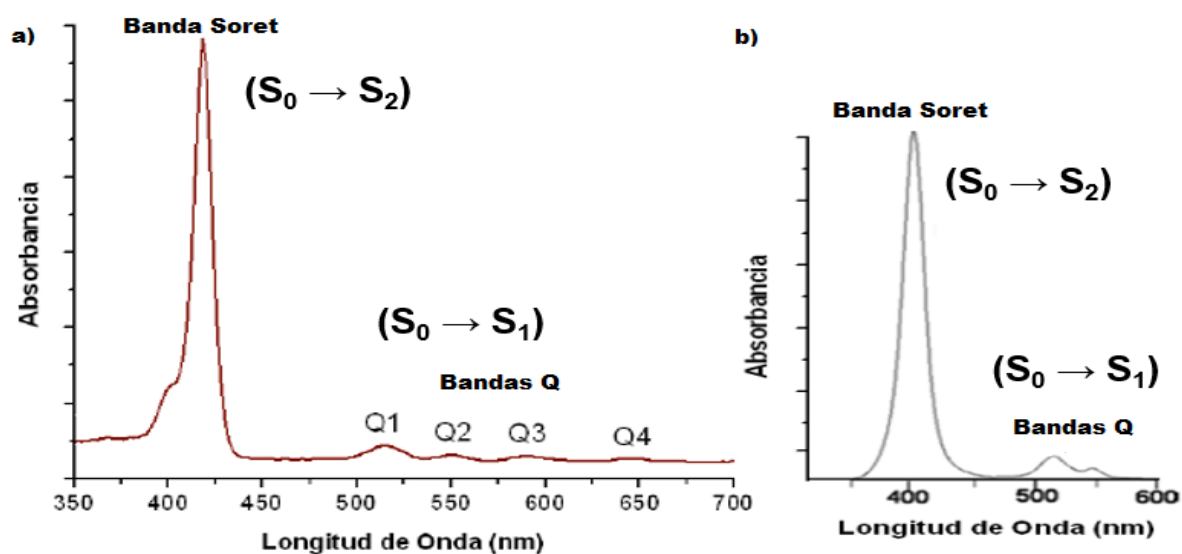


Figura 13. Espectro de absorción de la porfirina con la correspondiente banda Soret y bandas Q^n . **a)** Porphirina base libre **b)** Porphirina metalada

La fluorescencia es otro fenómeno que ha sido muy estudiado en las porfirinas. La presencia de grupos electroattractores en la porfirina provoca una disminución en la densidad electrónica de ésta, con lo que la transición $n \rightarrow \pi_1^*$ se encuentra prohibida; además, el cruce intersistema producido por una transición $S_1 \rightarrow T_1$ se intensifica, con lo que disminuye la fluorescencia de la porfirina. [75]

Por lo general, los espectros de emisión de las porfirinas base libre se caracterizan por presentar dos zonas de emisión: la primera situada entre 400 y 500 nm, que corresponde a las transiciones $S_{(1,0)} \rightarrow S_{(0,0)}$ y la segunda ubicada entre 550 y 800 nm, debida a las transiciones $S_{(1,0)} \rightarrow S_{(0,1)}$, las cuales son de menor energía. [75]

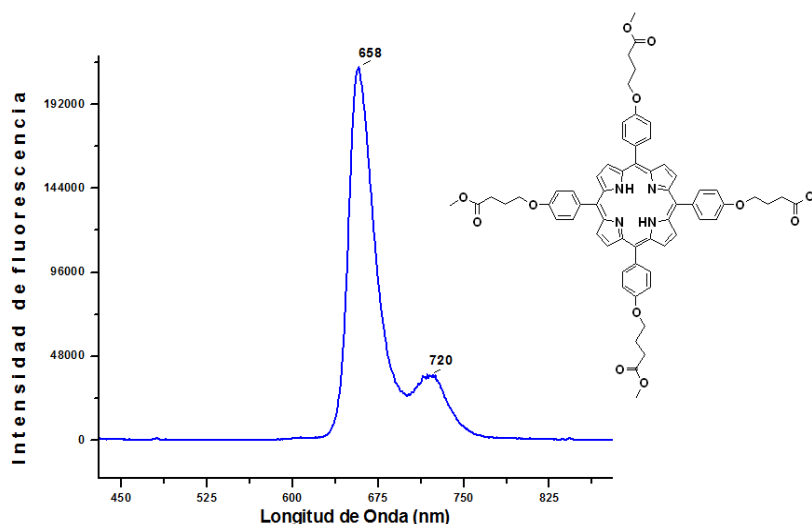


Figura 14. Estructura y espectros de emisión porfirina base libre meso-sustituida.

La Figura 14 corrobora lo anterior, en esta se puede observar el espectro de emisión de una porfirina base libre meso-sustituida, mostrando las señales debidas a las transiciones previamente mencionadas. La primer transición $S_{(1,0)} \rightarrow S_{(0,0)}$ aparece a $\lambda = 658$ nm, mientras que la segunda transición $S_{(1,0)} \rightarrow S_{(0,1)}$ se observa a $\lambda = 720$ nm.

CAPÍTULO 2

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2.1 JUSTIFICACIÓN

El estudio de sistemas basados en polímeros y dendrímeros con unidades de cromóforos en sistemas donador-aceptor es un tema que permanece abierto a la incorporación de nuevos sistemas que permitan resolver el problema de imitar procesos de transferencia de energía, por lo tanto las contribuciones que se realicen en este campo, serán relevantes y apoyaran de forma directa a los procesos de recolección de luz. Lo novedoso de este proyecto radica en la síntesis de nuevos sistemas donador-aceptor, pireno-porfirina base libre y metalada. Se usarán dendrímeros con número de unidades de pireno diferentes y varios metales en el núcleo porfirínico. Es importante observar los cambios que se producen en las propiedades fotofísicas de los compuestos, como por ejemplo, el coeficiente de absorción molar, tiempo de vida media, longitud de onda de absorción y emisión dependiendo del sistema porfirínico metalado que se trate. Con éste objetivo se debe optimizar las síntesis de los compuestos para que se puedan describir las mejores condiciones para que estos sistemas se puedan utilizar en dispositivos como captadores de luz.

2.2 OBJETIVO GENERAL

Realizar el estudio de las propiedades ópticas de acuerdo a la relación estructura-propiedades de nuevas moléculas dendríticas, que contienen unidades de porfirina (base libre y metalada) como aceptores de energía y moléculas de pireno como grupos donadores.

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

2.2.1 OBJETIVOS PARTICULARES:

1. Sintetizar nuevos dendrones que contienen grupos pireno en la periferia mediante el método convergente de Fréchet y llevar a cabo su caracterización estructural mediante las técnicas de RMN ^1H , ^{13}C y espectrometría de masas.
2. Sintetizar y caracterizar (utilizando RMN ^1H , ^{13}C , espectrometría de masas) las porfirinas base libre dendronizadas con unidades pireno.
3. Sintetizar y caracterizar (espectrometría de masas) las porfirinas metaladas dendronizadas con unidades pireno.
4. Realizar el estudio de las propiedades fotofísicas (absorción, fluorescencia) de las macromoléculas obtenidas.
5. Establecer la relación entre el tipo de estructura molecular y la transferencia de energía (E_{FRET}) de los sistemas macromoleculares pireno-porfirina.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

Todos los reactivos se adquirieron de Aldrich y se usaron tal como se recibieron. Los disolventes empleados en las reacciones se purificaron por destilación simple con la ayuda de un agente desecante (Sodio metálico para THF, sulfato de magnesio para Acetona). Las purificaciones se realizaron por medio de columnas cromatográficas, las cuales se llevaron a cabo en alúmina neutra o sílica gel, empaquetado en columnas de vidrio.

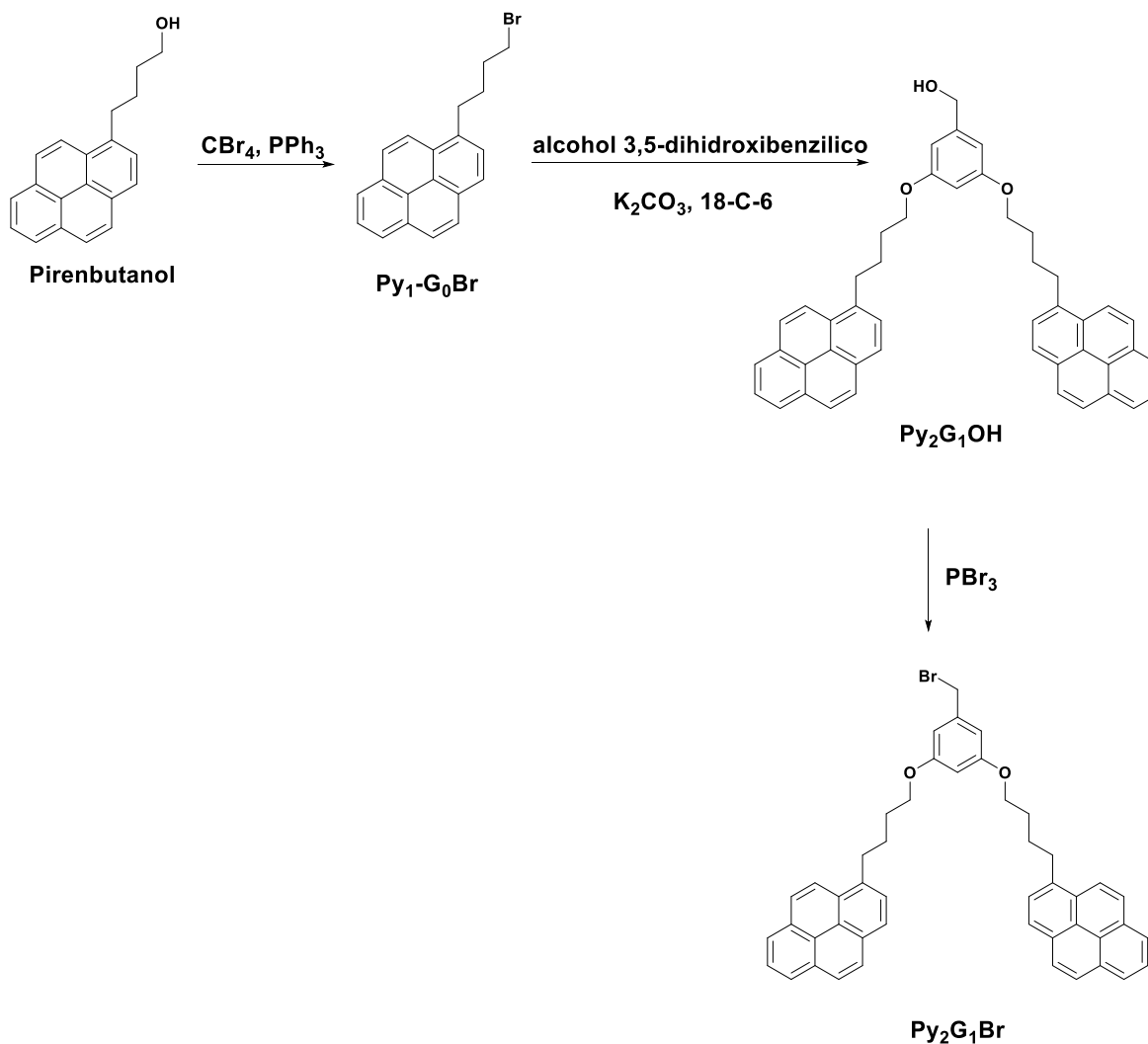
Los espectros de RMN se registraron en un equipo Bruker Avance 400 MHz, funcionando a 400 y 100 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Las mediciones del tiempo de vuelo de ionización por desorción con láser asistido por matriz (MALDI-TOF) se realizaron en un espectrómetro Bruker Daltonics Flex Analysis. Los estudios de análisis elemental se realizaron en un equipo Thermo Scientific, modelo Flash 2000 con una temperatura del horno: 950 °C. Para los espectros de absorción de los diferentes compuestos se empleó un espectrofotómetro Unicam UV300. Los espectros de absorción se adquirieron con una célula de cuarzo de 1 cm de longitud de recorrido para determinar el coeficiente de absorción molar de las construcciones en la banda de Soret para la porfirina y a 344 nm para la banda de pireno.

Los espectros de fluorescencia de estado estacionario se registraron en un espectrofluorómetro Horiba Fluorolog3 con lámpara de Xenón como fuente de luz. Los anchos de hendidura en los monocromadores de excitación y emisión se ajustaron a 1 y 1 nm, respectivamente. La concentración para todos los compuestos fue de 1.0×10^{-7} y 1.3×10^{-6} M para la porfirina y el pireno, respectivamente.

Los experimentos realizados durante ésta investigación se realizaron por triplicado para estudiar la reproducibilidad de cada uno de los experimentos mencionados, donde se encontró una excelente reproductibilidad del método de síntesis, por lo tanto se reportan las condiciones óptimas para la obtención de los compuestos dendríticos porfirina-pireno a base libre y metalados.

3.1 SÍNTESIS DE LOS DENDRONES BROMADOS CON UNIDADES DE PIRENO

Para la síntesis de las porfirinas base libre y metaladas, se sintetizaron dendrones de Py_1G_0Br y Py_2G_1Br (Esquema 2) generación cero y primera generación, que se sintetizaron de acuerdo con las metodologías informadas anteriormente por nuestro grupo de investigación. [46,92]



Esquema 2. Ruta sintética de los dendrones bromados con unidades de pireno. I. (1) Pirenbutanol en THF, Br_4 , PPh_3 , 0° (2) Ta, 13h. 92% II. Alcohol 3,5-dihidroxibenzílico en acetona, K_2CO_3 , 18-c-6, Tr, 72h. 75% III. $\text{Py}_2\text{G}_1\text{OH}$ en DMF, PBr_3 , Tr, 10 min. 65%

3.1.1 SÍNTESIS DEL DENDRÓN DE GENERACIÓN CERO “ $\text{Py}_1\text{G}_0\text{Br}$ ”

A una solución de 1-pirenbutanol (1.0 g, 3.94 mmol) en 25 mL de THF anhidro enfriada a 0°C en baño de hielo, bajo atmósfera de argón, se añadieron 1.4 equivalentes de CBr_4 (1.83 g, 5.57 mmol) y 1.4 equivalentes de PPh_3 (1.45 g, 5.57 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo a 0°C , hasta observar la presencia de un precipitado blanco. A continuación, se retiró del baño de hielo y se dejó durante 13 horas a temperatura

ambiente. **(Esquema 2)** Transcurrido este tiempo, la reacción se filtró con colchón de celita y se concentró a presión reducida. La purificación se realizó por cromatografía en columna de sílica gel, empleando inicialmente como eluyente hexano y posteriormente una mezcla hexano-diclorometano en proporciones 8:2 (vol/vol). El producto puro fue un sólido blanco. Rendimiento: 92%.

^1H RMN (400 MHz; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})= 8.28\text{-}7.84$ (9H, m, H_{Py}), 3.49-3.44 (2H, m, H_4), 3.39-3.35 (2H, m, H_1), 2.05-2.01 (4H, m, H_2 , H_3).

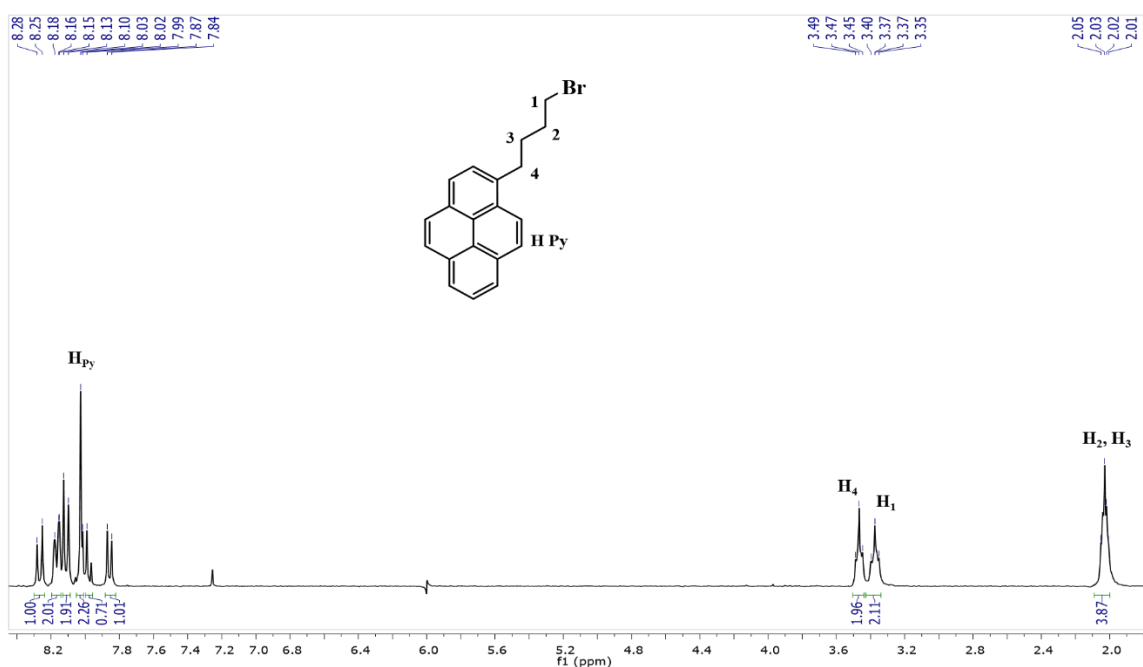


Figura 15. Espectro de ^1H RMN con asignación de señales para el compuesto $\text{Py}_1\text{G}_0\text{Br}$.

3.1.2 SÍNTESIS DEL DENDRÓN DE PRIMERA GENERACIÓN “Py₂G₁Br”

Esta síntesis se realiza en dos etapas:

3.1.2.1 SÍNTESIS Py₂G₁OH: A una solución de 2.2 equivalentes de Py₁G₀Br (1.0 g, 2.98 mmol) en 80 mL de acetona anhidra, bajo atmósfera de argón, se agregaron 1 equivalente del alcohol 3,5-dihidroxibencílico (0.19 g, 1.36 mmol) y 5 equivalentes de K₂CO₃ (0.94 g, 6.79 mmol) y éter 18-corona-6 en cantidad catalítica. La mezcla de reacción se calentó a reflujo (60 °C), durante 72 horas con agitación vigorosa (**Esquema 2**). El crudo de la reacción fue extraído con agua y diclorometano en tres ocasiones, la fase orgánica fue secada con sulfato de magnesio anhidro, filtrada y concentrada a presión reducida. Este producto fue purificado por precipitación en una mezcla hexano-diclorometano. El producto puro fue un sólido blanco. Rendimiento: 75%.

¹H RMN (400 MHz; CDCl₃) δ(ppm)= 8.29-7.86 (18H, m, H_{py}), 6.48 (2H, d, J = 2.1 Hz, H₂), 6.36 (1H, t, J = 2.1 Hz, H₃), 4.58 (2H, d, J=3.8 Hz, H₁), 3.99 (4H, t, J = 5.8 Hz, H₄), 3.41 (4H, t, J = 7.6 Hz, H₇), 2.17-1.91 (8H, m, H₅, H₆).

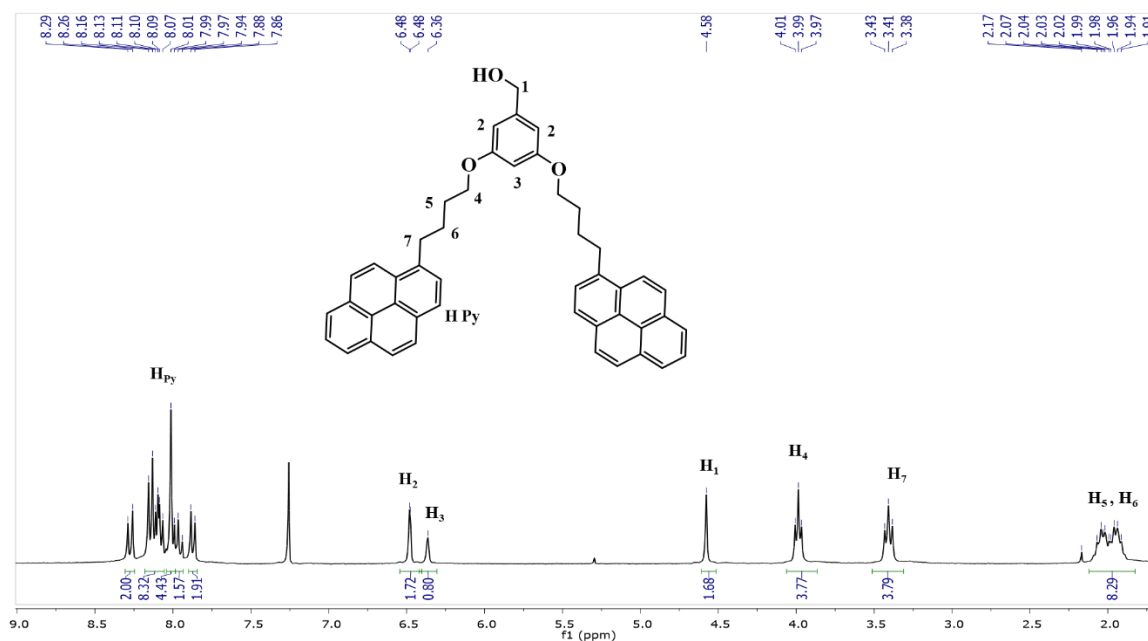


Figura 16. Espectro de ^1H RMN con asignación de señales para el compuesto $\text{Py}_2\text{G}_1\text{OH}$

3.1.2.2 SÍNTESIS $\text{Py}_2\text{G}_1\text{Br}$: A una mezcla de 14 equivalentes de PBr_3 (0.4 mL, 4.25 mmol) en 42 equivalentes de DMF anhidra (1 mL, 12.86 mmol) a 0°C en baño de hielo, bajo atmósfera de argón, se agregó una solución de 1 equivalente de $\text{Py}_2\text{G}_1\text{OH}$ (0.2 g, 0.309 mmol) en 2 mL de DMF anhidro. La mezcla de reacción fue sonicada con ultrasonido durante 10 minutos y se intercaló con calentamiento a 40°C , durante el tiempo mencionado. Se observó la formación de un sólido blanco. **(Esquema 2)** Para desactivar la reacción se utiliza una solución saturada de NaHCO_3 , la cual fue agregada gota a gota hasta que el PBr_3 dejara de reaccionar. Se realizaron dos lavados utilizando agua y diclorometano. La fase orgánica se secó con MgSO_4 anhidro y se concentró a presión reducida. Este producto fue purificado mediante una columna cromatográfica de sílica gel, empleando inicialmente como eluyente una mezcla hexano-diclorometano en proporciones 8:2 (vol/vol) y posteriormente el producto se eluyó en una mezcla

hexano-diclorometano en proporciones 4:6 (vol/vol). El producto puro fue un sólido amarillento. Rendimiento: 65%.

^1H RMN (400 MHz; CDCl_3) δ (ppm)= 8.29-7.86 (18H, m, H_{Py}), 6.50 (2H, d, $J = 2.1$ Hz, H_2), 6.35 (1H, t, $J = 2.1$ Hz, H_3), 4.36 (2H, d, $J=3.8$ Hz, H_1), 3.97 (4H, t, $J = 5.8$ Hz, H_4), 3.41 (4H, t, $J = 7.6$ Hz, H_7), 2.07-1.91 (8H, m, H_5 , H_6).

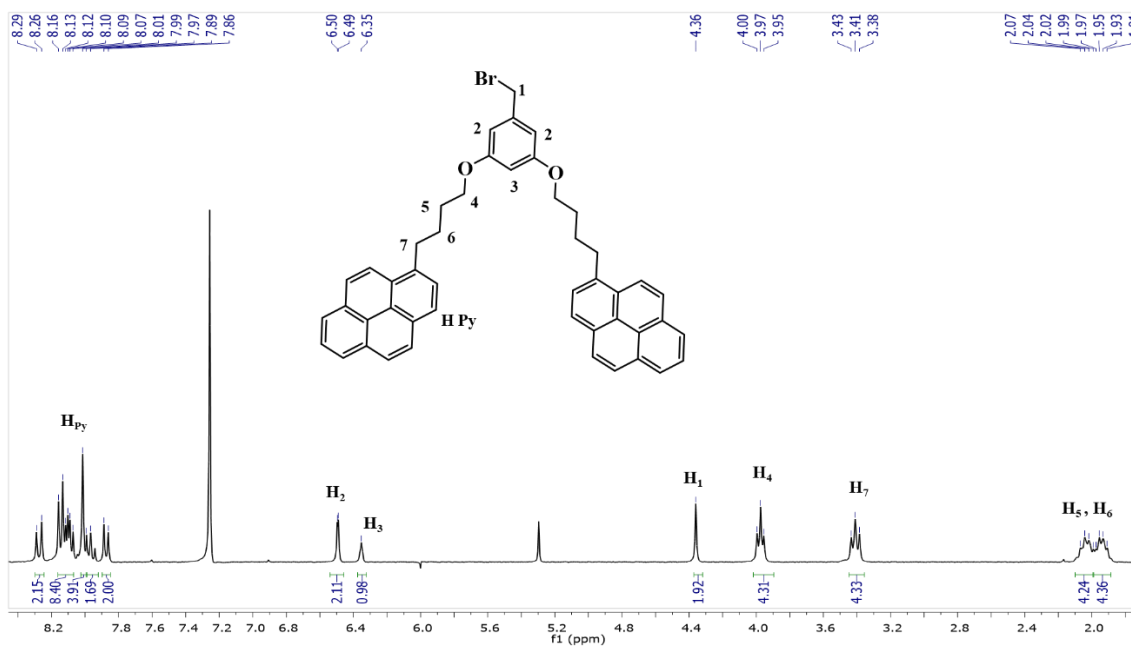
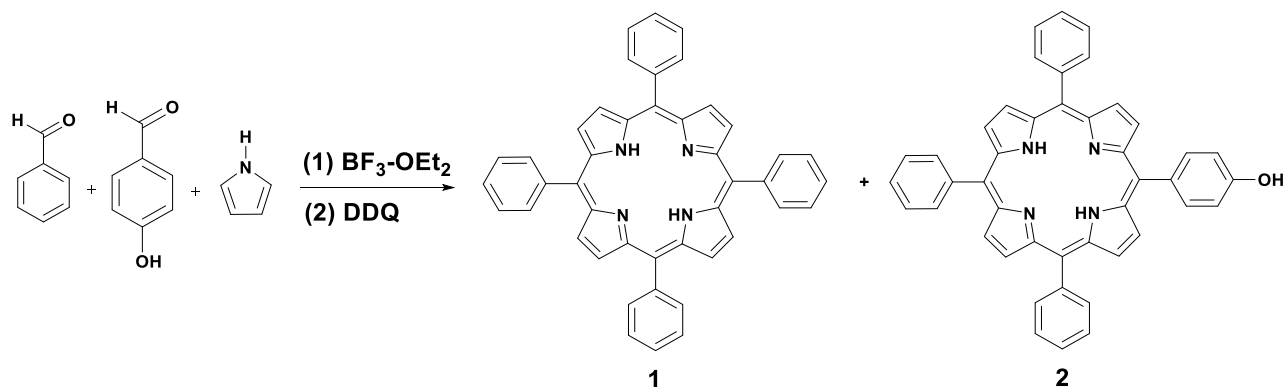


Figura 17. Espectro de ^1H RMN con asignación de señales para el compuesto $\text{Py}_2\text{G}_1\text{Br}$

3.2 SÍNTESIS DE PORFIRINAS MONOSUSTITUÍDAS BASE LIBRE

3.2.1 SÍNTESIS DE 5,10,15,20-TETRAFENILPORFIRINA (TPP) (1) Y 5-(4-HIDROXIFENIL) -10,15,20-TRIFENILPORFIRINA (Porf-OH) (2)



Esquema 3. Esquema general de síntesis porfirinas monosustituídas base libre: I. (1) CH_2Cl_2 , $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$, Ta, 15 min (2) DDQ, Ta, 1h. **1**) 17%, **2**) 14%

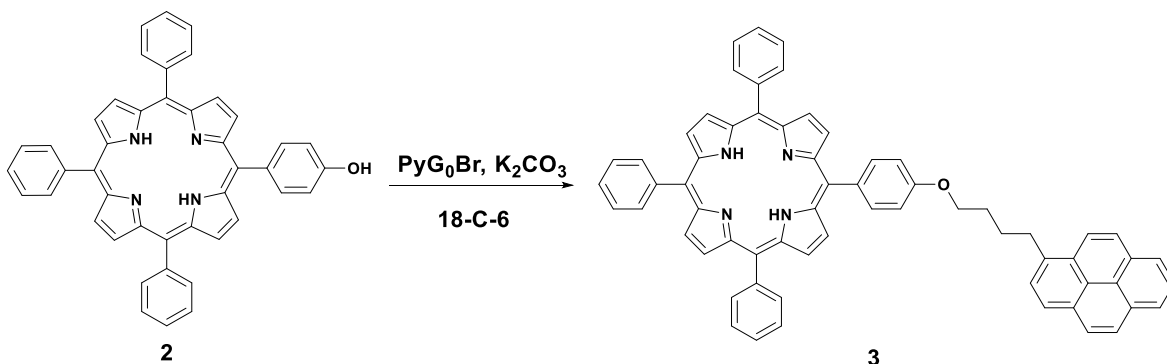
Los compuestos **1** y **2** se sintetizaron de acuerdo con el método publicado por nuestro grupo de investigación, [93,94] siguiendo el procedimiento general reportado por Lindsey [95]

Una mezcla de **1** equivalente p-hidroxibenzaldehído (2.44 g, 19.9 mmol), 3 equivalentes de benzaldehído (6.36 g, 59.9 mmol, 6.36 mL) y 4 equivalentes de pirrol (5.36 g, 79.8 mmol, 5.44 mL) en 600 mL de diclorometano anhidro se agitó vigorosamente durante 15 minutos. Se adicionaron 0.4 equivalentes de trifluoruro de boro eterato de dietilo ($\text{BF}_3\text{-OEt}_2$) (1.13 g, 79.2 mmol, 0.978 mL), se observa un cambio de coloración a rosa oscuro con la subsecuente formación de un precipitado. La reacción se prolonga durante 15 minutos. Acto seguido, se agregan 4 equivalentes de 2,3-dicloro-5,6-diciano-

p-benzoquinona (DDQ) (10.88 g, 48.6 mmol); la reacción se deja en agitación vigorosa a temperatura ambiente durante 1 hora, observando un cambio de coloración a negro. Por último, se agrega trietilamina (2.178 g, 21.5 mmol, 3 mL) para detener la reacción (Esquema 3). Se realizó la respectiva purificación de los compuestos deseados, utilizando cromatografía en columna con sílica gel y utilizando una mezcla de eluyentes hexano-cloroformo en proporciones 7:3 (vol/vol), aumentando en un gradiente la polaridad. La porfirina **1** simétrica se obtuvo como un sólido púrpura (1,99 g, 17%) y la porfirina **2** asimétrica se obtuvo también como un sólido púrpura (1,66 g, 14%).

TPP (1) δ ^1H (400 MHz; CDCl_3)= 8.86 (8 H, s, H7), 8.22 (8H, d, J = 7.6 Hz, H2), 7.72-7.79 (12H, m, H1, H3), -2.76 (2H, s, NH) δ ^{13}C (100 MHz; CDCl_3)= 142.3, 134.6, 127.7, 126.7, 120.2. UV-Vis: λ_{max} (THF) / nm 418 ϵ / $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 451,000), 513, 548, 593 and 649 nm. Análisis Elemental: Encontrado: C, 95.10; N, 8.99; H, 4.86. $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4$: requerido C, 85.97; N, 9.11; H, 4.92%. **Porf-OH (2)** δ ^1H (400 MHz; CDCl_3)= 8.89-8.84 (8H, m, H7, H8, H12, H13), 8.23-8.20 (6H, m, H3), 8.07 (2H, d, J = 8.6 Hz, H2'), 7.79-7.74 (9H, m, H1, H2), 7.20 (2H, d, J = 8.4 Hz, H3'), -2.79 (2H, s, NH). δ ^{13}C (100 MHz; CDCl_3)= 158.7, 142.3, 135.6, 134.8, 134.7, 129.3, 127.8, 126.8, 120.2, 120.1, 112.9. UV-Vis: λ_{max} (THF) / nm 418 (ϵ / $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 451 000), 513, 548, 593 and 649 nm.

3.2.2 SÍNTESIS DE 5,10,15-TRIFENIL-20-(4-(4-(PIREN-1-IL)BUTOXI)FENIL) PORFIRINA (Porf-0-Py₁G₀) (3)



Esquema 4. Esquema general de síntesis porfirina monosustituída base libre de generación cero: Acetona, $\text{Py}_1\text{G}_0\text{Br}$, K_2CO_3 , 18-C-6, reflujo, 72h, 96%.

Una mezcla de 1 equivalente de $\text{Py}_1\text{G}_0\text{Br}$ (96 mg, 0.28 mmol) y 1 equivalente de Porf-OH (180 mg, 0.28 mmol) se disolvieron en 100 mL de acetona anhidra, se agregaron a la mezcla de reacción 5 equivalentes de K_2CO_3 (197 mg, 1.43 mmol) y éter 18 corona 6 en cantidad catalítica. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 72 horas en atmósfera inerte. (Esquema 4) Después de este tiempo, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se concentró al vacío. El crudo de la reacción se disolvió en diclorometano y se lavó con agua, hasta que la fase acuosa dejara de fluorescer. La fase orgánica se concentró a presión reducida y el producto bruto se purificó utilizando una columna cromatográfica de sílica gel, utilizando como eluyente hexano- CH_2Cl_2 en proporciones 9:1 (vol/vol), aumentando el gradiente de polaridad hasta llegar a una mezcla de eluyentes CH_2Cl_2 -MeOH en proporciones 9,5:0,5 (vol/vol). El producto final se obtuvo como un sólido púrpura (245 mg, 96%).

^1H RMN (400 MHz; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$ = 8.91-8.85 (8H, m, H7, H8, H12, H13), 8.43 (1H, d, J = 8.4 Hz, Hpy), 8.26-8.19 (10H, m, 4Hpy, 6H2), 8.14 (2H, d, J = 8.1 Hz, H2'), 8.09-8.0 (4H, m, Hpy), 7.83 -7.76 (9H, m, H1, H3), 7.29 (2H, d, J = 7.3 Hz, H3'), 4.35 (2H, t, J = 6.0 Hz, H5'), 3.59 (2H, t, J = 7.4 Hz, H8'), 2.31-2.18 (4H, m, H6', H7'), -2.74 (2H, s, NH).

^{13}C RMN (100 MHz; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$ = 158.9, 142.2, 136.6, 135.6, 134.5, 134.4, 131.4, 130.9, 129.9, 128.7, 127.7, 127.5, 127.3, 126.7, 125.8, 125.2, 125.1, 124.9, 124.8, 124.7, 123.4, 120.1, 120.0, 119.9, 112.7, 68.1, 33.3, 29.4, 28.4. MS (ESI) m/z calculado para $\text{C}_{64}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}$ $[\text{M}]^+$: 887.10; Encontrado 887.37. UV-Vis: λ_{max} (THF) / nm 344, 417, (ϵ / $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 63 000, 467 000), 512, 549, 592 and 648 nm. Análisis Elemental: Encontrado: C, 83.31; N, 5.55; H, 5.29. $\text{C}_{64}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}$: requerido C, 86.65; N, 6.32; H, 5.23%. R_f (Hexano/ CH_2Cl_2 : 1/1) = 0.57.

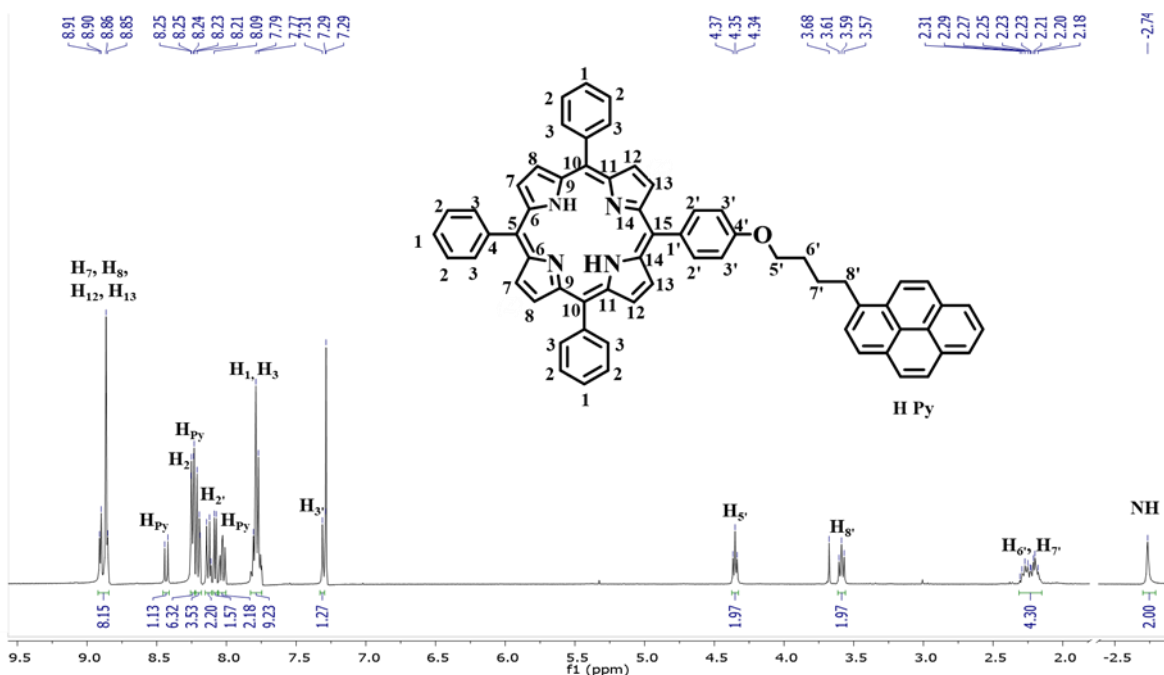
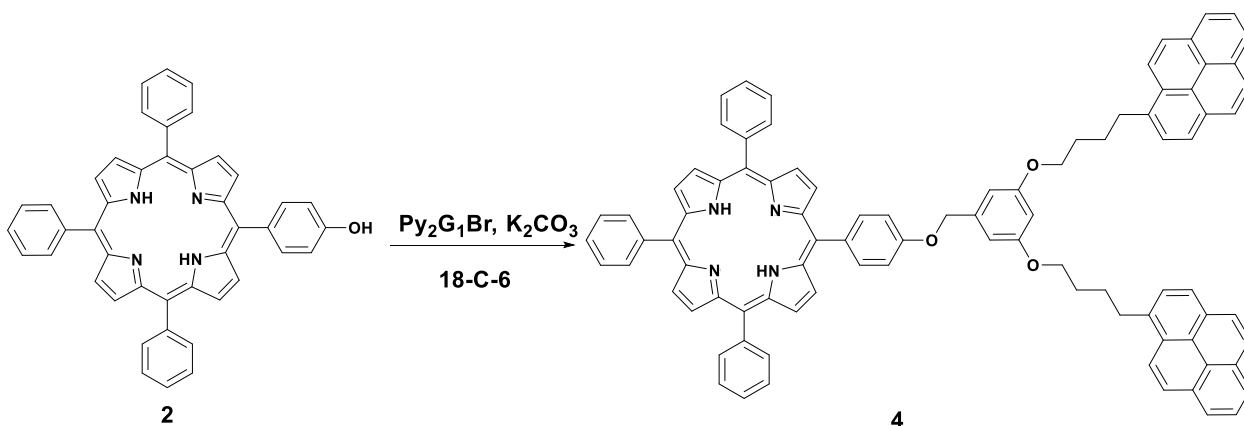


Figura 18. Espectro de ^1H RMN con asignación de señales para el compuesto 3.

3.2.3 SÍNTESIS DE 5-(4-((3,5-BIS(4-(PIREN-1-IL)BUTOXI)BENCIL)OXI)FENIL)-10,15,20-TRIFENILPORFIRINA (Porf-0-Py₂G₁) (4)



Esquema 5. Esquema general de síntesis porfirina monosustituída base libre de primera generación: DMF, $\text{Py}_2\text{G}_1\text{Br}$, K_2CO_3 , 18-C-6, reflujo, 72h, 90%.

Una mezcla de 1 equivalente de $\text{Py}_2\text{G}_1\text{Br}$ (113 mg, 0.16 mmol) y 1 equivalente de Porf-OH (100 mg, 0.16 mmol) se disolvieron en 100 mL de DMF anhidro; a continuación se agregaron 5 equivalentes de K_2CO_3 (109 mg, 0.79 mmol) y éter 18 corona 6 en una cantidad catalítica. La mezcla de reacción se llevó a reflujo durante 72 horas en atmósfera inerte. (Esquema 5) Después de transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se concentró a presión reducida. El crudo de la reacción se disolvió en diclorometano y se lavó con agua hasta que la fase acuosa dejara de fluorescer. La fase orgánica se concentró a presión reducida y el producto se purificó, utilizando una columna cromatográfica de sílica gel, utilizando como eluyentes hexano- CH_2Cl_2 en proporciones 8:2 (vol/vol) aumentando el gradiente de polaridad hasta llegar a una mezcla de eluyentes CH_2Cl_2 -MeOH en proporciones 9:1 (vol/vol). El producto se obtuvo como un sólido esponjoso púrpura (180 mg, 90%).

^1H RMN (400 MHz; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})= 9.07\text{-}8.99$ (8H, m, H7, H8, H12, H13). 8.39-8.36 (6H, m, H2), 8.33 (2H, d, $J = 9.3$ Hz, Hpy), 8.22 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H2'), 8.17-7.96 (14H, m, Hpy), 7.91 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, Hpy), 7.88-7.83 (9H, m, H1, H3), 7.38 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H3'), 6.83 (2H, d, $J = 2.1$ Hz, H7'), 6.63 (1H, t, $J = 2.1$ Hz, H8'), 5.18 (2H, s, H5'), 4.13 (4H, t, $J = 6.2$ Hz, H9'), 3.45 (4H, t, $J = 7.6$ Hz, H12'), 2.09 (8H, m, H10', H11'), -2.52 (2H, s, NH). ^{13}C RMN (100 MHz; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})= 160.5, 142.2, 139.3, 136.5, 135.6, 134.8, 134.6, 131.4, 130.9, 129.8, 128.6, 127.7, 127.5, 127.2, 126.7, 126.6, 125.8, 125.1, 125, 124.86, 124.83, 124.7, 123.4, 120.1, 120, 113.2, 106.1, 101.08, 70.3, 67.9, 33.2, 29.2, 28.3$. MS (MALDI-TOF) m/z calculado para $\text{C}_{91}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_3$ $[\text{M}]^+$: 1265.57; Encontrado 1265.55. UV-Vis: λ_{max} (THF) / nm 344, 418, ($\epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 101 000, 456 000), 512, 549, 592 and 648 nm. Análisis Elemental: Encontrado: C, 84.74; N, 4.51; H, 5.55. $\text{C}_{91}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_3$: requerido C, 86.36; N, 4.43; H, 5.42%. R_f (Hexano/ CH_2Cl_2 : 4/6) = 0.4.

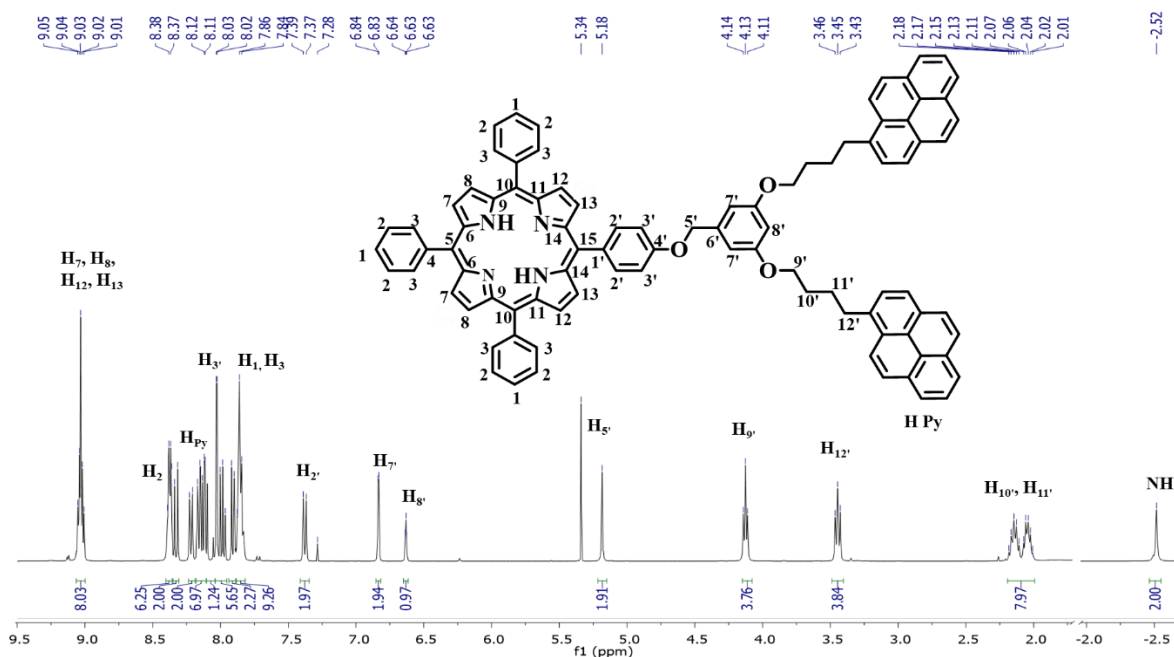


Figura 19. Espectro de ¹H RMN con asignación de señales para el compuesto 4.

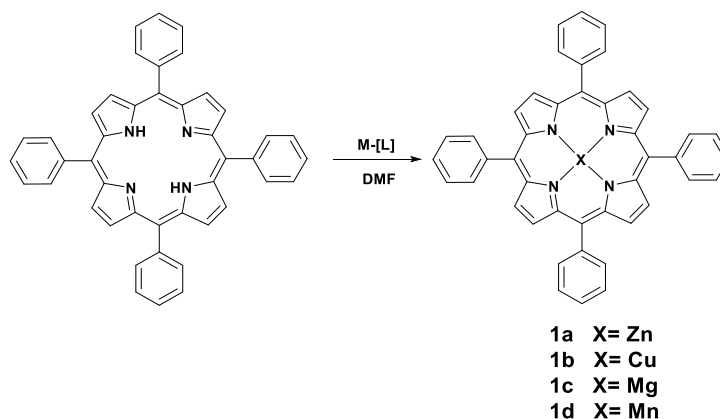
3.3 SÍNTESIS DE METALOPORFIRINAS MONOSUSTITUÍDAS

La síntesis de las metaloporfirinas se realizó de acuerdo a las siguientes metodologías de reacción.

- A.** La porfirina correspondiente y la sal metálica se disolvieron en DMF en atmósfera inerte y se calentaron a 110 °C. La reacción se monitoreó mediante espectroscopía UV-Vis. Se observó que la reacción se terminó después de 3 horas. La purificación de las porfirinas metaladas se llevó a cabo mediante precipitación utilizando una mezcla de diclorometano-hexano.

B. La porfirina correspondiente y la sal metálica se disolvieron en DMF en atmósfera inerte y se calentaron a reflujo. La reacción se monitoreó mediante espectroscopía UV-Vis. Se observó que la reacción terminó después de 12 horas. La purificación de las porfirinas metaladas se llevó a cabo mediante precipitación de una mezcla de diclorometano-hexano.

3.3.1 SÍNTESIS DE LA SERIE M-[TPP]



Esquema 6: Esquema general de metalación M-TPP: DMF, M-[L], calentamiento.

3.3.1.1 Zn-TPP (1a): Una mezcla de 1 equivalente de TPP (300 mg, 0.48 mmol) y 5 equivalentes de Zn (CH_3CO_2)₂·2H₂O (448 mg, 2.44 mmol), siguiendo la metodología de metalación A. [91,96] El compuesto **1a** se obtuvo como un sólido púrpura claro (147 mg, 45 %). (Esquema 6)

^1H RMN (400 MHz; CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 8.95$ (8 H, m), 8.24-8.21 (8H, m), 7.79-7.72 (12H, m). MS (MALDI-TOF) m/z calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{ZnN}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 678.12; Encontrado 678.16. UV-Vis: λ_{max} (THF) / nm 423 ($\epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 661,500), 556 and 593 nm. Análisis Elemental: Encontrado: C, 77.86; N, 8.23; H, 4.08. $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{ZnN}_4$: requerido C, 77.93; N, 8.26; H, 4.16%.

3.3.1.2 Cu-TPP (1b): Una mezcla de 1 equivalente de TPP (200 mg, 0.33 mmol) y 10 equivalentes de $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (438 mg, 3.26 mmol), siguiendo el procedimiento de metalación A. [97] El compuesto **1b** se obtuvo como un sólido púrpura oscuro (161 mg, 72%). (Esquema 6)

MS (MALDI-TOF) m/z Calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{CuN}_4$ $[\text{M}]^+$: 676.27; Encontrado 676.25. UV-Vis: λ_{max} (THF) / nm 415 ($\epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 439 500), 540 nm. Análisis Elemental: Encontrado: C, 78.13; N, 8.16; H, 4.09. $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{CuN}_4$: requerido C, 78.15; N, 8.12; H, 4.17%.

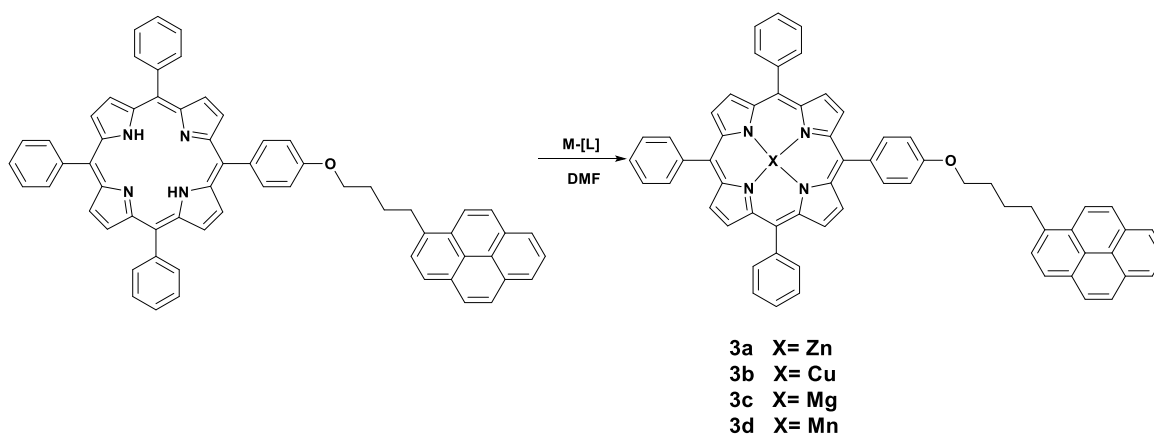
3.3.1.3 Mg-TPP (1c): Una mezcla de 1 equivalente de TPP (300 mg, 0.48 mmol) y 20 equivalentes de $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2094 mg, 9.77 mmol) en medio básico utilizando 20 equivalentes de trietilamina (988 mg, 1.36 ml, 9.77 mmol), siguiendo procedimiento de metalación B. [97] El compuesto **1c** se obtuvo como un sólido verde (172 mg, 56%). (Esquema 6)

^1H RMN (400 MHz; CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 8.84$ (8 H, m), 8.24-8.21 (8H, m), 7.75-7.71 (12H, m). MS (MALDI-TOF) m/z calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{MgN}_4$ $[\text{M}]^+$: 637.03; encontrado 637.02. UV-Vis: λ_{max} (THF) / nm 429 ($\epsilon / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 552 500), 571 and 613 nm. Análisis Elemental: Encontrado: C, 82.93; N, 8.74; H, 4.38. $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{MgN}_4$: requerido C, 82.96; N, 8.80; H, 4.43%.

3.3.1.4 MnCl-TPP (1d): Una mezcla de 1 equivalente de TPP (300 mg, 0.48 mmol) y 5 equivalentes de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (483 mg, 2.44 mmol), siguiendo la metodología de metalación B. [98] El compuesto **1d** se obtuvo como un sólido verde (153 mg, 45%). (Esquema 6)

MS (ESI) m/z Calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{MnN}_4\text{Cl}$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$: 667.17; Encontrado 667.17. UV-Vis: λ_{max} (THF) / nm 369, 396, 476 ($\epsilon / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 35 000, 31 500, 69 000), 586 and 623 nm. Análisis Elemental: Encontrado: C, 75.14; N, 7.92; H, 4.00. $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{MnN}_4\text{Cl}$: requerido C, 75.16; N, 6.89; H, 4.01%.

3.3.2 SÍNTESIS DE LA SERIE M-[Porf-O-Py₁G₀]



Esquema 7: Esquema general de metalación M-PorfOPyG₀: DMF, M-[L], calentamiento.

3.3.2.1 Zn-PorfOPy₁G₀ (3a): Una mezcla de 1 equivalente de Porf-O-Py₁G₀ (150 mg, 0.17 mmol) y 5 equivalentes de Zn (CH₃CO₂)₂·2H₂O (117 mg, 0.85 mmol), siguiendo el procedimiento de metalación A. El compuesto **3a** se obtuvo como un sólido púrpura claro (162 mg, 84%). (Esquema 7)

¹H RMN (400 MHz; CDCl₃) δ(ppm)= 8.97-8.94 (8H, m), 8.43-8.39 (1H, m), 8.23-8.21 (9H, m), 8.12-8.05 (6H, m), 7.81-7.73 (9H, m), 7.26 (2H, m), 4.35-4.31 (2H, m), 3.61-3.54 (2H, m), 2.17-2.27 (4H, m). MS (MALDI-TOF) ^{m/z} calculado para C₆₄H₄₄ZnN₄O [M+H]⁺: 950.46; Encontrado: 951.92. UV-Vis: 344 nm (ε=55,000 cm⁻¹M⁻¹), 424 nm (ε=579,000 cm⁻¹M⁻¹), 556 y 593 nm. Análisis Elemental: Encontrado: C, 80.85; N, 5.86; H, 4.64. C₆₄H₄₄ZnN₄O: requerido C, 80.88; N, 5.89; H, 4.67%.

3.3.2.2 Cu-PorfOPy₁G₀ (3b): Una mezcla de 1 equivalente de Porf-O-Py₁G₀ (150 mg, 0.17 mmol) y 10 equivalentes de CuCl₂·4H₂O (227 mg, 1.69 mmol), siguiendo metodología de metalación A. El producto **3b** se obtuvo como un sólido púrpura oscuro (130 mg, 80%). (Esquema 7)

MS (MALDI-TOF) ^{m/z} calculado para C₆₄H₄₄CuN₄O [M + H]⁺: 948.60; Encontrado: 948.92. UV-Vis: 344 nm (ε=50,000 cm⁻¹M⁻¹), 416 nm (ε=495,000 cm⁻¹M⁻¹), 540 nm. Análisis Elemental: Encontrado: C, 80.97; N, 5.87; H, 4.64. C₆₄H₄₄CuN₄O: requerido C, 81.03; N, 5.91; H, 4.68%.

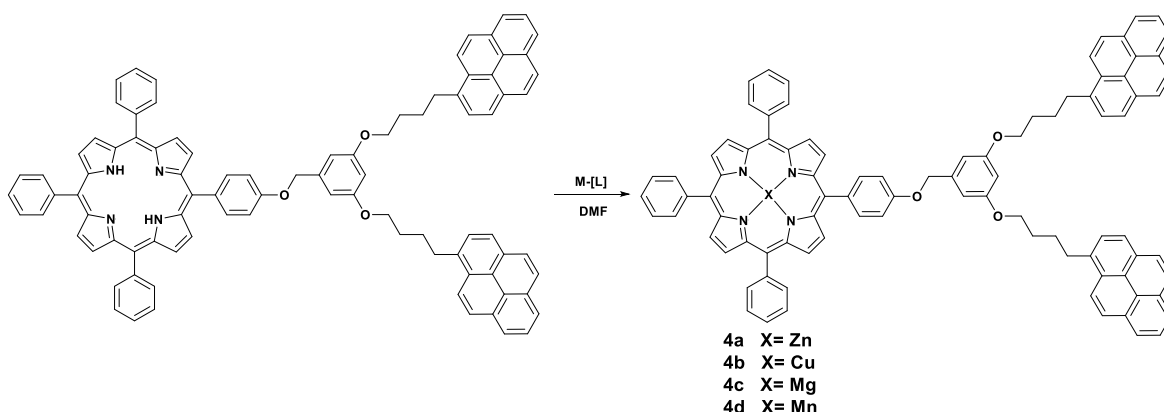
3.3.2.3 Mg-PorfOPy₁G₀ (3c): Una mezcla de 1 equivalente de Porf-O-Py₁G₀ (300 mg, 0.34 mmol) y 20 equivalentes de MgCl₂·4H₂O (1451 mg, 6.77 mmol) en medio básico usando 20 equivalentes de trietilamina (685 mg, 0.94 mL, 6.77 mmol) siguiendo el procedimiento de metalación B. El producto **3c** se obtuvo como un sólido verde (202 mg, 65%). (Esquema 7)

¹H RMN (400 MHz; CDCl₃) δ(ppm)= 8.88-8.84 (8H, m), 8.41-8.38 (1H, m), 8.20-8.15 (9H, m), 8.11-7.97 (6H, m), 7.76-7.70 (9H, m), 7.27 (2H, m), 4.29-4.24 (2H, m), 3.56-3.52 (2H, m), 2.16-1.70 (4H, m), MS (MALDI-TOF) ^{m/z} calculado para C₆₄H₄₄MgN₄O [M]⁺: 909.36; Encontrado: 909.88. UV-Vis: 344 nm (ε=48,000 cm⁻¹M⁻¹), 430 nm (ε=453,000 cm⁻¹M⁻¹), 571 y 613 nm Análisis Elemental: Encontrado: C, 84.48; N, 6.12; H, 4.83. C₆₄H₄₄MgN₄O: requerido C, 84.53; N, 6.16; H, 4.88%.

3.3.2.4 MnCl-PorfOPy₁G₀ (3d): Una mezcla de 1 equivalente de Porf-O-Py₁G₀ (300 mg, 0.34 mmol) y 5 equivalentes de MnCl₂·4H₂O (335 mg, 1.69 mmol), siguiendo la metodología de metalación B. El producto **3d** se obtuvo como un sólido verde (132 mg, 40%). (Esquema 7)

MS (ESI) ^{m/z} calculado para C₆₄H₄₄MnN₄OCl [M-Cl]⁺: 940.02; Encontrado: 939.29. UV-Vis: 344 nm (ε=79,000 cm⁻¹M⁻¹), 369 (ε=50,000 cm⁻¹M⁻¹), 396 (ε=50,500 cm⁻¹M⁻¹), 474nm (ε=96,500 cm⁻¹M⁻¹), 580 y 623 nm. Análisis Elemental: Encontrado: C, 78.75; N, 5.68; H, 4.57. C₆₄H₄₄MnN₄OCl: requerido C, 78.80; N, 5.74; H, 4.55%.

3.3.3 SÍNTESIS DE LA SERIE M-[PorfOPy₂G₁]



Esquema 8: Esquema general de metalación M-PorfOPy₂G₁: DMF, M-[L], calentamiento.

3.3.3.1 Zn-PorfOPy₂G₁ (4a): Una mezcla de 1 equivalente de Porf-O-Py₂G₁ (50 mg, 0.039 mmol) y 10 equivalentes de Zn(CH₃CO₂)₂·2H₂O (55 mg, 0.395 mmol), siguiendo el procedimiento de metalación A. El producto de porfirina metalado fue purificado por cromatografía en columna de Al₂O₃ neutra, utilizando como eluyente inicial CH₂Cl₂ y finalmente una mezcla de CH₂Cl₂-MeOH en proporción 9:1 (vol/vol). El compuesto **4a** se obtuvo como un sólido púrpura (42 mg, 81%). (**Esquema 8**)

¹H RMN (400 MHz; CDCl₃) δ(ppm)= 8.96-9.90 (8H, m), 8.27-8.19 (6H, m), 8.10 (2H, m), 8.07-7.74 (18H, m), 7.77-7.69 (2H, m), 6.72-6.71 (2H, m), 6.46-6.42 (1H, m), 5.29-5.21 (2H, m), 4.07-4.03 (4H, m), 3.43-3.39 (4H, m), 2.08-1.97 (8H, m). MS (MALDI-TOF) ^{m/z} calculado para C₉₁H₆₆ZnN₄O₃ [M + H]⁺: 1,328.903; Encontrado 1,330.550. UV-Vis: 344 nm (ε=99,000 cm⁻¹M⁻¹), 424 nm (ε=614,500 cm⁻¹M⁻¹), 556 y 593 nm. Análisis Elemental: Encontrado: C, 82.21; N, 4.18; H, 4.17. C₉₁H₆₆ZnN₄O₃: requerido C, 82.25; N, 4.22; H, 5.01%.

3.3.3.2 Cu-PorfOPy₂G₁ (4b): Una mezcla de 1.0 equivalente de Porf-O-Py₂G₁ (50 mg, 0.039 mmol) y 20.0 equivalentes de CuCl₂·4H₂O (106 mg, 0.7908 mmol), siguiendo el método de metalación A. El producto de la porfirina metalizada se purificó por cromatografía en columna usando Al₂O₃ neutra y una mezcla de eluyentes Hexano/CH₂Cl₂: 8/2 (vol/vol) aumentando la polaridad hasta Hexano/CH₂Cl₂ en proporciones 1:1 (vol/vol). El compuesto **4b** se obtuvo como un sólido rojo (41 mg, 78%). (Esquema 8)

MS (MALDI-TOF) m/z calculado para C₉₁H₆₆CuN₄O₃ [M + H]⁺: 1,327.07; Encontrado 1,329.61. UV-Vis: 344 nm ($\epsilon = 83,000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), 416 nm ($\epsilon = 434,500 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), 540 nm. Análisis Elemental: Encontrado: C, 82.46; N, 4.24; H, 5.04. C₉₁H₆₆CuN₄O₃: requerido C, 82.36; N, 4.22; H, 5.01%.

3.3.3.3 Mg-PorfOPy₂G₁ (4c): Una mezcla de 1 equivalente de Porf-O-Py₂G₁ (50 mg, 0.039 mmol) y 30 equivalentes de MgCl₂·4H₂O (254 mg, 1.186 mmol) en medio básico usando 30.0 equivalentes de trietilamina (120 mg, 0.165 mL, 1.186 mmol). Se siguió el procedimiento de metalación B. El producto de porfirina metalado se purificó por cromatografía en columna en Al₂O₃ neutra, iniciando con CH₂Cl₂ como eluyente y finalizando con una mezcla CH₂Cl₂/MeOH en proporciones 9.5/0.5 (vol/vol). El compuesto **4c** se obtuvo como un sólido verde (20 mg, 40%). (Esquema 8)

^1H RMN (400 MHz; CDCl_3) δ (ppm)= 9.96-8.81 (8H, m), 8.28-8.18 (6H, m), 8.11 (2H, m), 8.08-7.69 (18H, m), 7.77-7.68 (2H, m), 6.71-6.70 (2H, m), 6.45-6.43 (1H, m), 5.19-5.13 (2H, m), 4.06-4.00 (4H, m), 3.43-3.38 (4H, m), 2.09-1.93 (8H, m). MS (MALDI-TOF) m/z calculado para $\text{C}_{91}\text{H}_{66}\text{MgN}_4\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 1,287.83; Encontrado 1,289.71. UV-Vis: 344 nm ($\epsilon = 83,500 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), 430 nm ($\epsilon = 506,000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), 571 y 613 nm. Análisis Elemental: Encontrado: C, 84.83; N, 4.31; H, 5.13. $\text{C}_{91}\text{H}_{66}\text{MgN}_4\text{O}_3$: requerido C, 84.87; N, 4.35; H, 5.17%.

3.3.3.4 MnCl-PorfOPy₂G₁ (4d): Una mezcla de 1 equivalente de Porf-O-Py₂G₁ (50 mg, 0.039 mmol) y 8 equivalentes de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (59 mg, 0.29 mmol), siguiendo el método de metalación B. El producto de porfirina metalado se purificó por cromatografía en columna con Al_2O_3 neutra usando como eluyente inicial $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$ 9:1 (vol/vol), aumentando la polaridad hasta terminar con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ en proporciones 9.5/0.5 (vol/vol). El Compuesto **4d** se obtuvo como un sólido verde (43 mg, 81%). (Esquema 8)

MS (MALDI-TOF) m/z calculado para $\text{C}_{91}\text{H}_{66}\text{MnN}_4\text{O}_3\text{Cl}$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$: 1318.49; Encontrado 1,320.62. UV-Vis: 344 nm ($\epsilon = 123,000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), 369 ($\epsilon = 59,000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), 396 ($\epsilon = 52,500 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), 476 nm ($\epsilon = 119,000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), 580 y 623 nm. Análisis Elemental: Encontrado: C, 80.75; N, 4.13; H, 4.88. $\text{C}_{91}\text{H}_{66}\text{MnN}_4\text{O}_3\text{Cl}$: requerido C, 80.73; N, 4.14; H, 4.91%.

3.4 MÉTODO PARA MEDIR LAS PROPIEDADES FOTOFISICAS

3.4.1 ABSORCIÓN

El cálculo del coeficiente de extinción molar (ϵ) se realizó por medio de curvas de calibración. Utilizando la ley de Beer-Lambert (ecuación 8), se trazó una curva de concentración contra absorbancia y por medio del cálculo de pendiente, se determinó el valor del coeficiente de extinción molar de los productos.

$$\frac{I_1}{I_0} = 10^{-\alpha l} = 10^{-\epsilon l c} = 10^{-A} \quad (\text{Eq. 8})$$

Donde:

I_1 y I_0 : son las intensidades saliente y entrante respectivamente.

$A = \alpha l = \epsilon l c$: Absorbancia, que puede calcularse también como $A = -\log_{10} \left(\frac{I_1}{I_0} \right)$

l : es la longitud atravesada por la luz en el medio

c : es la concentración del absorbente en el medio.

α : es el coeficiente de absorción

3.4.2 FLUORESCENCIA

Para realizar este análisis fue necesario utilizar muestras con absorbancia de 0.05 utilizando THF como disolvente.

3.4.2.1 EMISIÓN

Se excitan las muestras al máximo de absorbancia determinadas por espectroscopía de absorción correspondientes a las unidades del pireno (344nm) y porfirina (banda Soret) presentes en el correspondiente compuesto.

3.4.2.2 TIEMPO DE VIDA

Las mediciones de fluorescencia de tiempo de vida media para todos los compuestos se realizaron mediante experimentos de conteo de fotones correlacionados en el tiempo (TCSPC). Los perfiles de descomposición se midieron mediante excitación a 344 nm para el pireno residual y a 425 nm para la porfirina, y se registraron a las longitudes de onda correspondientes a la emisión del donador de pireno y el aceptor de metaloporfina, respectivamente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el capítulo 3 se menciona que cada uno de los experimentos realizados en ésta tesis se hizo por triplicado, optimizando el método de síntesis. En el caso de la caracterización de las especies estudiadas se realizaron cada vez que se sintetizaron dichos compuestos para comprobar la veracidad del compuesto obtenido.

4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

La síntesis de los compuestos **1** y **2** se realizaron de acuerdo con el método publicado anteriormente por nuestro grupo de investigación [93,94] y siguiendo la ruta sintética reportada por Lindsey. [95]

Una mezcla de pirrol, benzaldehído y 4-hidroxibenzaldehído en diclorometano anhidro se hicieron reaccionar en presencia de dietarato de borontrifluoruro ($\text{BF}_3 \cdot \text{EtO}_2$) y 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) para obtener las unidades porfirínicas correspondientes (Esquema 3).

La síntesis de los compuestos **3** y **4** se llevó a cabo mediante una síntesis convergente, utilizando el compuesto **2** como el núcleo porfirínico y el dendrón marcado con pireno correspondiente de generación cero y de primera generación, lo cual fue reportado anteriormente por nuestro grupo. [46,92] En la esterificación de éstos se utilizó el Compuesto **2** y el correspondiente bromuro de generación cero y uno, los cuales se hicieron reaccionar por medio de una reacción de Williamson, usando K_2CO_3 como base, 18-Corona-6 como catalizador y acetona como disolvente para dar porfirina **3**

dendronizada de generación cero, usando DMF como disolvente para obtener la porfirina dendronizada de primera generación **4**.

Para encontrar las condiciones adecuadas de metalación de las porfirinas, se realizaron reacciones de prueba utilizando el TPP base libre. Se utilizaron diversos disolventes, como acetona, diclorometano, cloroformo y DMF que llevaron a la incorporación del metal exitosamente M-[TPP]. Sin embargo, los dendrímeros obtenidos resultaron ser poco solubles en los disolventes mencionados anteriormente, por lo que el mejor disolvente para este tipo de compuestos fue DMF. Las metaloporfirinas se sintetizaron utilizando las siguientes sales: acetato de zinc [91,96], cobre [97] y magnesio [97]. Para los complejos con manganeso se utilizó cloruro de manganeso [98]. La temperatura y tiempo de reacción variaron un poco dependiendo del metal a incorporar, siendo menor para Zn y Cu.

Los complejos obtenidos en el caso de las porfirinas metaladas con Zn, Cu y Mg son neutros; se obtienen con un estado de oxidación 2^+ en los iones metálicos (M (II)) y 2^- en la porfirina. No obstante, en el caso de las porfirinas metaladas con Mn, se obtuvo una carga positiva del ión metálico (Mn (III)). Esto se dedujo de los espectros de UV-Vis que se informaron anteriormente en la literatura. [99,100] Se informa que el Mn (II) es muy inestable, por lo tanto, se oxida fácilmente a Mn (III) en presencia de oxígeno.

Para cada una de las reacciones, las porfirinas base libre se disolvieron en DMF hasta que la solución fue homogénea y luego se añadió la sal correspondiente. La mezcla de

reacción se sonicó para disolver todos los componentes. A continuación, se calentó de acuerdo con las condiciones informadas en la sección experimental. Estas reacciones se llevaron a cabo bajo una atmósfera inerte y se controlaron mediante espectroscopía UV-Vis.

Tanto para las porfirinas base libre y metaladas el grado de confianza y reproducibilidad en la síntesis como en sus caracterizaciones es favorable.

4.1.1 ANÁLISIS DE LA ESPECTROSCOPÍA DE ^1H RMN

Al analizar el espectro de ^1H RMN del compuesto **3** (**PorfOPy₁G₀**) (Figura 18) se observa una señal a 8.91-8.85 ppm que corresponde a los protones H7, H8, H12 y H13 del núcleo de la porfirina. En la región de 8.26-8.19 ppm están las señales correspondientes a 6 protones del anillo bencénico H2, también una señal correspondiente a los protones porfirínicos (H1, H3) a 7.83-7.76 que integra para 9 protones. En la señal correspondiente a los protones H2'y H3' se pueden apreciar dos dobletes en 8.14 y 7.29 respectivamente, integrando para dos protones cada uno. En el espectro también se ven claramente dos tripletes debidos a los protones H5', H6', H7' y H8' aparecen a 4.35 y 3.59 integrando para 2 protones α y 2 protones δ de la cadena alifática. De la misma manera, observamos un multiplete en 2.31-2.18 ppm que proviene de los protones β y γ de la misma cadena, que integra para 4 protones. Los protones NH internos de la porfirina aparecen a -2.74 ppm integrándose para dos protones. Las señales correspondientes a los protones de pireno se observaron en el espectro como un doblete a 8.43 ppm integrando para un protón; a 8.26- 8.19 ppm que integra para 4 protones y un multiplete a 8.09-8.0 ppm integrando para 4 protones, dando un total de 9 protones correspondientes al anillo de pireno.

El espectro ^1H del compuesto **4** (**Porf-O-Py₂G₁**) (Figura 19) es muy similar al de generación cero, con un singulete adicional a 5.18 ppm correspondiente a los protones bencílicos H5' que integra para dos protones, un doblete a 6.83 ppm debido al protón orto del anillo de bencilo H7' que integra para 2 protones, un triplete a 6.63 ppm correspondiente al protón del anillo bencilo H8' que integra para un protón. Las señales de la cadena alifática integran para 4 protones α y 4 protones δ . Asimismo, se observa un aumento en la integración de los protones β y γ de la misma cadena (8 protones) y de los protones de pireno, que integran para 18 protones.

Los espectros de RMN ^1H de los compuestos **1a**, **1c**, **3a**, **3c**, **4a** y **4c** (Consulte las figuras **A3-A8**, **ANEXOS**) muestran las señales correspondientes a cada una de las porfirinas base libre de generación cero y primera generación (**1,3** y **4**), según sea el caso, confirmando que están presentes las estructuras porfirínicas deseadas; pero, en los espectros se puede observar la desaparición de la banda a -2 nm aproximadamente correspondiente a los protones NH de las porfirinas base libre, confirmando de esta manera la metalación de la porfirina.

Al estudiar los espectros de resonancia de los sistemas porfirínicos base libre y metalados se puede confirmar la pureza de cada una de las especies.

4.1.2 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE MASAS

Para la caracterización mediante espectroscopía de masas de los compuestos sintetizados se utilizaron las técnicas de ESI y MALDI con una matriz de ditranol. Donde se obtuvieron las masas esperadas para cada uno de los espectros analizados, confirmando la pureza de cada una de las especies estudiadas. Los espectros de ESI y MALDI se pueden observar en la información adicional **ANEXOS A42-A56**.

4.1.3 ANÁLISIS ELEMENTAL

Con éste análisis se comprobó la pureza de los compuestos estudiados, utilizando como material de referencia metionina como estándar de verificación. El promedio de los valores obtenidos es: N= 9.33%, C= 40.24%, H= 7.45%. Los valores certificados son: N= 9.35%, C= 40.25%, H= 7.43%.

Tabla 1. Valores de pureza de los compuestos obtenidos en análisis elemental

Compuesto	Valor	N [%]	C [%]	H [%]
1	Teórico	8.99	95.10	4.86
	Experimental	9.11	85.97	4.92
1a	Teórico	8.23	77.86	4.08
	Experimental	8.26	77.93	4.16
1b	Teórico	8.16	78.13	4.09
	Experimental	8.12	78.15	4.17
1c	Teórico	8.74	82.93	4.38
	Experimental	8.80	82.96	4.43
1d	Teórico	7.92	75.14	4.00
	Experimental	6.89	75.16	4.01
3	Teórico	5.55	83.31	5.29
	Experimental	6.32	86.65	5.23
3a	Teórico	5.86	80.85	4.64
	Experimental	5.89	80.88	4.67
3b	Teórico	5.87	80.97	4.64
	Experimental	5.91	81.03	4.68
3c	Teórico	6.12	84.48	4.83
	Experimental	6.16	84.53	4.88
3d	Teórico	5.68	78.75	4.57
	Experimental	5.74	78.80	4.55
4	Teórico	4.51	84.74	5.55
	Experimental	4.43	86.36	5.42
4a	Teórico	4.18	82.21	4.17
	Experimental	4.22	82.25	5.01
4b	Teórico	4.24	82.46	5.04
	Experimental	4.22	82.36	5.01
4c	Teórico	4.31	84.83	5.13
	Experimental	4.35	84.87	5.17
4d	Teórico	4.13	80.75	4.88
	Experimental	4.14	80.73	4.91

Los valores obtenidos experimentalmente son coherentes con los obtenidos experimentalmente, comprobando el contenido y proporción de los elementos presentes en las moléculas estudiadas.

4.1.4 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE LAS PORFIRINAS DENDRONIZADAS

Los espectros de absorción UV-Vis de todos los compuestos presentados en esta tesis se midieron, utilizando THF como disolvente.

En los espectros de absorción de las porfirinas base libre **1**, **3** y **4**, se puede observar una banda intensa, denominada banda Soret, así como cuatro bandas de menor intensidad, denominadas bandas Q, características de la porfirina (Figura 20). La banda Soret se observa a 416 nm con altos coeficientes de absorción molar (Tabla 2), correspondientes a la transición $S_0 \rightarrow S_2$. Las cuatro bandas Q se observan a 513, 548, 593 y 649 nm, que se deben a la transición $S_0 \rightarrow S_1$. Además, los espectros de absorción de los compuestos **3** y **4** muestran una banda característica para el cromóforo pireno a 344 nm, que surge de la transición $S_0 \rightarrow S_2$ de este cromóforo. Se observó un aumento del coeficiente de absorción molar de esta banda según el número de unidades de pireno presentes en los compuestos (Tabla 2).

Al comparar los espectros de absorción de las porfirinas base libre con los espectros de las porfirinas metaladas, se observan diversos cambios; se observa un desplazamiento en la banda Soret y disminución en el número de bandas Q. Este tipo de cambios son característicos de las metaloporfirinas, lo que nos indica que las metalaciones realizadas se dieron satisfactoriamente. Las longitudes de onda de absorción y los coeficientes de absorción molar correspondientes se enlistan en la Tabla 2 para cada uno de los compuestos estudiados en esta tesis de investigación.

Los espectros de absorción de las metaloporfirinas presentan una banda de mayor intensidad, la banda Soret, la cual para el caso de los complejos de Cu (Figura 22) sufre

un desplazamiento hipsocrómico y en el caso de los complejos de Zn (Figura 21) y Mg (Figura 23) el desplazamiento es batocrómico. En el caso de las bandas Q, se observan dos bandas de menor intensidad para los complejos de Zn y Mg y solo una banda Q está presente en los complejos de Cu. [91] Para las porfirinas metaladas con Mn (III), los espectros de absorción cambiaron drásticamente (Figura 24); En este caso, la banda Soret se divide en dos bandas con un coeficiente de extinción molar inferior y las dos bandas aparecen a 369 y 476 nm, respectivamente. [99] Esto puede deberse a una interacción más fuerte entre el metal y las bandas Q de la porfirina. [101]

Como se observa en la serie de porfirina de base libre y en los espectros de absorción de las series de metaloporfirinas dendronizadas marcadas con pireno, exhiben una banda adicional a 344 nm, debida a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ del cromóforo pireno con un aumento en su coeficiente de absorción molar de acuerdo con el número de unidades de pireno presentes en el compuesto. En el caso de la porfirina metalada con Mn, las bandas de absorción del compuesto porfirínico metalado se superponen con las bandas de absorción del cromóforo pireno. Sin embargo, el coeficiente molecular obtenido corresponde a la suma de los componentes individuales, lo que indica que no hay interacción en el estado fundamental. Esta observación es válida para todos los compuestos presentados en este estudio.

Tabla 2. Coeficientes de absorción para la serie de compuestos porfirínicos con sus correspondientes bandas de absorción.

Compuestos	Bandas del Pireno y Banda Soret		Bandas Q
	λ (nm) ^a	ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹) ^b	λ (nm) ^c
1	416	451,000	513, 548, 593,649
1a [91,96]	423	661,500	556, 593
1b [97]	415	439,500	540 [91]
1c [97]	429	552,500	571, 613
1d [98]	344	23,400	586, 623
	369 [99]	35,000	
	396 [99]	31,500	
	476 [99]	69,000	
3	344	63,000	513, 548, 593, 649
	417	467,000	
3a	344	55,000	556, 593
	424	579,000	
3b	344	50,000	540
	416	495,000	
3c	344	48,000	571, 613
	430	453,000	
3d	344	79,000	580, 623
	369	50,000	
	396	50,500	
	474	96,500	
4	344	101,000	512, 549, 592, 648
	418	456,000	
4a	344	99,000	556, 593
	424	614,500	
4b	344	83,000	540
	416	434,500	
4c	344	83,500	571, 613.
	430	506,000	
4d	344	123,000	580, 623.
	369	59,000	
	396	52,500	
	476	119,000	

^a Longitud de onda de absorción máxima de la unidad de pireno y la banda Soret para cada compuesto. ^b Coeficientes de absorción molar calculados en las unidades de pireno y la banda Soret de la porfirina. ^c Longitud de onda de absorción para las bandas Q de cada uno de los compuestos.

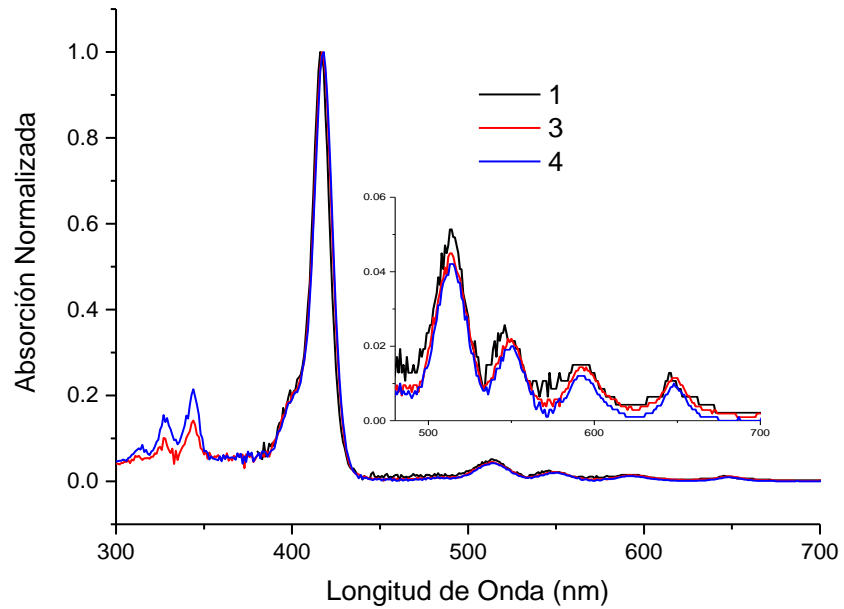


Figura 20. Espectros de absorción registrados en THF de las porfirinas base libre. Absorción normalizada a 1.

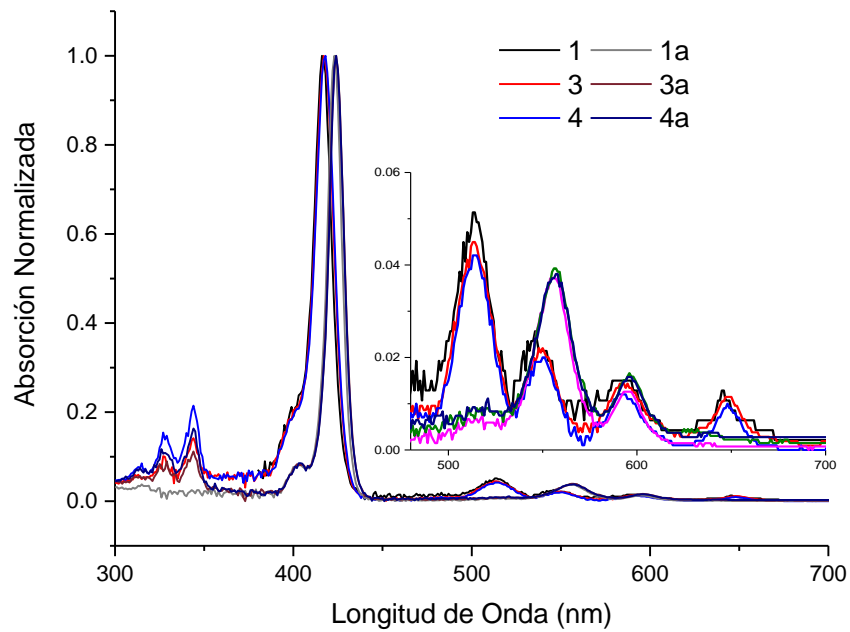


Figura 21. Espectros de absorción registrados en THF de las porfirinas base libre y la serie de las metaloporfirinas con Zn. Absorción normalizada a 1.

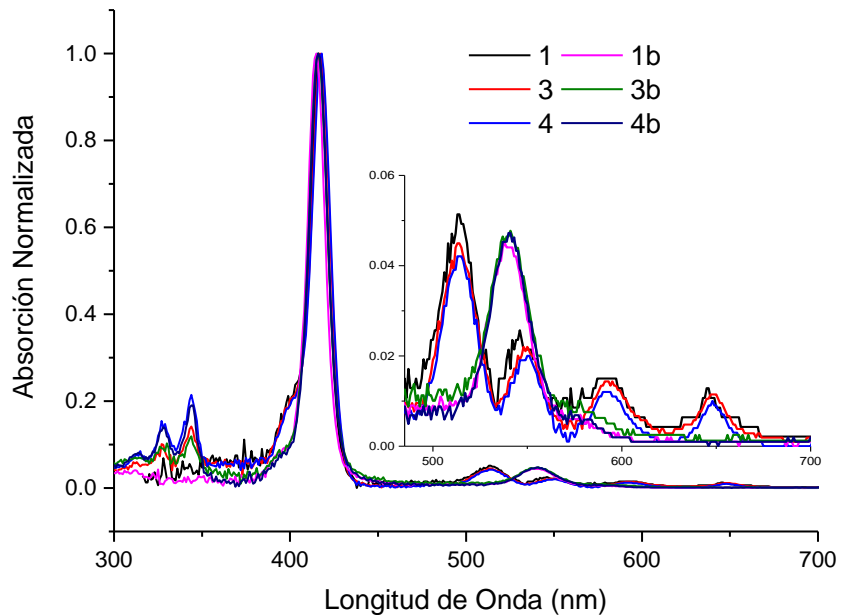


Figura 22. Espectros de absorción registrados en THF de las porfirinas base libre y la serie de las metaloporfirinas con Cu. Absorción normalizada a 1.

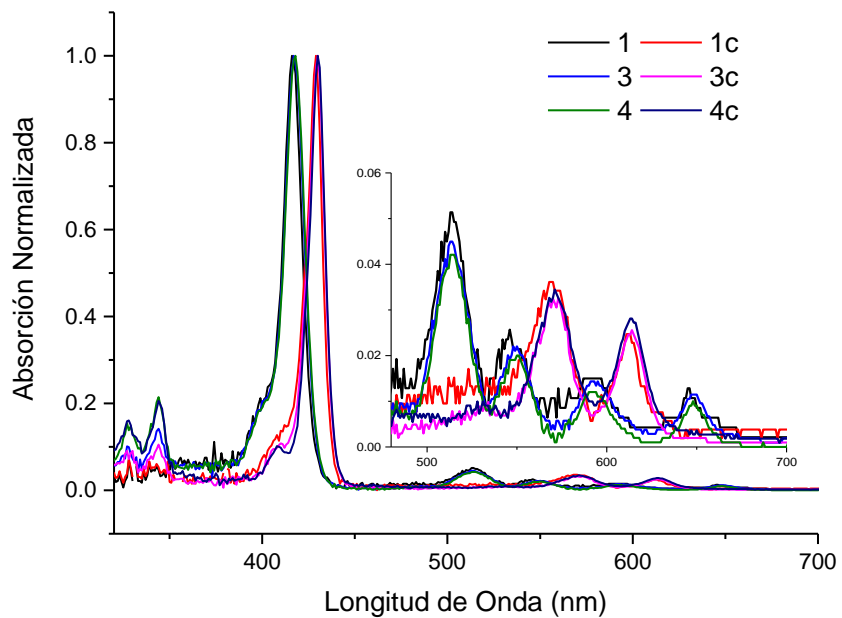


Figura 23. Espectros de absorción registrados en THF de las porfirinas base libre y la serie de las metaloporfirinas con Mg. Absorción normalizada a 1.

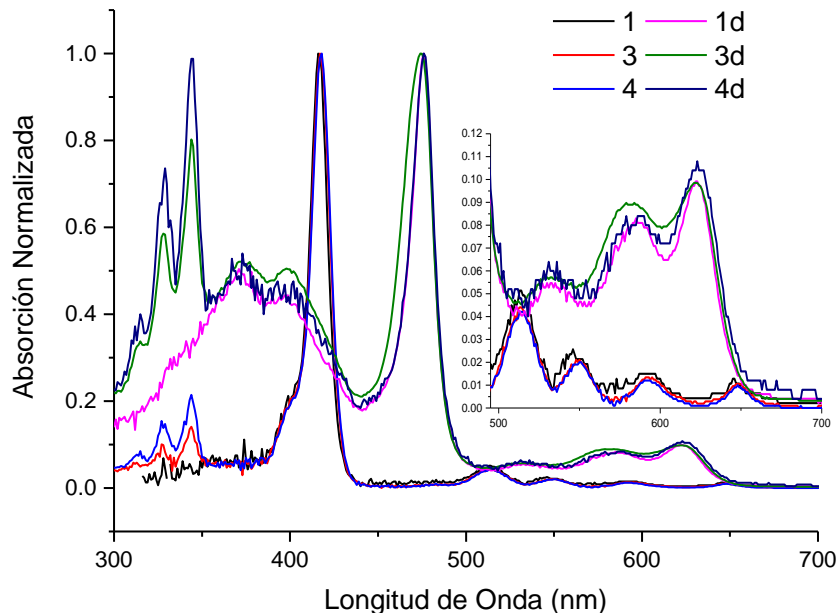


Figura 24. Espectros de absorción registrados en THF de las porfirinas base libre y la serie de las metaloporfirinas con Mn. Absorción normalizada a 1.

4.1.4 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE LAS PORFIRINAS DENDRONIZADAS

Los espectros de emisión o fluorescencia de los derivados de las porfirinas base libre y metaladas se midieron en THF a temperatura ambiente, tomando las precauciones necesarias que fueron reportadas anteriormente por nuestro grupo de investigación. [46] Las excitaciones se realizaron a 344 nm para la banda de pireno, así como a la longitud de onda correspondiente a la banda Soret de cada compuesto. Todas las mediciones se realizaron a la misma absorbancia de aproximadamente 0.05 en la longitud de onda de excitación.

Los espectros de fluorescencia obtenidos se muestran en las Figuras 25-27, cuando la excitación se realizó en la banda Soret, y en la Figura 28, cuando se excitó en la longitud

de onda de la banda de pireno (344 nm). En todos los espectros, la emisión se informa como intensidad de fluorescencia absoluta, lo que significa que la integración total de los espectros de emisión corresponde al rendimiento cuántico calculado que se indica en la Tabla 3.

Cuando se realiza la excitación en la banda Soret, las transiciones $S_{(1,0)} \rightarrow S_{(0,0)}$ para las porfirinas base libre se observan aproximadamente a 652 nm y para la porfirina metalada con Zn, Mg y Cu a 600, 630 y 650 nm, respectivamente. Las transiciones de menor energía $S_{(1,0)} \rightarrow S_{(0,1)}$ para las porfirinas no metaladas se observan a aproximadamente 717 nm, y para las metaladas con Zn, Mg y Cu a 655, 680 y 714, respectivamente. (Ver las figuras **A9-A12, ANEXOS**).

Al comparar los rendimientos cuánticos de los compuestos estudiados para todas las generaciones al excitar en la longitud de onda de la banda de Soret, se observan valores más altos para los complejos con magnesio, seguidos por los complejos de zinc. Los complejos de cobre y manganeso presentan una fluorescencia muy débil o prácticamente nula. El aumento de la generación del dendrímero conduce a una ligera disminución en los rendimientos cuánticos de todas las series de porfirina metaladas.

Cuando los compuestos se excitaron en la banda de pireno (344 nm), se observó la emisión residual de pireno a 376 nm, así como la emisión de la porfirina. Los rendimientos cuánticos calculados entre 0.002 y 0.026 para la emisión de pireno revelaron una extinción drástica en comparación con el rendimiento cuántico de 1-pirenbutanol (**Py-But-OH**, $\phi = 0.524$) (Tabla 3). Esto indica que en todos los casos se está produciendo una forma muy eficiente de transferencia de energía pireno a las porfirinas metaladas y no metaladas.

El rendimiento cuántico del compuesto porfirínico cuando se excita a 344 nm es menor que cuando se excita directamente en la banda de Soret correspondiente. No obstante, como se observó para la excitación directa del resto de porfirina, los complejos de Mg presentan rendimientos cuánticos más altos. La tendencia se observa para la emisión de toda la serie de metaloporfirinas a través de la excitación directa. Esta tendencia es la siguiente: Mg > Zn > Cu >> Mn. (Figura 28)

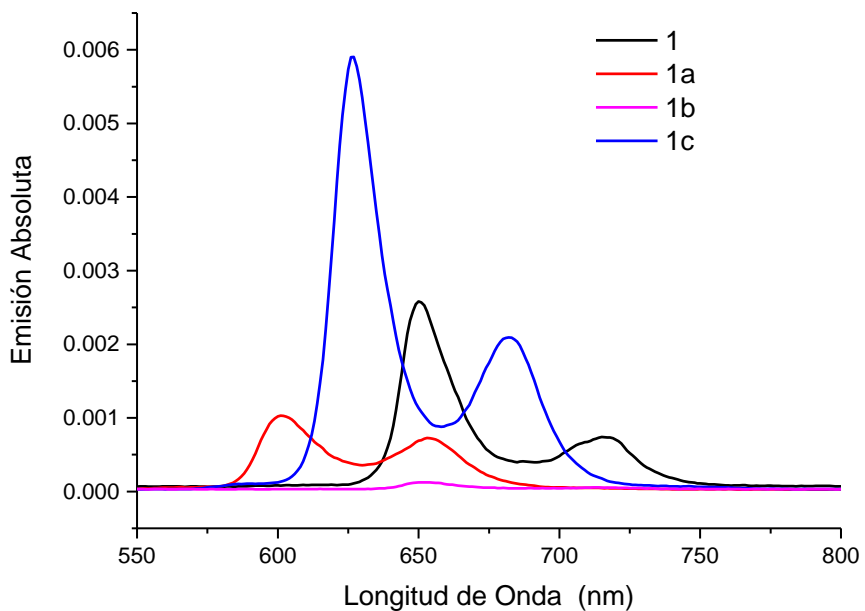


Figura 25. Espectros de emisión registrados en THF de Porfirina de base libre **1** y series de metalación **1a**, **1b**, **1c**, **1d** excitadas en la banda de Soret (ver Tabla 2).

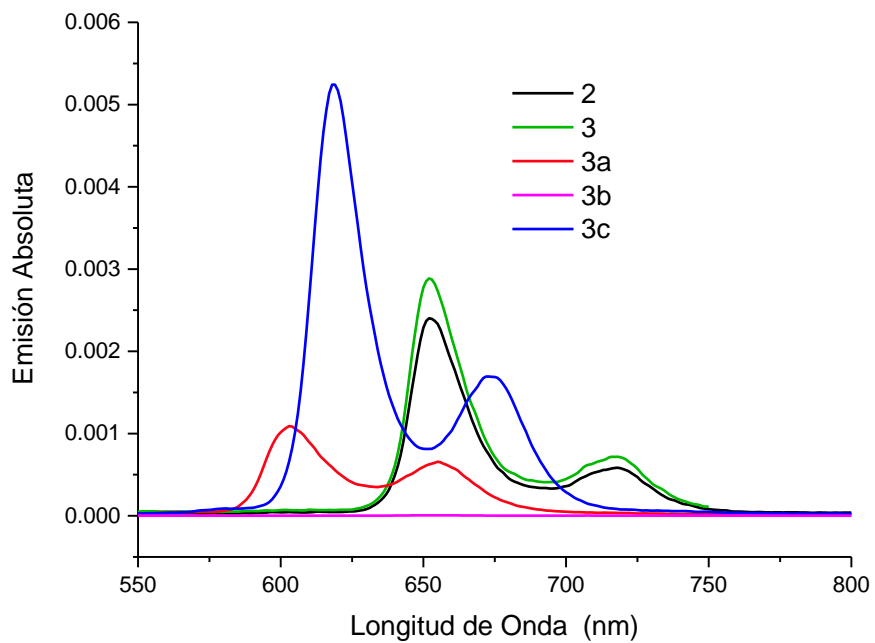


Figura 26. Espectros de emisión registrados en THF de Porphirinas base libre **3** y series de metalación **3a**, **3b**, **3c**, **3d** excitadas en la banda de Soret (ver Tabla 2).

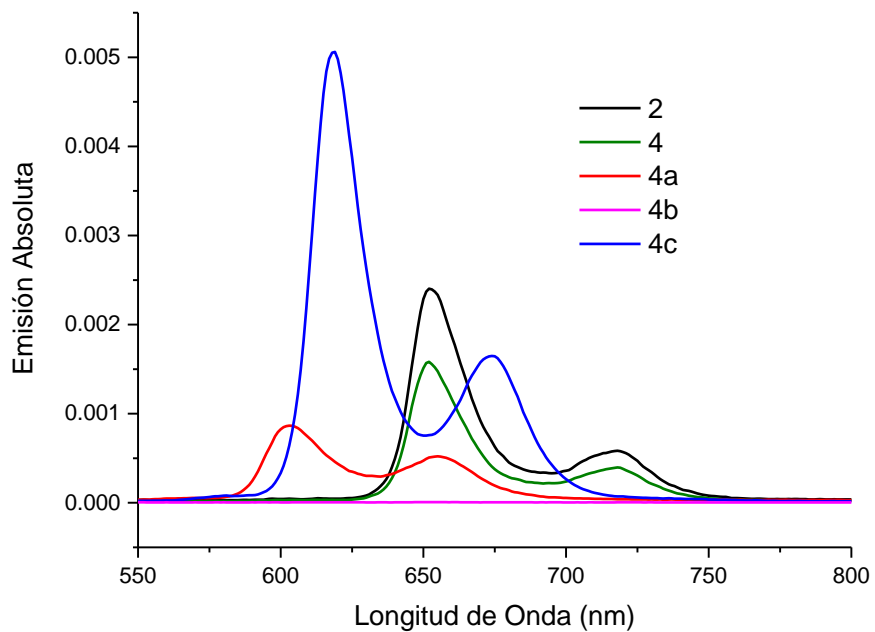


Figura 27. Espectros de emisión registrados en THF de Porphirinas base libre **4** y series de metalación **4a**, **4b**, **4c**, **4d** excitadas en la banda de Soret (ver Tabla 2).

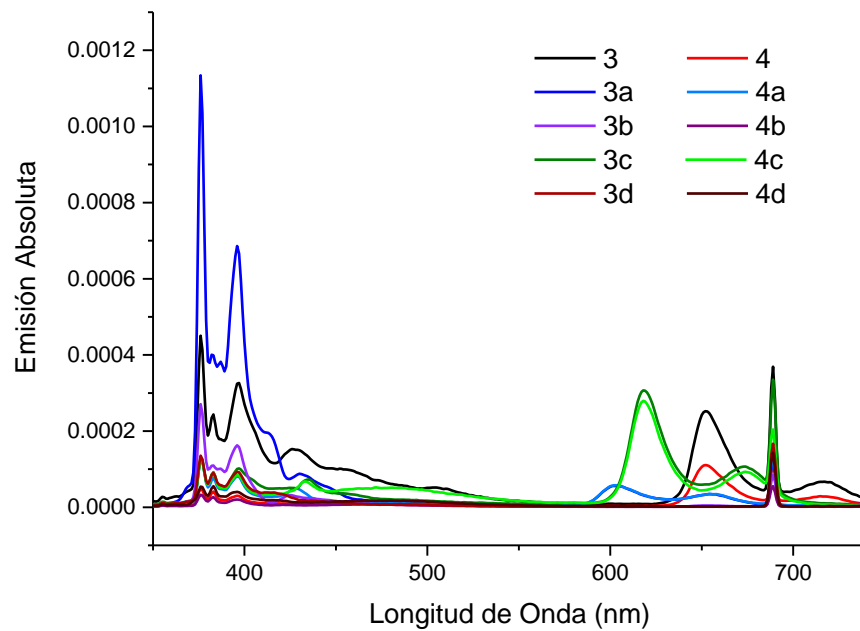


Figura 28. Los espectros de emisión registrados en THF: Series de porfirinas base libre y de porfirinas metalizadas excitando a 344 nm.
El pico agudo a 688 nm corresponde a la armónica (el doble de la longitud de onda de excitación).

Tabla 3. Rendimientos cuánticos y eficiencias de FRET de los compuestos porfirínicos.

Compuesto	λ_{Em-max} (nm) ^a		ϕ (Pireno) $\lambda_{Ex}=344$ ^b	ϕ (Porf) $\lambda_{Ex}=344$ ^c	ϕ (Porf) λ_{Ex} =Banda Soret ^d	E_{Fret} ^e
2	-	652	-	-	0.094	-
Py-But-OH	376	-	0.524	-	-	-
1	-	650	-	-	0.110	-
1a	-	600	-	-	0.064	-
1b	-	652	-	-	0.015	-
1c	-	617	-	-	0.217	-
1d	-	nd	-	-	nd	-
3	375	652	0.021	0.010	0.110	0.96
3a	375	603	0.026	0.004	0.061	0.95
3b	375	652	0.007	0.001	0.002	0.99
3c	376	618	0.009	0.012	0.194	0.98
3d	375	nd	0.006	nd	nd	0.98
4	376	652	0.002	0.005	0.060	0.99
4a	376	602	0.005	0.004	0.053	0.99
4b	376	nd	0.002	0.0002	nd	0.99
4c	376	618	0.009	0.011	0.185	0.98
4d	376	nd	0.005	nd	nd	0.99

^a Longitud de onda de excitación para las bandas de pireno y las bandas Soret para cada compuesto. ^b Los rendimientos cuánticos se determinaron utilizando quinina en solución 1 M de H₂SO₄ como estándar ($\phi = 0,54$) [62,102]. ^c Rendimiento cuántico del núcleo de porfirina que ha sufrido FRET del pireno excitado a la longitud de onda de la porfirina, utilizando TPP en una solución de THF como estándar ($\phi = 0.11$). ^d Los rendimientos cuánticos se determinaron utilizando TPP en solución de THF como estándar ($\phi = 0.11$). ^e Las eficiencias de FRET se calcularon con la ecuación 5, donde $I_{(D+A)} = I_{(Py+Porfirina)}$ es la integración de la emisión residual de pireno cuando se enlaza con el aceptor de porfirina y $I_{(D)} = I_{(Py)}$ es la integración de la emisión de pireno en ausencia del aceptor de porfirina. **nd**: indica que el compuesto no presenta emisión en la longitud de onda especificada.

El radio de Förster para el par donador-aceptor de pireno-porfirina se calculó utilizando la ecuación 6 para garantizar que la FRET pueda tener lugar. La sobreposición espectral se calculó utilizando la ecuación 7. En las gráficas 29-38 se puede observar la sobreposición espectral de cada uno de los compuestos, comprobando que FRET se está dando en las moléculas estudiadas.

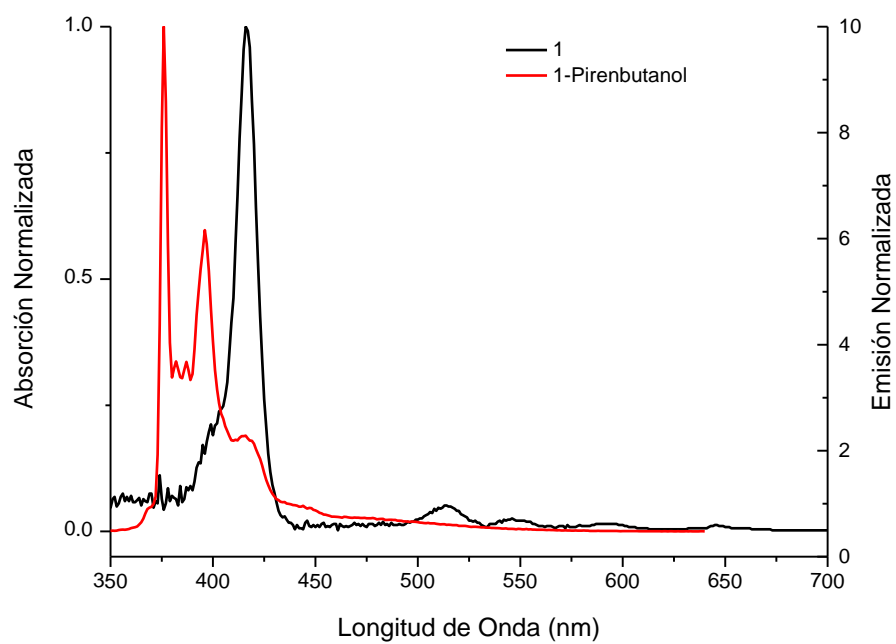


Figura 29. Sobreposición espectral de FRET Donador: 1-Pirenbutanol. Aceptor: **1**. Absorción y Emisión normalizadas a 1.

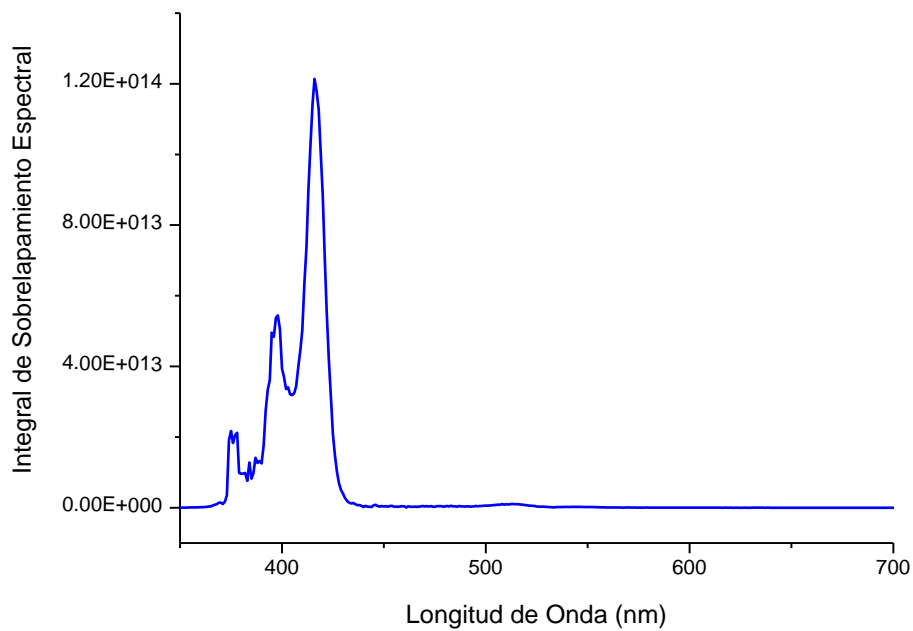


Figura 30. Integral de sobreposición espectral de FRET Donador: 1-Pirenbutanol. Aceptor: **1**

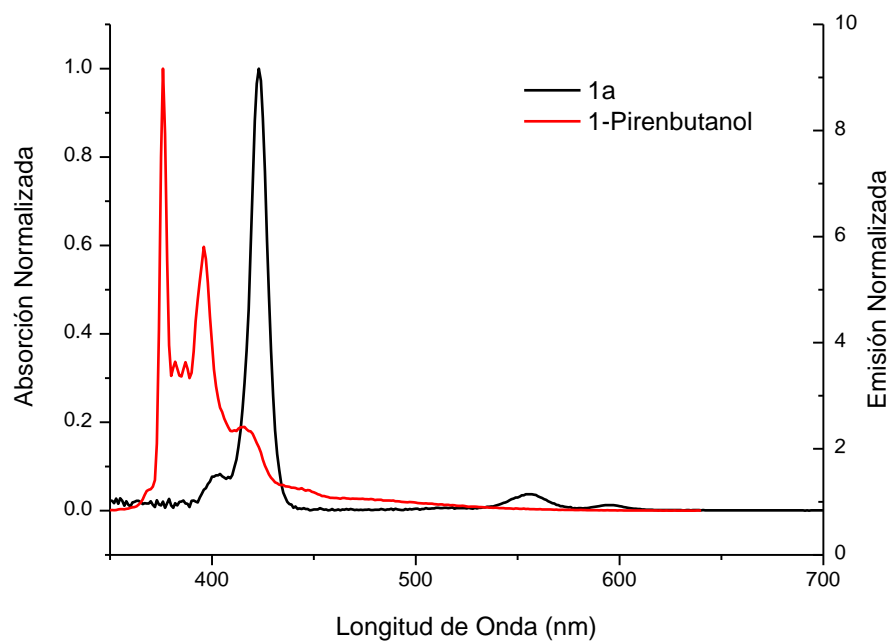


Figura 31. Sobreposición espectral de FRET Donador: 1-Pirenbutanol. Aceptor: **1a**
Absorción y Emisión normalizadas a 1.

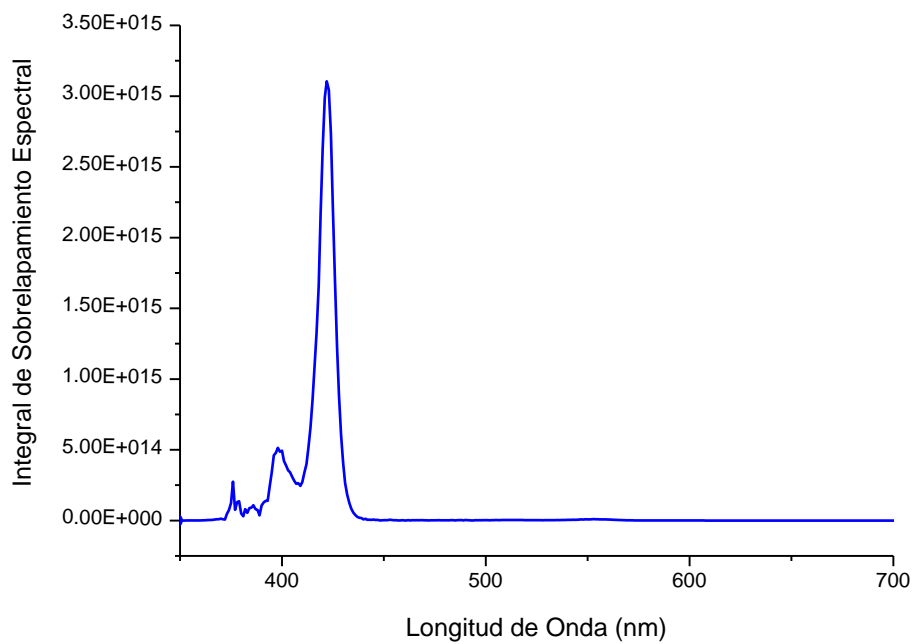


Figura 32. Integral de sobreposición espectral de FRET Donador: 1-Pirenbutanol. Aceptor: **1a**

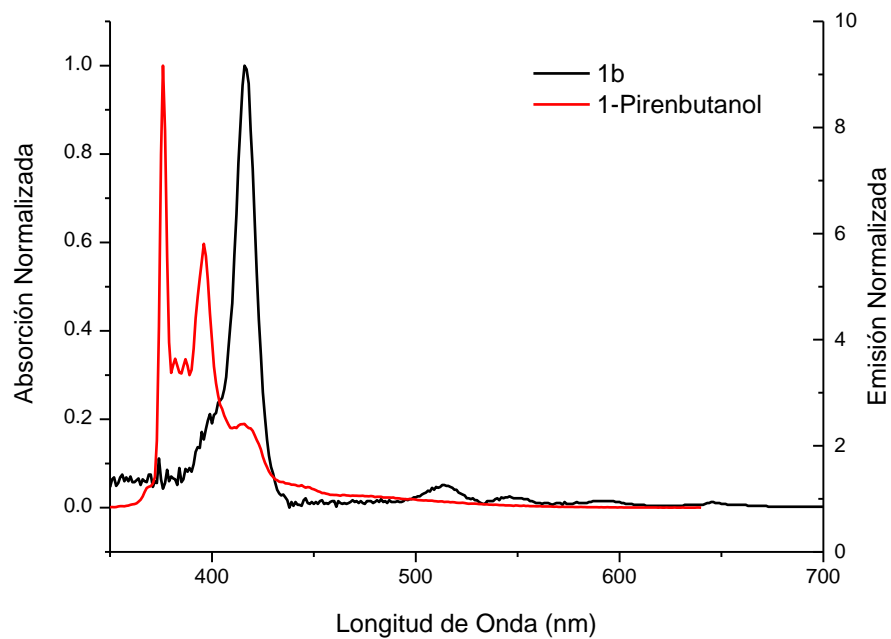


Figura 33. Sobreposición espectral de FRET Donador: 1-Pirenbutanol. Aceptor: **1b**
Absorción y Emisión normalizadas a 1.

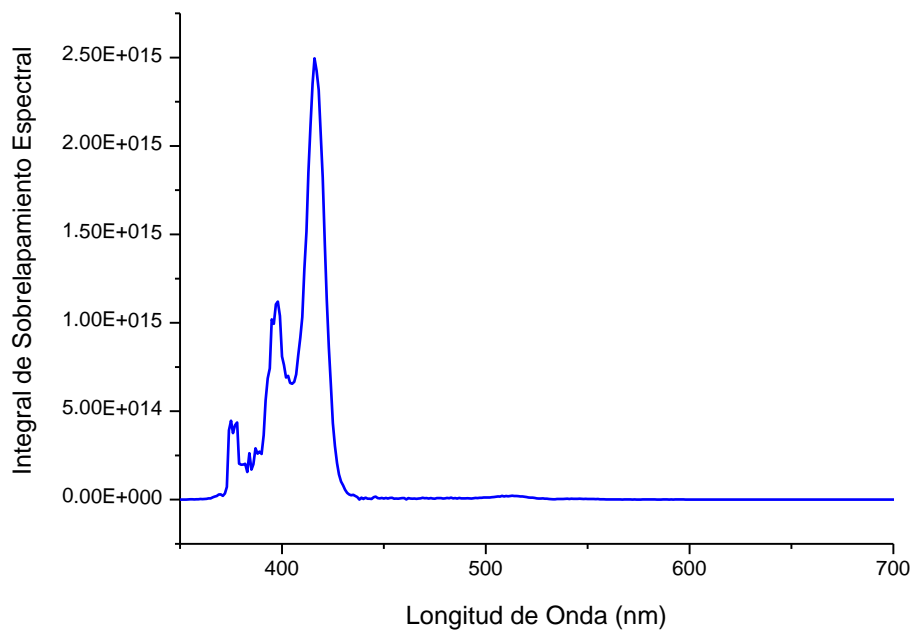


Figura 34. Integral de sobreposición espectral de FRET Donador: 1-Pirenbutanol. Aceptor: **1b**

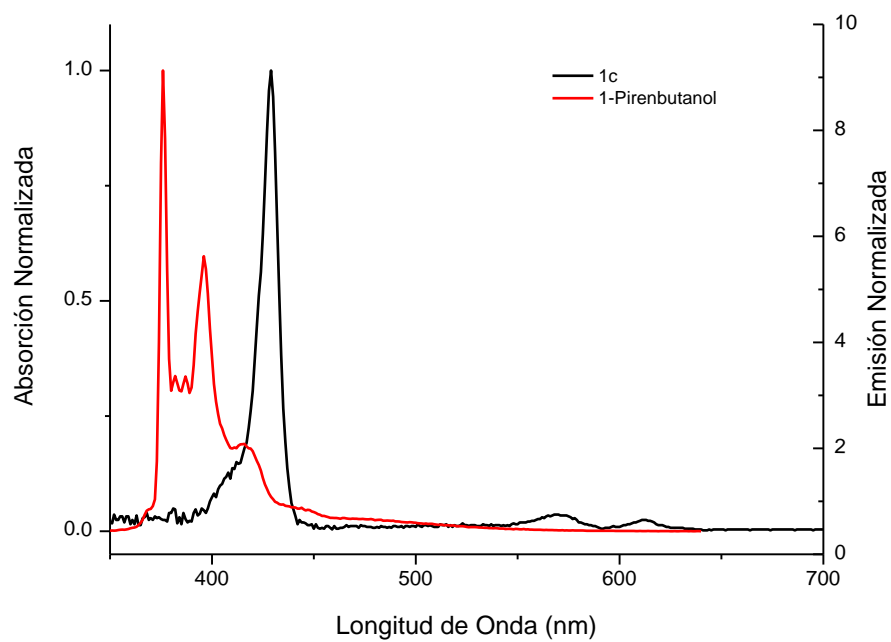


Figura 35. Sobreposición espectral de FRET Donador: 1-Pirenbutanol. Aceptor: **1c**
Absorción y Emisión normalizadas a 1.

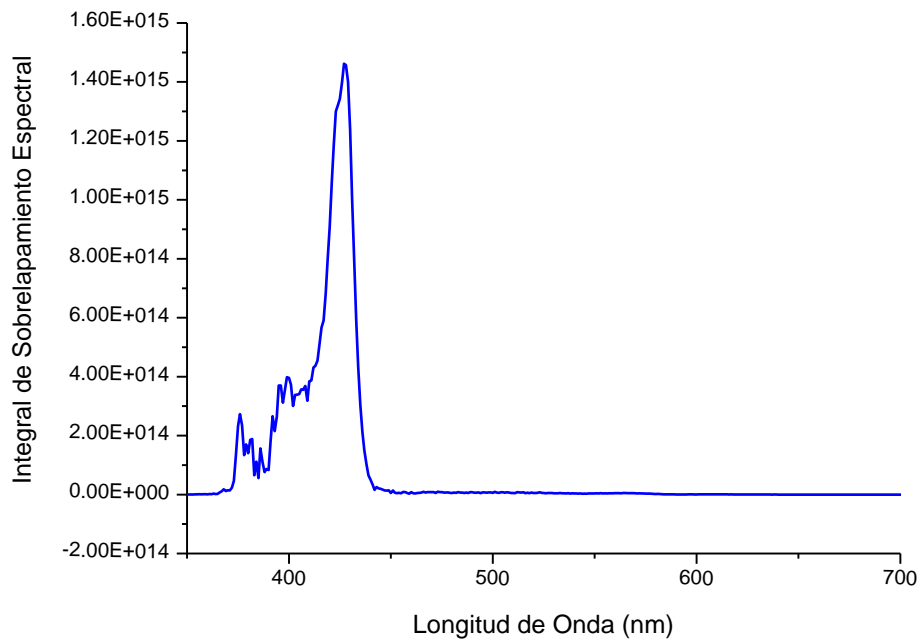


Figura 36. Integral de sobreposición espectral de FRET Donador: 1-Pirenbutanol. Aceptor: **1c**

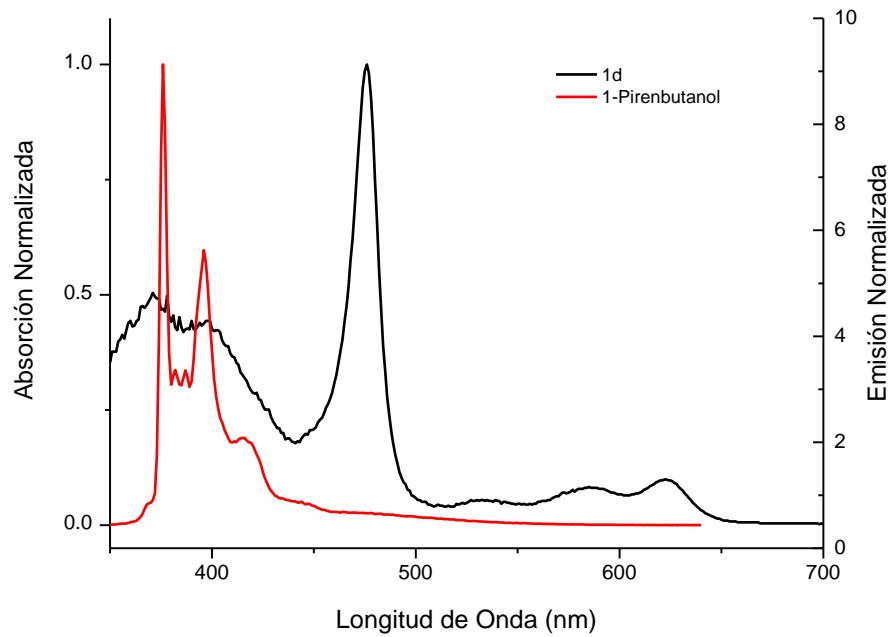


Figura 37. Sobreposición espectral de FRET Donador: 1-Pirenbutanol. Aceptor: **1d**
Absorción y Emisión normalizadas a 1.

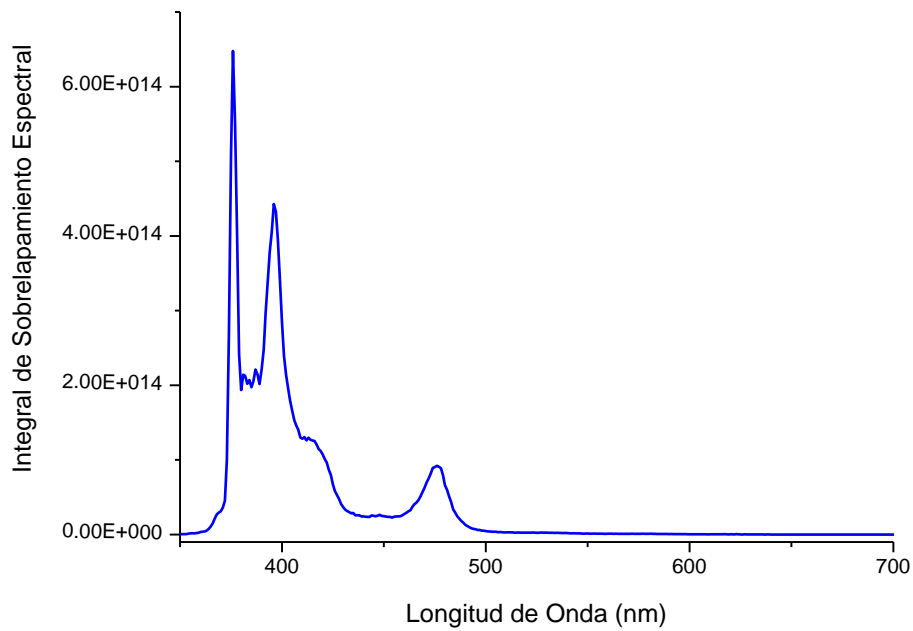


Figura 38. Integral de sobreposición espectral de FRET Donador: 1-Pirenbutanol. Aceptor: **1d**

Para calcular el radio de Förster en la serie de compuestos **3-3d** y **4-4d**, se utilizaron las propiedades ópticas de los grupos donadores y aceptores por separado. La integral de sobreposición para el par donador-aceptor se calculó a partir de los espectros de absorción de las series del aceptor **1a**, **1b**, **1c**, **1d** y el espectro de emisión del 1-pirenbutanol (**Py-But-OH**) como donador.

Los compuestos con el mayor radio de Förster fueron **1** y el complejo de Cu **1b** con valores de 4.8 nm cada uno. En el caso del complejo Zn **1a** y el complejo Mg **1c**, el radio de Förster fue muy similar, con valores calculados de 4,6 y 4,5 nm, respectivamente. La menor sobreposición espectral se observó para el complejo Mn **1d**, donde el radio de Förster resultó ser el más pequeño de esta serie con un valor de 3.9 nm.

En nuestro grupo de investigación, se informó anteriormente que la distancia entre el donador y el aceptor en un tipo similar de compuestos se calculó en su conformación extendida. Se determinó una distancia de 3 nm para los dendrímeros de primera generación. [46] Los compuestos en solución no se encuentran en esta conformación sino en una conformación en espiral, permitiendo que ambos cromóforos se acerquen aún más entre sí. Dado que la distancia entre los cromóforos es menor que el radio de Förster estimado, se puede concluir que en todos los casos se está produciendo una transferencia de energía eficiente entre el pireno y el aceptor de porfirina metalado y no metalado. Al excitar los compuestos de porfirina dendronizados a 344 nm, se puede observar la transferencia de energía de las dendrones que contienen pireno al núcleo de porfirina metalado. La intensidad de fluorescencia del aceptor ([M] -Porfirina) se

observa a simple vista, ya que la longitud de onda de emisión en la parte roja del espectro es muy diferente de la del donante pireno, lo que indica que la FRET se está produciendo desde el grupo pireno. Los valores obtenidos para las eficiencias de FRET se muestran en la Tabla 3. En todos los casos, esos valores son casi igual al uno, lo que sugiere la transferencia eficiente de energía en la metaloporfirina dendronizada con grupos pireno.

4.1.5 ANÁLISIS DE LAS MEDICIONES DE FLUORESCENCIA, TIEMPO DE VIDA MEDIA

Las mediciones de fluorescencia de tiempo de vida media para todos los compuestos se realizaron en THF mediante experimentos de conteo de fotones correlacionados en el tiempo (TCSPC). Los perfiles de descomposición se midieron mediante excitación a 344 nm para el pireno residual y a 425 nm para la porfirina, y se registraron a las longitudes de onda correspondientes a la emisión del donador de pireno y el aceptor de metaloporfirina, respectivamente. Los datos de vida media para todos los compuestos estudiados se muestran en las **Tablas 4 a 6** y se ajustaron utilizando el software de análisis de descomposición (DAS6) de Horiba Scientific and Instrument Response Function (IRF).

Se obtuvieron valores entre 1 y 1.5 para χ^2 y las gráficas de los residuos mostraron una distribución aleatoria que corrobora que se obtuvieron buenos ajustes en todos los casos analizados.

Tabla 4. Factores pre-exponenciales y tiempos de descomposición del monómero de pireno registrados a 378 nm en THF para todos los compuestos.

Compuestos	a_1	$\tau_1(\text{ns})$	a_2	$\tau_2(\text{ns})$	a_3	$\tau_3(\text{ns})$	a_4	$\tau_4(\text{ns})$	$\langle \tau \rangle (\text{ns})$	χ^2
3	32.952	0.06	0.036	3.90	0.037	20.57	0.011	77.39	0.1	1.23
3a	2.050	0.16	0.012	7.38	0.060	77.60	-	-	2.4	1.09
3b	1.317	0.21	0.028	9.26	0.021	35.52	0.020	193.77	3.7	1.2
3c	2.240	0.18	0.016	2.61	0.005	15.31	0.004	112.62	0.4	1.08
3d	2.259	0.17	0.022	7.11	0.013	33.56	0.012	189.24	1.4	1.21
4	0.327	0.80	0.031	5.56	0.010	28.22	0.003	164.39	3.1	1.39
4a	1.309	0.25	0.015	4.84	0.005	24.65	0.002	179.08	0.7	1.14
4b	0.405	0.34	0.007	2.57	0.002	14.35	$\frac{0.000}{4}$	125.11	0.6	1.33
4c	0.880	0.35	0.011	5.43	0.008	25.09	0.003	116.84	1.0	1.13
4d	0.864	0.35	0.011	6.07	0.008	26.63	0.003	124.76	1.0	1.17

Tabla 5. Tiempos de decaimiento para porfirina registrado a una $\lambda_{\text{ex}} = 344$ nm y $\lambda_{\text{em}} =$ máximo de emisión de porfirina^a en THF para todas los compuestos después de ocurrido el proceso FRET.

Compuesto	$\langle \tau \rangle (\text{ns})$	χ^2	Compuesto	$\langle \tau \rangle (\text{ns})$	χ^2
3	11.6	1.29	4	12.2	1.26
3a	1.8	1.59	4a	1.8	1.92
3b	nd	nd	4b	nd	nd
3c	6.4	1.24	4c	6.4	1.33
3d	nd	nd	4d	nd	nd

^a Consultar la **Tabla 3**. nd Indica que el compuesto no presenta emisiones a la longitud de onda especificada.

Tabla 6. Tiempos de descomposición para porfirina registrados en λ_{ex} = Banda Soret^a y λ_{em} = máximo de la emisión de la porfirina^b en THF para todos los compuestos

Compuesto	< τ > (ns)	χ^2	Compuesto	< τ > (ns)	χ^2	Compuesto	< τ > (ns)	χ^2
1	12.5	1.14	3	11.9	1.18	4	12.0	1.16
1a	2.0	1.39	3a	1.7	1.25	4a	1.8	1.42
1b	10.3 ^c	1.30	3b	10.4 ^c	1.38	4b	nd	nd
1c	7.0	1.16	3c	6.3	1.18	4c	6.3	1.3
1d	nd	nd	3d	nd	nd	4d	nd	nd

^a Consultar la **Tabla 2**. ^b Vea la **Tabla 3**. ^c Se descubrió que las descomposiciones de la porfirina metalada con Cu son bi-exponenciales; **1b** $a_1 = 0,007$; $\tau_1 = 2.2$; $a_2 = 0.041$ $\tau_2 = 11.7$; **3b** $a_1 = 0.010$; $\tau_1 = 3.1$; $a_2 = 0.044$ $\tau_2 = 12.0$. nd Indica que el compuesto no presenta emisión a la longitud de onda especificada.

La cinética de decaimiento de fluorescencia del donador y el aceptor se midió para estudiar la transferencia de energía en todos los compuestos. Como se mencionó anteriormente, la formación de excímeros en los compuestos que llevan dos unidades de pireno se excluye, debido al hecho de que la constante de velocidad de formación de excímero es mucho más baja que la constante de velocidad de transferencia de energía. [92] Como se puede observar en los espectros de emisión presentados en la Figura 28, casi no hay emisión del excímero de pireno para la serie **4-4d**, aunque hay dos unidades de pireno presentes en esta serie. Por lo tanto, la emisión de excímero residual se debería a los dendrones libres y se puede descartar.

Los perfiles de decaimiento obtenidos después de la excitación a 344 nm y registrados a 378 nm, que corresponde a la emisión del monómero de la unidad de pireno, se ajustaron utilizando 4 parámetros exponenciales (Tabla 4). Los perfiles de desintegración de la porfirina o metaloporfirina después de la excitación en el pireno

(344 nm) se ajustaron con parámetros monoexponenciales, excepto para la porfirina metalada con Cu, que se ajustaron usando parámetros biexponenciales (Tabla 5). El tiempo de vida media obtenido en la longitud de onda de emisión de la porfirina corresponde a la vida media de la TPP respectiva y la TPP metalada estimulada en las bandas Soret (Tabla 6).

La vida de fluorescencia inicial del donador corresponde al tiempo de vida media del precursor **1-pirenbutanol** en THF, el cual se determinó de 190 ns. Los tiempos de vida de los aceptores de porfirina y metaloporfirina se obtuvieron ajustando la caída de fluorescencia de la serie **1-1d** registrada en su máximo de emisión respectivo (Tabla 6). Los decaimientos de la emisión de porfirina se ven afectados en gran medida por el ion metálico coordinado, se observó el decaimiento más rápido para Zn ($\tau = 1.8$ ns) seguido de Mg ($\tau = 6.4$ ns) y Cu ($\tau = 10.4$ ns), mientras que Mn causó la extinción total de la emisión de la porción de porfirina.

En las todas las moléculas en las que el donador y el aceptor están vinculados (series **3-3d** y **4-4d**), el tiempo de vida media en el estado excitado restante del donador de pireno disminuye. El decaimiento del monómero de pireno registrado a 378 nm es indistinguible de la función de respuesta del instrumento en el momento inicial, lo que es una indicación de un proceso FRET eficiente y rápido. En la Figura 39, se presentan los decaimientos de fluorescencia de los compuestos **3c** y **4c**. Son representativos de las desactivaciones de las series estudiadas. Todos los decaimientos con gráficos residuales se pueden encontrar en la Información de los **ANEXOS A14-A41**. En la Figura 39, se puede apreciar la diferencia en el tiempo de descomposición entre el donador, el aceptor y el sistema donador-aceptor. En el momento inicial del decaimiento

de fluorescencia de los compuestos **3c** y **4c**, un tiempo de decaimiento muy corto es una buena indicación para un proceso rápido de FRET. Se calculó la constante de velocidad promedio para FRET y resultó del mismo orden de magnitud, concordando con lo que se informó anteriormente en nuestro grupo de investigación [92] para un compuesto similar al estudiado en ésta tesis de investigación.

La emisión que produce el decaimiento a largo plazo se debe a restos de pireno no apagados. La detección de la descomposición de larga duración puede deberse a una pequeña cantidad de impurezas de pireno, resultado de una eficiencia menor al 100% para el proceso de FRET.

Las eficiencias de FRET calculadas en función de las mediciones de fluorescencia resueltas en el tiempo corresponden a las eficiencias de FRET, obtenidas mediante mediciones de fluorescencia en estado estacionario y casi cuantitativas con valores superiores al 98% para todos los compuestos estudiados (Tabla 7). La metalación de la porfirina no afectó el proceso de FRET de pireno a porfirina (donador- aceptor). En todos los casos, la descomposición del monómero de pireno mostró un proceso FRET eficiente.

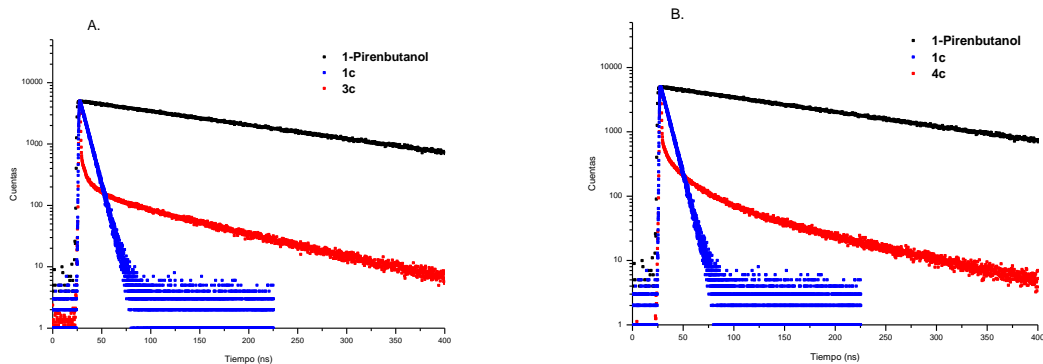


Figura 39. Datos de emisión resueltos en el tiempo para los compuestos **3c** (A.) y **4c** (B.) en THF. ($\lambda_{ex} = 344$ nm; $\lambda_{em} = 378$ nm) Decaimientos del donador de **1-pirenebutanol** ($\lambda_{ex} = 344$ nm; $\lambda_{em} = 378$ nm) y del compuesto aceptor **1c** ($\lambda_{ex} = 425$ nm; $\lambda_{em} = 617$ nm) Añadido a ambas gráficas como comparación.

Tabla 7. Constantes de velocidad promedio para las eficiencias de FRET ($\langle k_{FRET} \rangle$ s⁻¹)^a y FRET (E_{FRET})^b para los compuestos de las series **3-3d** y **4-4d**.

Compuesto	$\langle k_{FRET} \rangle$ s ⁻¹	E_{FRET}	Compuesto	$\langle k_{FRET} \rangle$ s ⁻¹	E_{FRET}
3	91×10^9	0.99	4	0.3×10^9	0.98
3a	4.2×10^9	0.98	4a	1.4×10^9	0.99
3b	2.7×10^9	0.98	4b	1.8×10^9	0.99
3c	23×10^9	0.99	4c	1.0×10^9	0.99
3d	7.2×10^9	0.99	4d	1.0×10^9	0.99

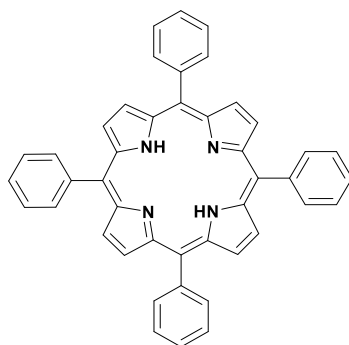
^a $\langle k_{FRET} \rangle$ se calculó utilizando la siguiente ecuación: $\langle k_{FRET} \rangle = (1/\langle \tau \rangle) - (1/\tau_D)$ donde $\langle \tau \rangle$ es el tiempo de vida promedio del monómero de pireno que se encuentra en la Tabla 5 y τ_D es el tiempo de vida del monómero donador de pireno que es igual a 190 ns. ^b E_{FRET} se calculó utilizando la siguiente ecuación: $E_{FRET} = 1 - (\langle \tau \rangle / \tau_D)$, donde $\langle \tau \rangle$ es el tiempo de vida promedio del monómero de pireno indicado en la Tabla 5 y τ_D es el tiempo de vida del monómero donador de pireno que es igual a 190 ns.

CAPÍTULO 5

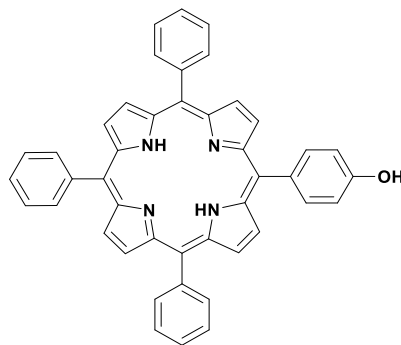
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Se realizó la síntesis de dos porfirinas base libre, de las cuales la tetrafenilporfirina (**TPP**) es utilizada como referencia y la porfirina con un sustituyente OH.

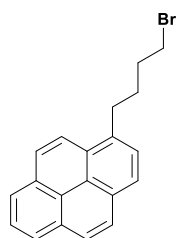


TPP (1)

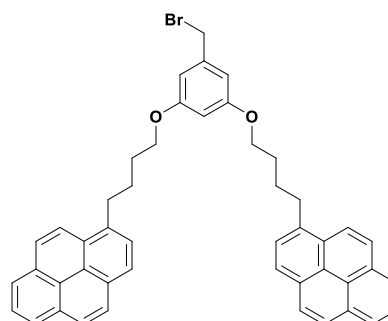


Porf-OH (2)

2. Se realizó la síntesis de los dendrones de generación cero **Py₁G₀Br** y primera generación **Py₂G₁Br**.

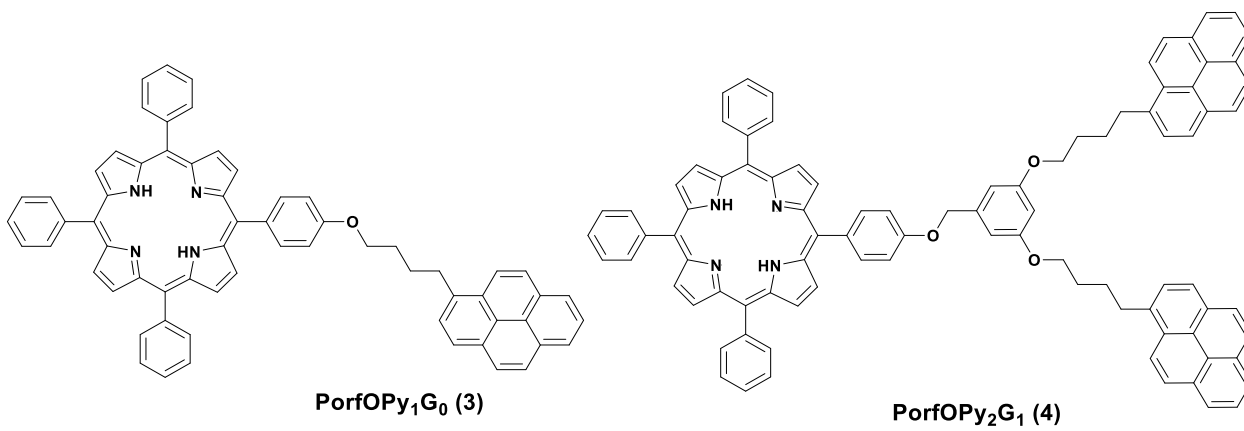


Py₁-G₀Br

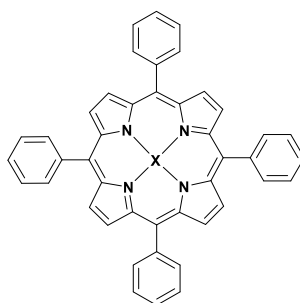


Py₂G₁Br

3. Se sintetizaron exitosamente dos nuevos sistemas porfirínicos base libre de generación cero **PorfOPy₁G₀** y primera generación **PorfOPy₂G₁**.

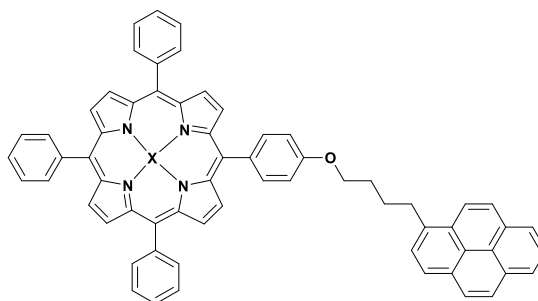


4. Se realizó la metalación de la **TPP**, obteniendo los siguientes compuestos: **Zn-TPP**, **Cu-TPP**, **Mg-TPP**, **MnCl-TPP**.



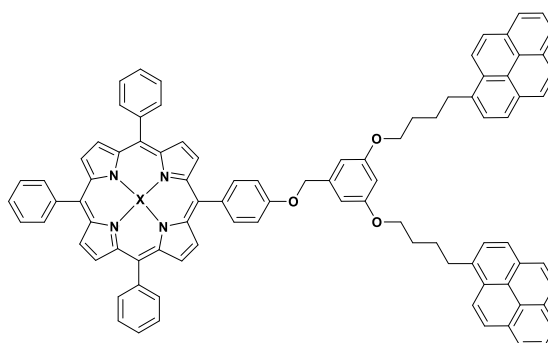
X= Zn (1a)
X= Cu (1b)
X= Mg (1c)
X= Mn (1d)

5. Se realizó la metalación de la serie de generación cero **PorfOPy₁G₀** obteniendo los nuevos sistemas metalados: **Zn-PorfOPy₁G₀**, **Cu-PorfOPy₁G₀**, **Mg-PorfOPy₁G₀**, **MnCl-PorfOPy₁G₀**.



X= Zn (3a)
X= Cu (3b)
X= Mg (3c)
X= Mn (3d)

6. Se realizó la metalación de la serie de primera generación **PorfOPy₂G₁** obteniendo los nuevos complejos dendríticos: **Zn-PorfOPy₂G₁**, **Cu-PorfOPy₂G₁**, **Mg-PorfOPy₂G₁**, **MnCl-PorfOPy₂G₁**.



X= Zn (4a)
X= Cu (4b)
X= Mg (4c)
X= Mn (4d)

7. Se caracterizaron cada uno de estos compuestos utilizando RMN encontrando las señales características para cada uno de los compuestos deseados. Los valores experimentales obtenidos en el análisis elemental y espectroscopía de masas se ajustan perfectamente a los obtenidos teóricamente. Con éstos análisis se asegura la pureza de las especies estudiadas.

8. Los espectros de absorción de las porfirinas dendronizadas metaladas con grupos pireno exhibieron las bandas características de las porfirinas no metaladas, con un cambio en la banda de Soret y una disminución en el número de bandas Q, confirmando que la metalación tuvo lugar.

9. Al observar los espectros de emisión de las porfirinas dendronizadas metaladas, se obtuvieron mayores rendimientos cuánticos para la serie de Mg seguido por el compuesto Zn.

- 10.** En el caso de los complejos de Cu y Mn, se observó que la emisión es muy débil o nula
- 11.** Al excitar en la banda de absorción de pireno, se observa sólo la absorción residual de este cromóforo y las bandas de emisión correspondientes de las porfirinas metaladas.
- 12.** Al estudiar la emisión y el tiempo de vida de todos los nuevos sistemas donador-aceptor se obtuvieron valores de FRET superiores al 95%. Siendo un fenómeno de transferencia de energía altamente eficiente.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Newkome GR, Yao ZQ, Baker GR, Gupta VK. Cascade Molecules: A New Approach to Micelles. *J Org Chem* 1985;50:2003–4. doi:10.1021/jo00211a052.
- [2] Astruc D. Electron-transfer processes in dendrimers and their implication in biology, catalysis, sensing and nanotechnology. *Nat Chem* 2012;4:255–67. doi:10.1038/nchem.1304.
- [3] U, Boas, Heegaard PMH. Dendrimers in drug reaseach. *Chem Soc Rev* 2004;33:43–63.
- [4] Wang D, Deraedt C, Ruiz J, Astruc D. Magnetic and Dendritic Catalysts. *Acc Chem Res* 2015;48:1871–80. doi:10.1021/acs.accounts.5b00039.
- [5] Nantalaksakul A, Reddy DR, Bardeen CJ, Thayumanavan S. Light harvesting dendrimers. *Photosynth Res* 2006;87:133–50. doi:10.1007/s11120-005-8387-3.
- [6] Tang Z, He C, Tian H, Ding J, Hsiao BS, Chu B, et al. Polymeric nanostructured materials for biomedical applications. *Prog Polym Sci* 2016;60:86–128. doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.05.005.
- [7] Mignani S, Rodrigues J, Tomas H, Zablocka M, Shi X, Caminade AM, et al. Dendrimers in combination with natural products and analogues as anti-cancer agents. *Chem Soc Rev* 2018;47:514–32. doi:10.1039/c7cs00550d.

- [8] Sun HJ, Zhang S, Percec V. From structure to function via complex supramolecular dendrimer systems. *Chem Soc Rev* 2015;44:3900–23. doi:10.1039/c4cs00249k.
- [9] Menjoge AR, Kannan RM, Tomalia DA. Dendrimer-based drug and imaging conjugates: design considerations for nanomedical applications. *Drug Discov Today* 2010;15:171–85. doi:10.1016/j.drudis.2010.01.009.
- [10] Caminade AM, Turrin CO. Dendrimers for drug delivery. *J Mater Chem B* 2014;2:4055–66. doi:10.1039/c4tb00171k.
- [11] Astruc D, Boisselier E, Eds JMJ. Dendrimers designed for functions: from physical, photophysical, and supramolecular properties to applications in sensing, catalysis, molecular electronics, photonics, and nanomedicine. Supporting information 2001:155–8.
- [12] Ceroni P, Bergamini G, Marchioni F, Balzani V. Luminescence as a tool to investigate dendrimer properties. *Prog Polym Sci* 2005;30:453–73. doi:10.1016/j.progpolymsci.2005.01.003.
- [13] Zhang X, Zeng Y, Yu T, Chen J, Yang G, Li Y. Advances in photofunctional dendrimers for solar energy conversion. *J Phys Chem Lett* 2014;5:2340–50. doi:10.1021/jz5007862.
- [14] Adronov A, Fréchet JMJ. Light-harvesting dendrimers. *Chem Commun* 2000;18:1701–10. doi:10.1039/b005993p.

- [15] Balzani V, Ceroni P, Maestri M, Vicinelli V. Light-harvesting dendrimers. *Curr Opin Chem Biol* 2003;7:657–65. doi:10.1016/j.cbpa.2003.10.001.
- [16] Inoue K. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers. *Prog Polym Sci* 2000;25:453–571. doi:10.1016/S0079-6700(00)00011-3.
- [17] Harriman A. Artificial light-harvesting arrays for solar energy conversion. *Chem Commun* 2015;51:11745–56. doi:10.1039/c5cc03577e.
- [18] Salunke JK, Wong FL, Feron K, Manzhos S, Lo MF, Shinde D, et al. Phenothiazine and carbazole substituted pyrene based electroluminescent organic semiconductors for OLED devices. *J Mater Chem C* 2016;4:1009–18. doi:10.1039/c5tc03690a.
- [19] Winnik MA. End-to-end cyclization of polymer chains. *Acc Chem Res* 1985;18:73–9. doi:10.1021/ar00111a002.
- [20] Feng X, Hu JY, Redshaw C, Yamato T. Functionalization of Pyrene To Prepare Luminescent Materials—Typical Examples of Synthetic Methodology. *Chem - A Eur J* 2016;22:11898–916. doi:10.1002/chem.201600465.
- [21] Duhamel J. Polymer chain dynamics in solution probed with a fluorescence blob model. *Acc Chem Res* 2006;39:953–60. doi:10.1021/ar068096a.
- [22] Alqurashy BA, Cartwright L, Iraqi A, Zhang Y, Lidzey DG. Pyrene–benzothiadiazole-based copolymers for application in photovoltaic devices. *Polym Adv Technol* 2017;28:193–200. doi:10.1002/pat.3874.

- [23] Duhamel J. Internal dynamics of dendritic molecules probed by pyrene excimer formation. *Polymers (Basel)* 2012;4:211–39. doi:10.3390/polym4010211.
- [24] Figueira-Duarte TM, Müllen K. Pyrene-based materials for organic electronics. *Chem Rev* 2011;111:7260–314. doi:10.1021/cr100428a.
- [25] Duhamel J. New insights in the study of pyrene excimer fluorescence to characterize macromolecules and their supramolecular assemblies in solution. *Langmuir* 2012;28:6527–38. doi:10.1021/la2047646.
- [26] Yip J, Duhamel J, Bahun GJ, Adronov A. Based on Pyrene Excimer Formation. *J Phys Chem B* 2010;114:10254–65. doi:10.1021/jp9102228.
- [27] Rivera E, Aguilar-Martínez M, Terán G, Flores RF, Bautista-Martínez JA. Thermal, optical, electrochemical properties and conductivity of trans- and cis-poly(1-ethynylpyrene): A comparative investigation. *Polymer (Guildf)* 2005;46:4789–98. doi:10.1016/j.polymer.2005.04.003.
- [28] Illescas J, Caicedo C, Zaragoza-Galán G, Ramírez-Fuentes YS, Gelover-santiago A, Rivera E. Synthesis , characterization and optical properties of novel well-defined di (1-ethynylpyrene) s. *Synth Met* 2011;161:775–82. doi:10.1016/j.synthmet.2011.01.029.
- [29] Stewart GM, Fox MA. Chromophore-labeled dendrons as light harvesting antennae. *J Am Chem Soc* 1996;118:4354–60. doi:10.1021/ja954021i.

- [30] Cicchi S, Fabbrizzi P, Ghini G, Brandi A, Foggi P, Marcelli A, et al. Pyrene-excimer-based antenna systems. *Chem - A Eur J* 2009;15:754–64. doi:10.1002/chem.200801379.
- [31] Vanjinathan M, Lin HC, Nasar AS. Synthesis, characterization and photophysical properties of DCM-based light-harvesting dendrimers. *Macromol Chem Phys* 2011;212:849–59. doi:10.1002/macp.201000674.
- [32] Bozja J, Sherrill J, Michielsen S, Stojiljkovic I. Porphyrin-based, light-activated antimicrobial materials. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2003;41:2297–303. doi:10.1002/pola.10773.
- [33] Bonnett R, Buckley DG, Burrow T, Galia ABB, Seville B, Songca SP. Photobactericidal materials based on porphyrins and phthalocyanines. *J Mater Chem* 1993;3:323–4. doi:10.1039/jm9930300323.
- [34] Anderson H. Building molecular wires from the colours of life: conjugated porphyrin oligomers. *Chem Commun* 1999:2323–30. doi:10.1039/A904209A.
- [35] Suijkerbuijk BMJM, Klein Gebbink RJM. Merging porphyrins with organometallics: Synthesis and applications. *Angew Chemie - Int Ed* 2008;47:7396–421. doi:10.1002/anie.200703362.
- [36] Pawlicki M, Collins HA, Denning RG, Anderson HL. Two-photon absorption and the design of two-photon dyes. *Angew Chemie - Int Ed* 2009;48:3244–66. doi:10.1002/anie.200805257.
- [37] Senge MO, Fazekas M, Notaras EGA, Blau WJ, Zawadzka M, Locos OB, et al.

Nonlinear optical properties of porphyrins. *Adv Mater* 2007;19:2737–74.

doi:10.1002/adma.200601850.

- [38] DeRosa MC, Crutchley RJ. Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coord Chem Rev* 2002;233–234:351–71. doi:10.1016/S0010-8545(02)00034-6.
- [39] Nishiyama N, Stapert HR, Zhang GD, Takasu D, Jiang DL, Nagano T, et al. Light-harvesting ionic dendrimer porphyrins as new photosensitizers for photodynamic therapy. *Bioconjug Chem* 2003;14:58–66. doi:10.1021/bc025597h.
- [40] Jensen RA, Kelley RF, Lee SJ, Wasielewski MR, Hupp JT, Tiede DM. Fast energy transfer within a self-assembled cyclic porphyrin tetramer. *Chem Commun (Camb)* 2008:1886–8. doi:10.1039/b718628b.
- [41] Aratani N, Kim D, Osuka A. Discrete cyclic porphyrin arrays as artificial light-harvesting antenna. *Acc Chem Res* 2009;42:1922–34. doi:10.1021/ar9001697.
- [42] Loiseau F, Campagna S, Hameurlaine A, Dehaen W. Dendrimers made of porphyrin cores and carbazole chromophores as peripheral units. Absorption spectra, luminescence properties, and oxidation behavior. *J Am Chem Soc* 2005;127:11352–63. doi:10.1021/ja0514444.
- [43] Jiang DL, Aida T. Bioinspired molecular design of functional dendrimers. *Prog Polym Sci* 2005;30:403–22. doi:10.1016/j.progpolymsci.2005.01.010.
- [44] Li WS, Aida T. Dendrimer porphyrins and phthalocyanines. *Chem Rev* 2009;109:6047–76. doi:10.1021/cr900186c.

- [45] Solladie N, Hamel A, Gross M. Synthesis of multiporphyrinic α -polypeptides: Towards the study of the migration of an excited state for the mimicking of the natural light harvesting device. *Tetrahedron Lett* 2000;41:6075–8. doi:10.1016/S0040-4039(00)01049-2.
- [46] Zaragoza-Galán G, Fowler MA, Duhamel J, Rein R, Solladié N, Rivera E, et al. Synthesis and characterization of novel pyrene-dendronized porphyrins exhibiting efficient fluorescence resonance energy transfer: Optical and photophysical properties. *Langmuir* 2012;28:11195–205. doi:10.1021/la301284v.
- [47] 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;118:8280–94. doi:10.1021/jp501445n.
- [48] Lindsey JS, Woodford JN. A Simple Method for Preparing Magnesium Porphyrins. *Inorg Chem* 1995;34:1063–9. doi:10.1021/ic00109a011.
- [49] Maesl W, Dehaen W. Synthetic aspects of porphyrin dendrimers. *European J Org Chem* 2009:4719–52. doi:10.1002/ejoc.200900512.
- [50] Zheng W, Shan N, Yu L, Wang X. UV-visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins. *Dye Pigment* 2008;77:153–7. doi:10.1016/j.dyepig.2007.04.007.

- [51] Boucher LJ. Manganese Porphyrin Complexes. III. Spectroscopy of Chloroquo Complexes of Several Porphyrins. *J Am Chem Soc* 1969;92:2725–30.
doi:10.1021/ja00712a024.
- [52] Meunier B. Metalloporphyrins as Versatile Catalysts for Oxidation Reactions and Oxidative DNA Cleavage. *Chem Rev* 1992;92:1411–56.
doi:10.1021/cr00014a008.
- [53] Biesaga M, Pyrzyńska K, Trojanowicz M. Porphyrins in analytical chemistry. A review. *Talanta* 2000;51:209–24. doi:10.1016/S0039-9140(99)00291-X.
- [54] Bhyrappa P, Young JK, Moore JS, Suslick KS. Dendrimer-metalloporphyrins: Synthesis and catalysis. *J Am Chem Soc* 1996;118:5708–11.
doi:10.1021/ja953474k.
- [55] Dandliker PJ, Diederich F, Zingg A, Gisselbrecht JP, Gross M, Louati A, et al. 121. Dendrimers with Porphyrin Cores: Synthetic Models for Globular Heme Proteins. *Helv Chim Acta* 1997;80:1773–801. doi:10.1002/hlca.19970800603.
- [56] Hwang SH, Shreiner CD, Moorefield CN, Newkome GR. Recent progress and applications for metallodendrimers. *New J Chem* 2007;31:1192–217.
doi:10.1039/b612656c.
- [57] Guillard R, Kadish KM. Some Aspects of Organometallic Chemistry in Metalloporphyrin Chemistry: Synthesis, Chemical Reactivity, and Electrochemical Behavior of Porphyrins with Metal—Carbon Bonds. *Chem Rev* 1988;88:1121–46. doi:10.1021/cr00089a007.

- [58] Cai H, Huang YL, Li D. Biological metal–organic frameworks: Structures, host–guest chemistry and bio-applications. *Coord Chem Rev* 2019;378:207–21. doi:10.1016/j.ccr.2017.12.003.
- [59] EVANS, Brian; SMITH, Kevin M.; FUHRHOP J-H. Sterically crowded porphyrins: meso-tetraphenyl-octaethylporphyrin. *Tetrahedron Lett* 1977;18:443–6.
- [60] Lakowicz JR, LAKOWICZ, Joseph R.; MASTERS BR, Lakowicz JR. Principles of fluorescence spectroscopy. *J Biomed Opt* 2008;13:029901. doi:2006920796.
- [61] Ceroni P, Venturi M. Photoactive and Electroactive Dendrimers: Future Trends and Applications. *Aust J Chem* 2011;64:131. doi:10.1071/ch10326.
- [62] Lakowicz JR. Principles of Fluorescence Spectroscopy Joseph R . Lakowicz. Third. Springer Science+Business Media, LLC; 2010. doi:2006920796.
- [63] Tomalia DA, Fréchet JMJ. Discovery of dendrimers and dendritic polymers: A brief historical perspective. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2002;40:2719–28. doi:10.1002/pola.10301.
- [64] Prof. Dr. G. R. Newkome, And PDCNM, Vögtle PDF, Le. *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*. 1996.
- [65] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder PS. A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules. *Polym J* 1985;17:117–32.

- [66] George R. Newkome, Zhong-qi Yao, Gregory R. Baker, Newkome GR, Yao ZQ, Baker GR, Gupta VK. Micelles. Part 1. Cascade molecules: a new approach to micelles. *J Org Chem* 1985;50:2003–4. doi:10.1021/jo00211a052.
- [67] Hawker C, Fréchet JM. A new convergent approach to monodisperse dendritic macromolecules. *J Chem Soc Chem Commun* 1990:1010–3. doi:10.1039/C39900001010.
- [68] Hawker CJ, Fréchet JM. Preparation of Polymers with Controlled Molecular Architecture. A New Convergent Approach to Dendritic Macromolecules. *J Am Chem Soc* 1990;112:7638–47. doi:10.1021/ja00177a027.
- [69] Keyes-Baig C, Duhamel J, Wettig S. Characterization of the behavior of a pyrene substituted gemini surfactant in water by fluorescence. *Langmuir* 2011;27:3361–71. doi:10.1021/la104820w.
- [70] Ogawa M, Momotake A, Arai T. Water-soluble poly(aryl ether) dendrimers as a potential fluorescent detergent to form micelles at very low CMC. *Tetrahedron Lett* 2004;45:8515–8. doi:10.1016/j.tetlet.2004.09.087.
- [71] Figueira-Duarte TM, Müllen K. Pyrene-based materials for organic electronics. *Chem Rev* 2011;111:7260–314. doi:10.1021/cr100428a.
- [72] WINNIK FM. Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and in other organized media. *Chem Rev* 1993;93:587–614.

- [73] Stewart GM, Fox MA. Chromophore-labeled dendrons as light harvesting antennae. *J Am Chem Soc* 1996;118:4354–60. doi:10.1021/ja954021i.
- [74] Ying-Ying Li, Lei Han, Jinping Chen, Shaojun Zheng, Yi Zen and YL. Study on the extent of folding back conformation in poly(aryl ether) dendrimers by intramolecular electron transfer and exciplex formation. *Macromolecules* 2007;40:9384–90. doi:10.1021/ma071901w.
- [75] LESCANEC, Robert L.; MUTHUKUMAR M. Configurational characteristics and scaling behavior of starburst molecules: a computational study. *Macromolecules* 1990;23:2280–8.
- [76] Kadish, K. M., Smith, K. M., & Guillard R. *The Porphyrin Handbook: Inorganic, organometallic and coordination chemistry*. Elsevier 2000;3.
- [77] Russell H. Ball, G. D. Dorough MC, Ball RH, Borough GB, Calvin M. A further study of the porphine-like products of the reaction of benzaldehyde and pyrrole. *J Am Chem Soc* 1946;68:2278–81. doi:10.1021/ja01215a046.
- [78] ROTHEMUND P. A new porphyrin synthesis. The synthesis of porphin. *J Am Chem Soc* 1936;58:625–7.
- [79] Rothmund P, ROTHEMUND P. Formation of porphyrins from pyrrole and aldehydes. *J Am Chem Soc* 1935;57:2010–1. doi:10.1021/ja01313a510.
- [80] Alan D. Adler, Frederick R. Longo WS, Adler AD, Longo FR, Shergalis W. Mechanistic investigations of porphyrin syntheses. I. Preliminary studies on meso-tetraphenylporphin. *J Am Chem Soc* 1964;86:3145–9. doi:10.1021/ja01069a035.

- [81] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney AMM, LINDSEY JS, SCHREIMAN IC, HSU HC, KEARNEY PC, MARGUERETTAZ AM. Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: Synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium. *J Org Chem* 1987;52:827. doi:10.1002/chin.198741321.
- [82] Jonathan S. Lindsey, Kristy A. MacCrum, John S. Tyhonas YYC, Lindsey JS, MacCrum KA, Tyhonas JS, Chuang YY. Investigation of a synthesis of meso-porphyrins employing high concentration conditions and an electron transport chain for aerobic oxidation. *J Org Chem* 1994;59:579–87. doi:10.1021/jo00082a014.
- [83] Ishihara S, Labuta J, Van Rossom W, Ishikawa D, Minami K, Hill JP, et al. Porphyrin-based sensor nanoarchitectonics in diverse physical detection modes. *Phys Chem Chem Phys* 2014;16:9713–46. doi:10.1039/c3cp55431g.
- [84] Mohamed E. El-Khouly, Eui Su Kang, Kwang-Yol Kay, Chan Soo Choi, Yasuyuki Aaraki OI. Silicon-Phthalocyanine-Cored Fullerene Dendrimers: Synthesis and Prolonged Charge-Separated States with Dendrimer Generations. *Chem a Eur J* 2007;13:2854–63. doi:10.1002/chem.200601254.
- [85] Mack J, Stillman MJ. Electronic Structures of Metal Phthalocyanine and Porphyrin Complexes from Analysis of the UV-Visible Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectra and Molecular Orbital Calculations. vol. 16. Elsevier Ltd; 2012. doi:10.1016/B978-0-08-092390-1.50008-4.

- [86] Shubina TE, Marbach H, Flechtner K, Kretschmann A, Jux N, Buchner F, et al. Principle and mechanism of direct porphyrin metalation: Joint experimental and theoretical investigation. *J Am Chem Soc* 2007;129:9476–83. doi:10.1021/ja072360t.
- [87] Victor V. Borovkov, Juha M. Lintuluoto YI. Synthesis of Zn-, Mn-, and Fe-containing mono- and heterometallated ethanediyl-bridged porphyrin dimers. *Helv Chim Acta* 1999;82:919–34. doi:10.1002/(SICI)1522-2675(19990609)82:6<919::AID-HLCA919>3.0.CO;2-P.
- [88] Bucio E, Burillo G, Carreón-Castro MDP, Ogawa T. Functionalization of polypropylene film by radiation grafting of acryloyl chloride and subsequent esterification with Disperse Red 1. *J Appl Polym Sci* 2004;93:172–8. doi:10.1002/app.20446.
- [89] QUIMBY, Daniel J.; LONGO FR. Luminescence studies on several tetraarylporphins and their zinc derivatives. *J Am Chem Soc* 1975;97:5111–7.
- [90] Boucher LJ. Manganese Porphyrin Complexes. I. Synthesis and Spectroscopy of Manganese (III) Protoporphyrin IX Dimethyl Ester Halides. *J Am Chem Soc* 1968;90:6640–5. doi:10.1021/ja01026a014.
- [91] Gamboa M, Campos M, Torres LA. Study of the stability of 5,10,15,20-tetraphenylporphine (TPP) and metalloporphyrins NiTPP, CoTPP, CuTPP, and ZnTPP by differential scanning calorimetry and thermogravimetry. *J Chem Thermodyn* 2010;42:666–74. doi:10.1016/j.jct.2009.12.007.

- [92] 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;58:1319–23. doi:10.1016/j.tetlet.2017.02.054.
- [93] Vázquez-Arce A, Zaragoza-Galán G, Aguilar-Ortíz E, Morales-Espinoza EG, Rodríguez-Alba E, Rivera E. Luminescent polythiophenes-containing porphyrin units: synthesis, characterization, and optical properties. *Des Monomers Polym* 2017;17:78–88. doi:10.1080/15685551.2013.840477.
- [94] Rojas-Montoya SM, Vonlanthen M, Ruiu A, Rodríguez-Alba E, Burillo G, Rivera E. Photoluminescent Grafted Polymers: Synthesis and Properties of a Polyethylene Matrix Covalently Linked with Porphyrin Units. *Macromol Chem Phys* 2018;219:1–9. doi:10.1002/macp.201800041.
- [95] Li F, Yang K, Tyhonas JS, MacCrum KA, Lindsey JS. Beneficial effects of salts on an acid-catalyzed condensation leading to porphyrin formation. *Tetrahedron* 1997;53:12339–60. doi:10.1016/S0040-4020(97)00770-9.
- [96] Seo KD, Lee MJ, Song HM, Kang HS, Kim HK. Novel D- π -A system based on zinc porphyrin dyes for dye-sensitized solar cells: Synthesis, electrochemical, and photovoltaic properties. *Dye Pigment* 2012;94:143–9. doi:10.1016/j.dyepig.2011.12.006.

- [97] Mammana A, Asakawa T, Bitsch-Jensen K, Wolfe A, Chaturantabut S, Otani Y, et al. Synthesis and characterization of water-soluble free-base, zinc and copper porphyrin-oligonucleotide conjugates. *Bioorganic Med Chem* 2008;16:6544–51. doi:10.1016/j.bmc.2008.05.041.
- [98] Borovkov V V., Lintuluoto JM, Inoue Y. Synthesis of Zn-, Mn-, and Fe-containing mono- and heterometallated ethanediyl-bridged porphyrin dimers. *Helv Chim Acta* 1999;82:919–34. doi:10.1002/(SICI)1522-2675(19990609)82:6<919::AID-HLCA919>3.0.CO;2-P.
- [99] Boucher LJ. Manganese Porphyrin Complexes. III. Spectroscopy of Chloroquo Complexes of Several Porphyrins. *J Am Chem Soc* 1969;5844:2725–30.
- [100] Safari N, Notash B, Nezhad JM, Chiniforoshan H, Hadadzadeh H, Rezvani AR. Synthesis and characterization of tetraphenylporphyrin manganese(III) complexes of phenylcyanamide ligands. *Inorganica Chim Acta* 2005;358:2967–74. doi:10.1016/j.ica.2005.03.012.
- [101] Boucher LJ. Manganese Porphyrin Complexes. I. Synthesis and Spectroscopy of Manganese (III) Protoporphyrin IX Dimethyl Ester Halides. *J Am Chem Soc* 1968;90:6640–5. doi:10.1021/ja01026a014.
- [102] Olmsted J. Calorimetric determinations of absolute fluorescence quantum yields. *J Phys Chem* 1979;83:2581–4. doi:10.1021/j100483a006.

CAPÍTULO 7

ANEXOS

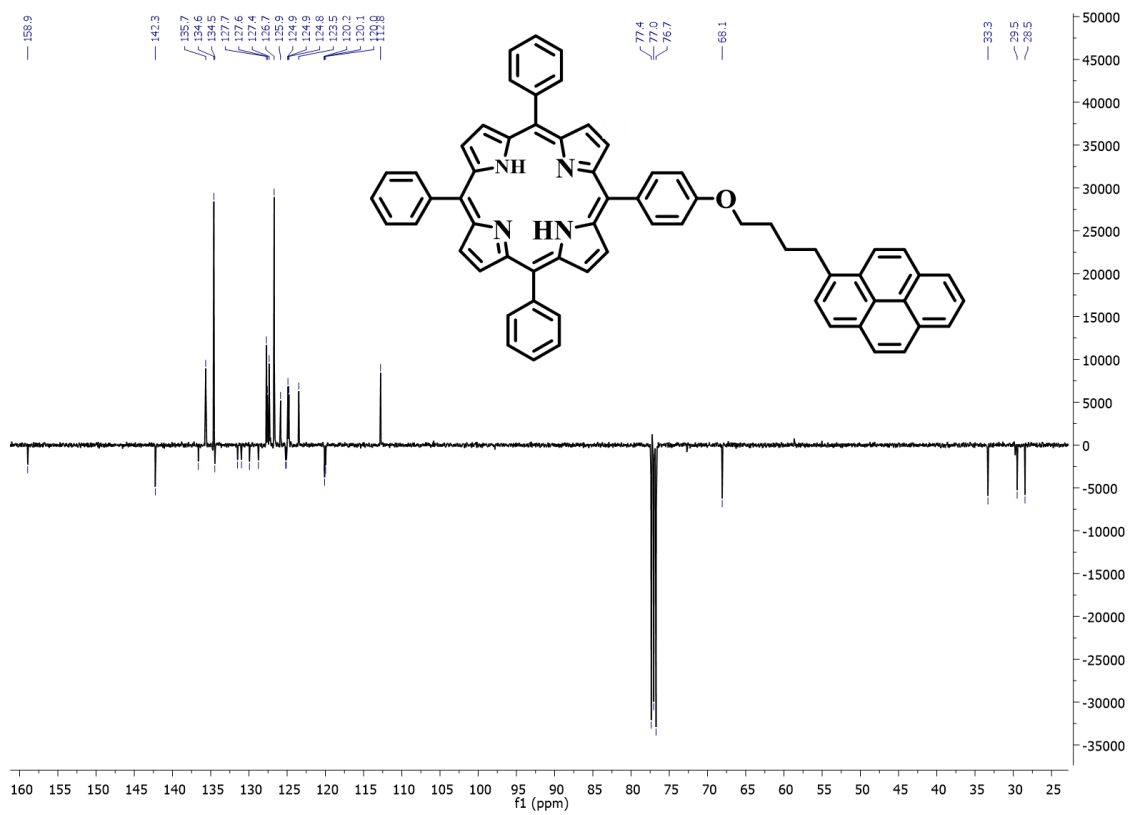


Figura A1. Espectro de ^{13}RMN para el compuesto 3

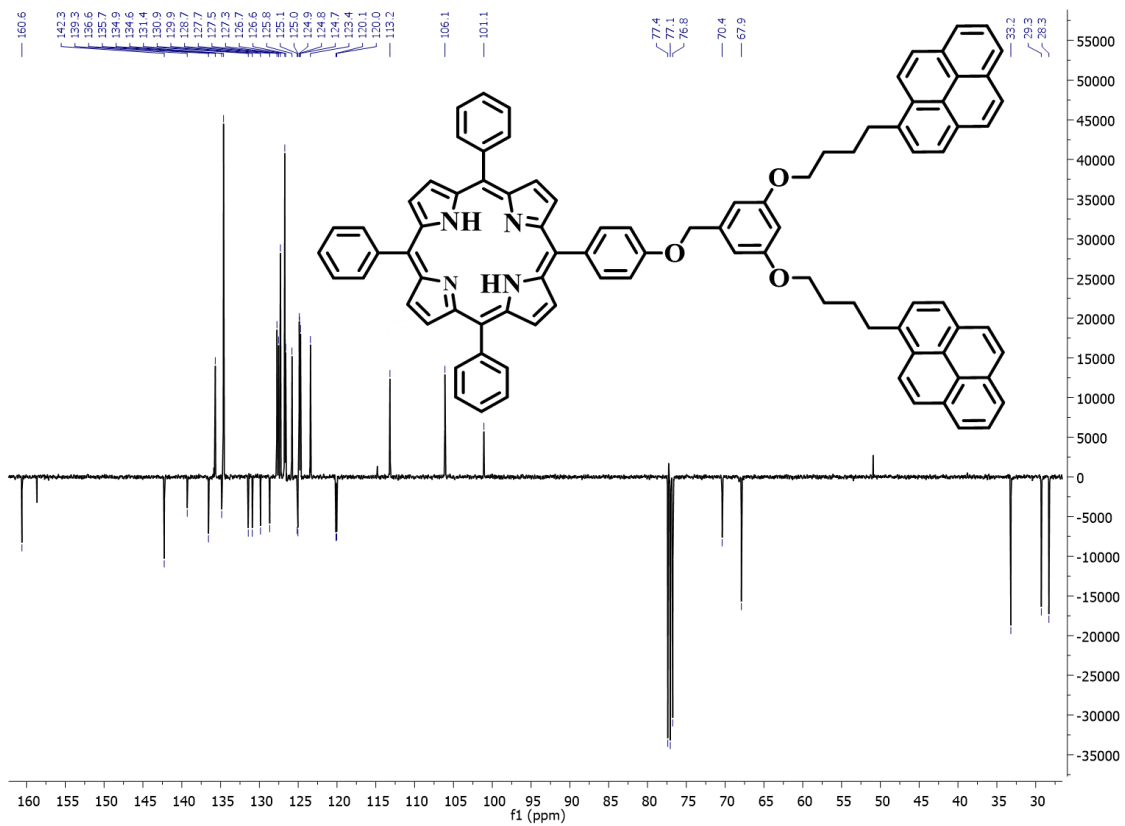


Figura A2. Espectro de ^{13}RMN para el compuesto 4

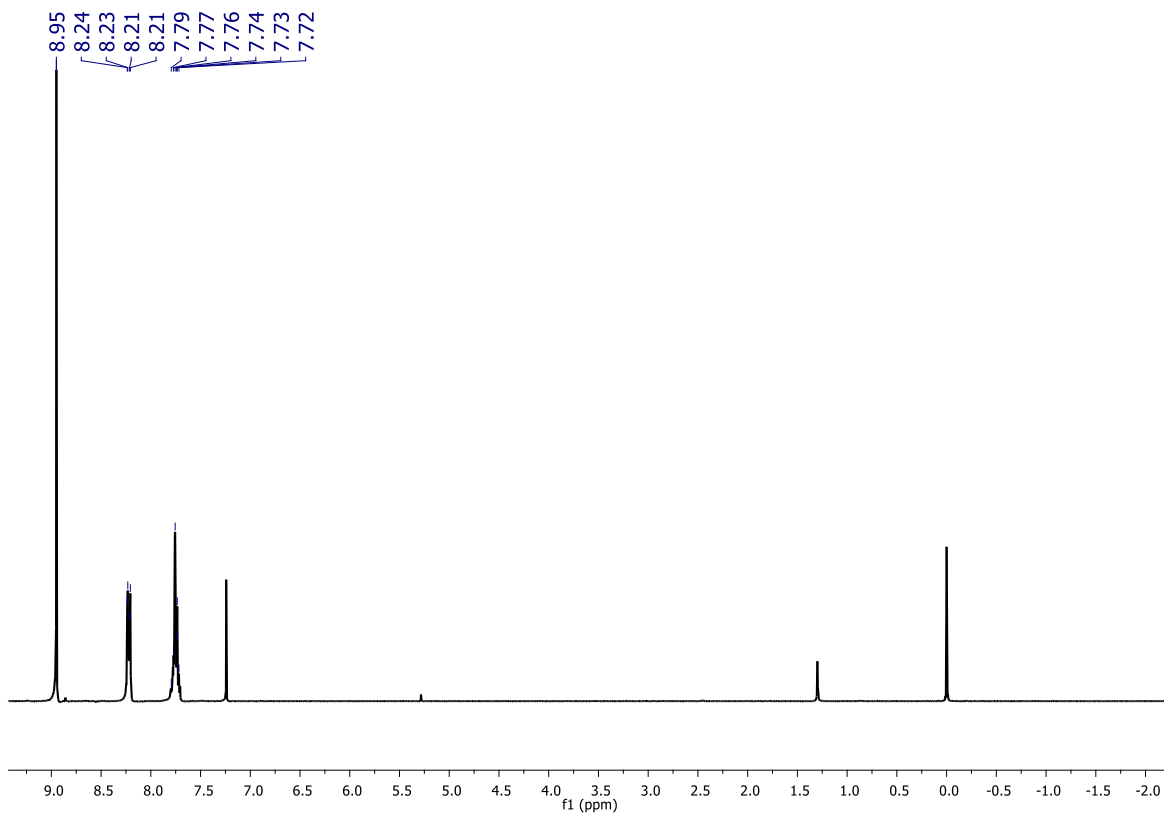


Figura A3. Espectro de ^1H RMN para el compuesto 1a

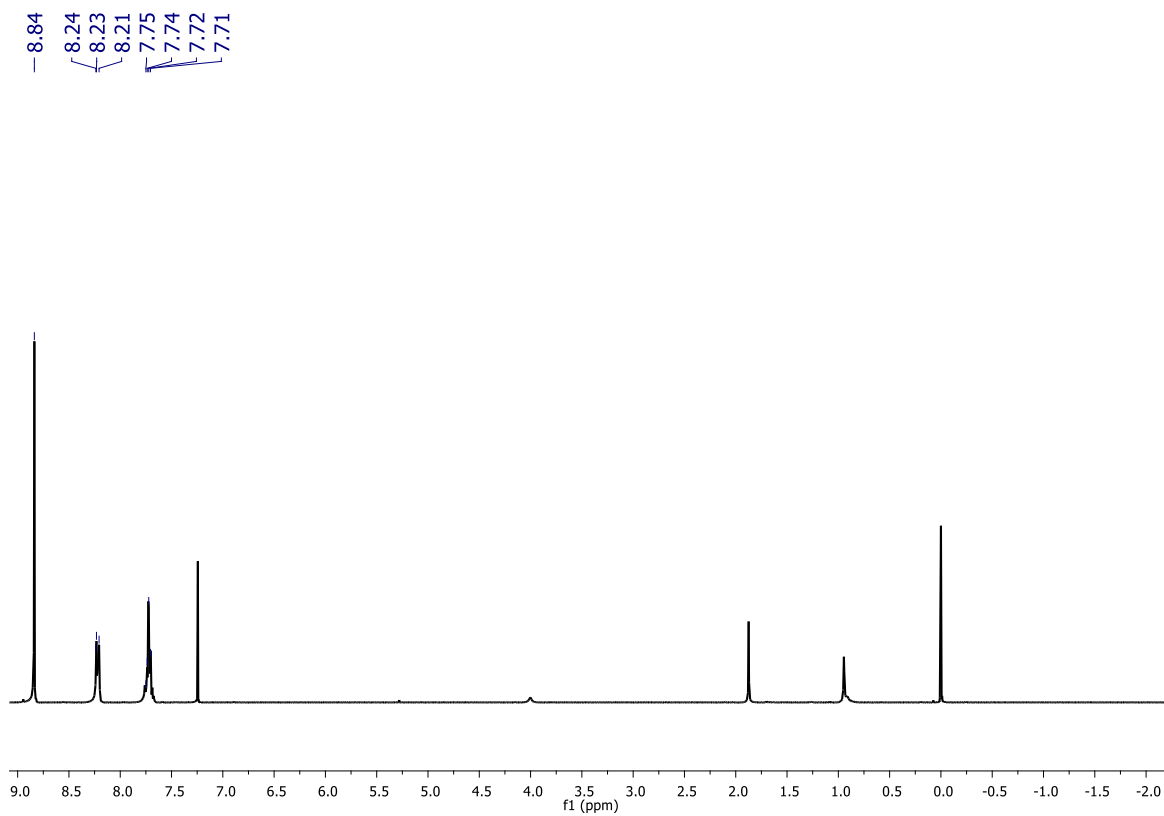


Figura A4. Espectro de ^1H RMN para el compuesto 1c

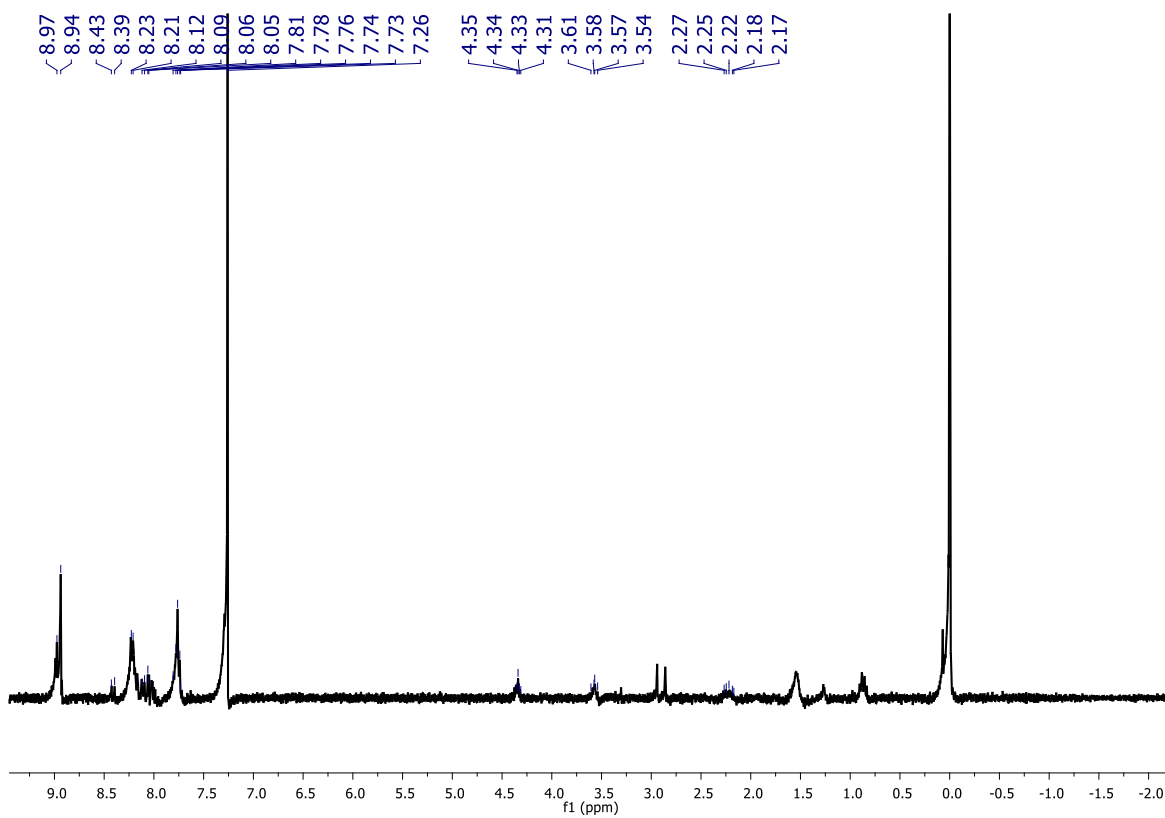


Figura A5. Espectro de ¹H RMN para el compuesto 3a

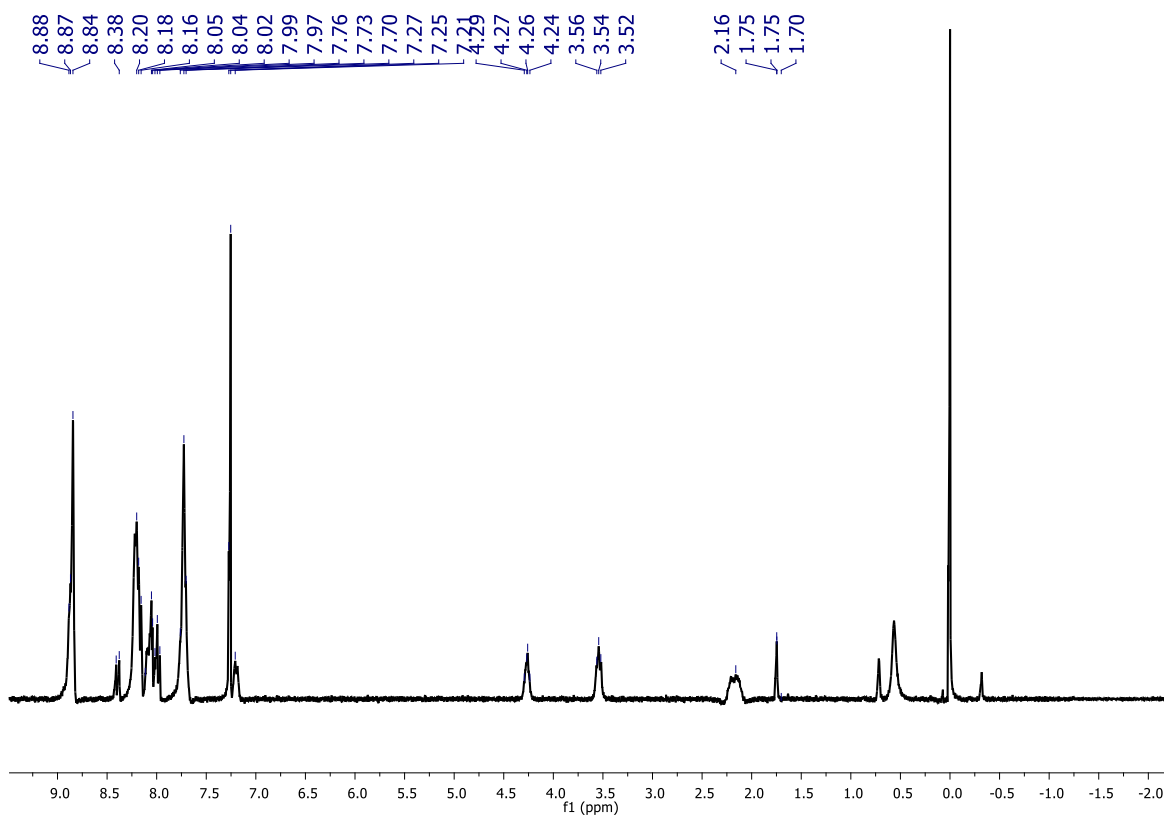


Figura A6. Espectro de ^1H RMN para el compuesto 3c

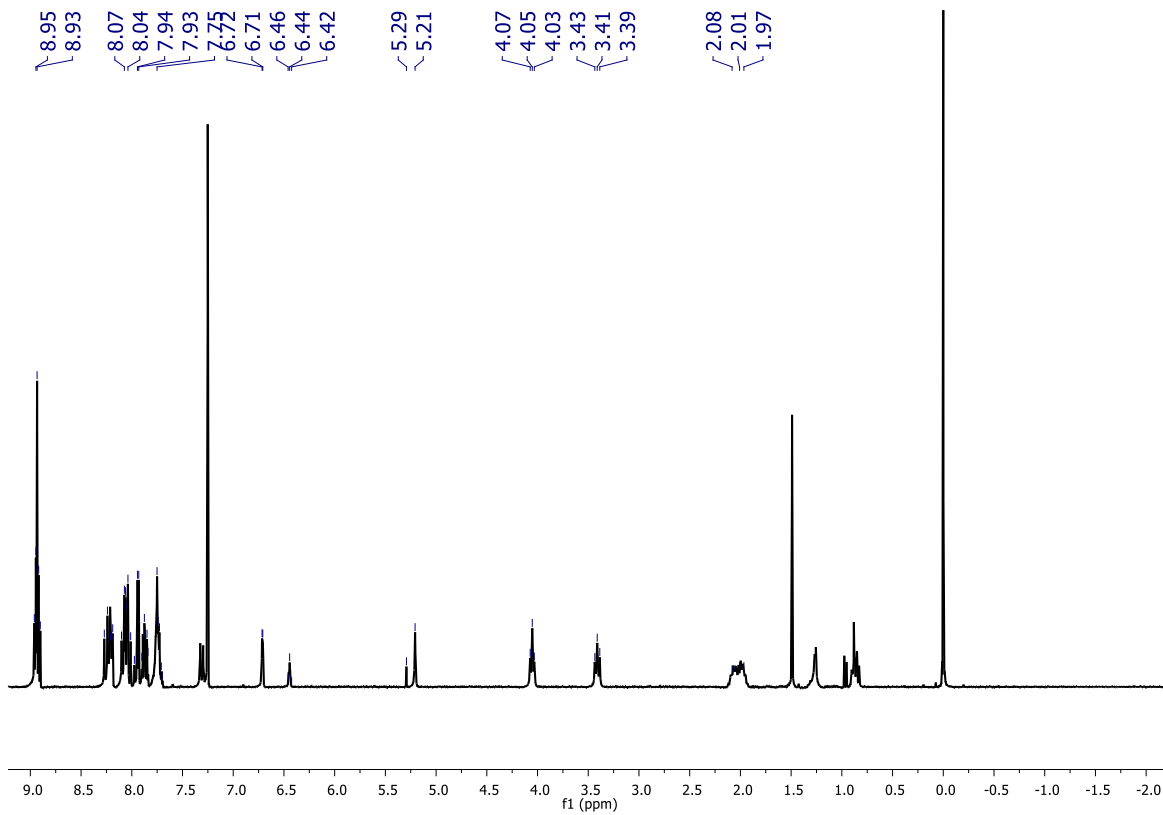


Figura A7. Espectro de ¹H RMN para el compuesto 4a

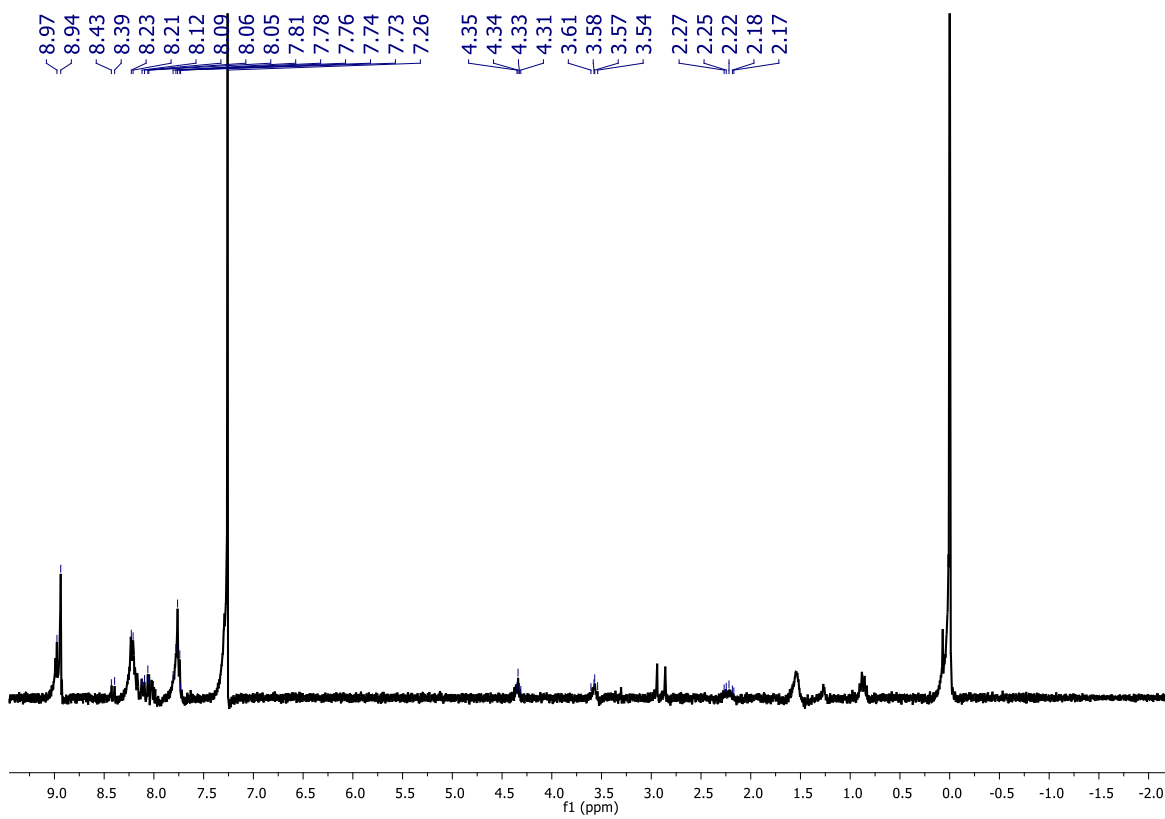


Figura A8. Espectro de ^1H RMN para el compuesto 4c

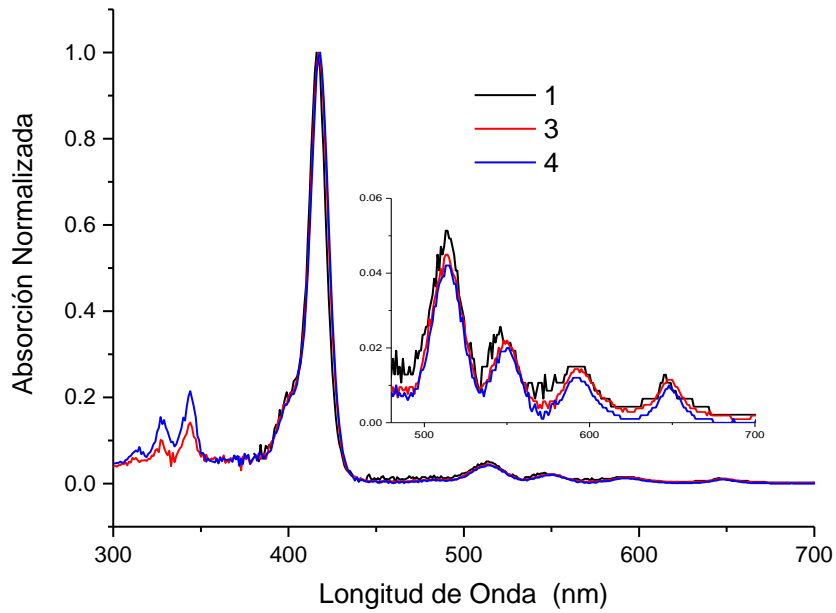


Figura A9. Espectros de absorción registrados en THF de las porfirinas a base libre

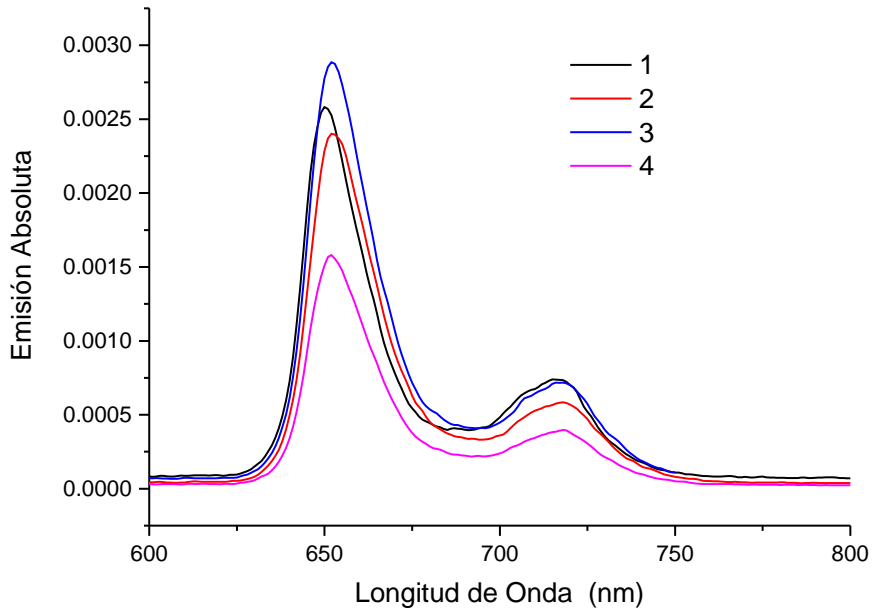


Figura A10. Espectros de emisión registrados en THF de las porfirinas a base libre

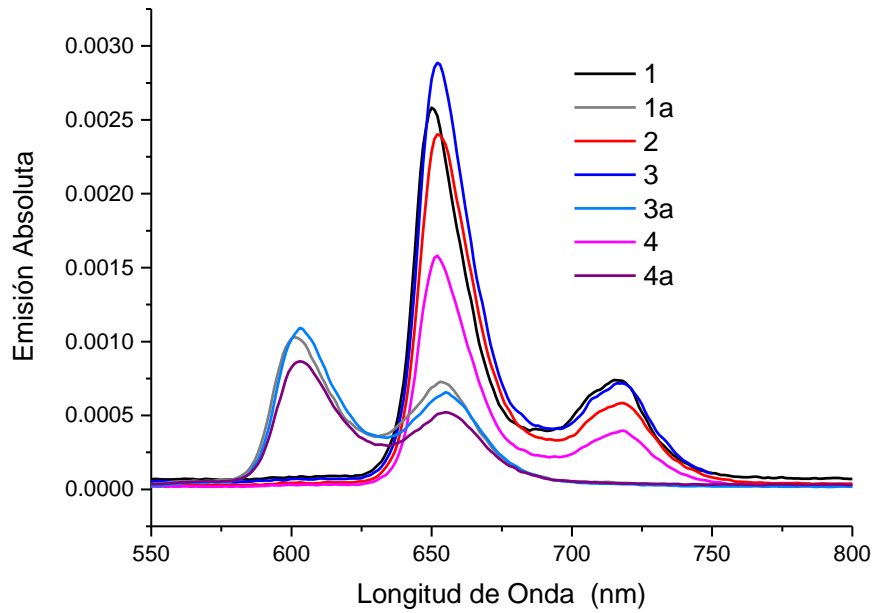


Figura A11. Espectros de emisión registrados en THF de las porfirinas a base libre y la serie de las metaloporfirinas con Zn

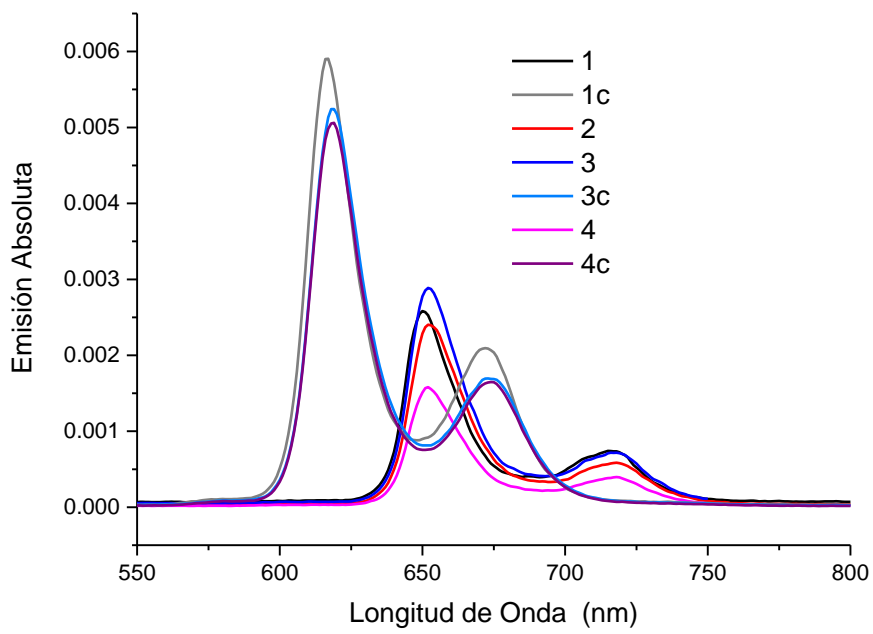


Figura A12. Espectros de emisión registrados en THF de las porfirinas a base libre y la serie de las metaloporfirinas con Mg

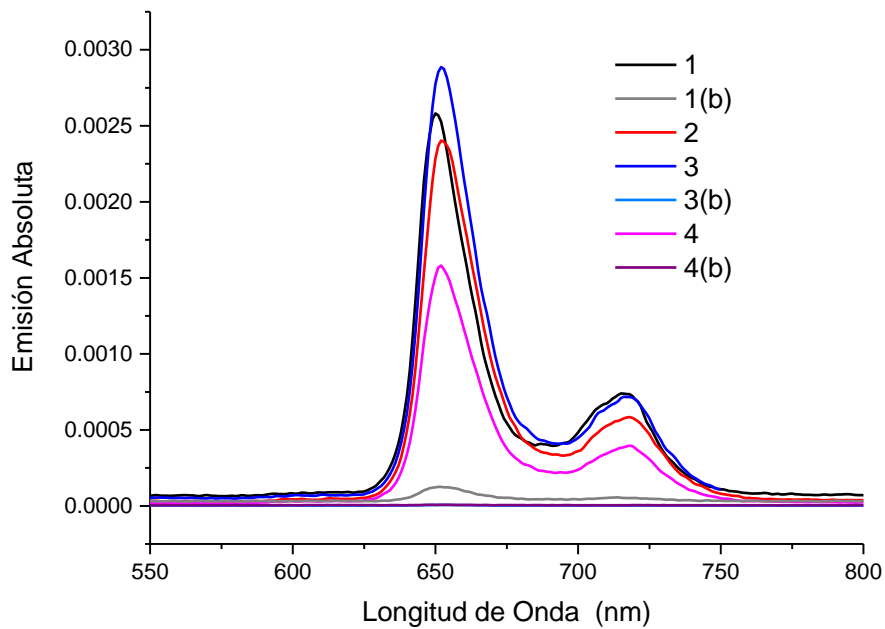


Figura A13. Espectros de emisión registrados en THF de las porfirinas a base libre y la serie de las metaloporfirinas con Cu

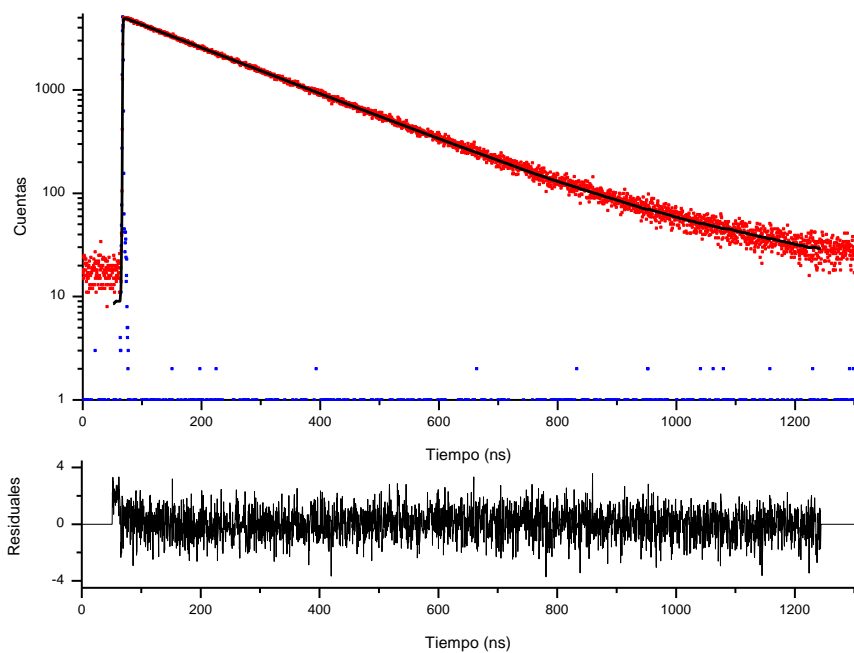


Figura A14. Pireno ($\lambda_{ex} = 344 \text{ nm}$ and $\lambda_{em} = 378 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia **1-Pirenbutanol**

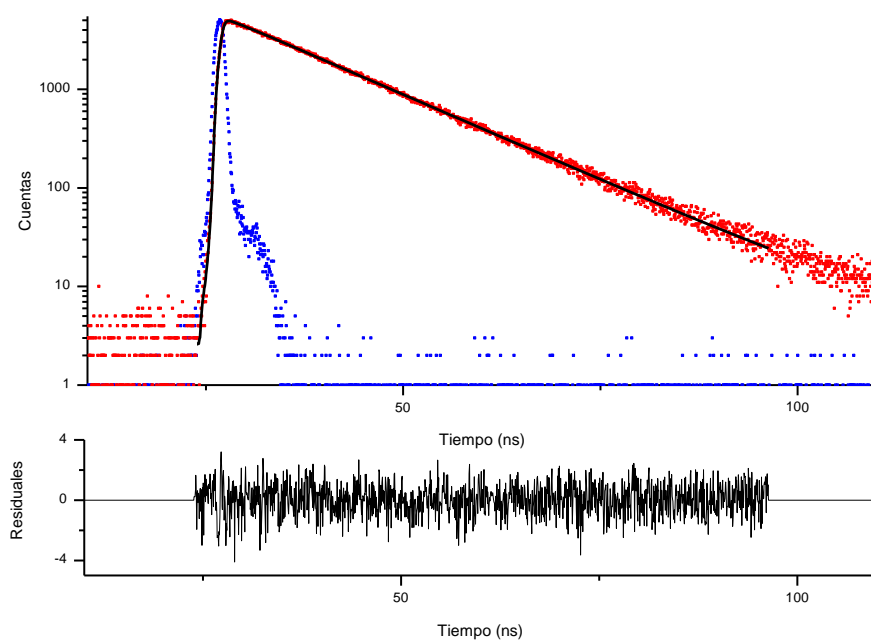


Figura A15. Porfirina ($\lambda_{ex} = 425$ nm and $\lambda_{em} = 650$ nm) decaimiento de fluorescencia del compuesto **1**

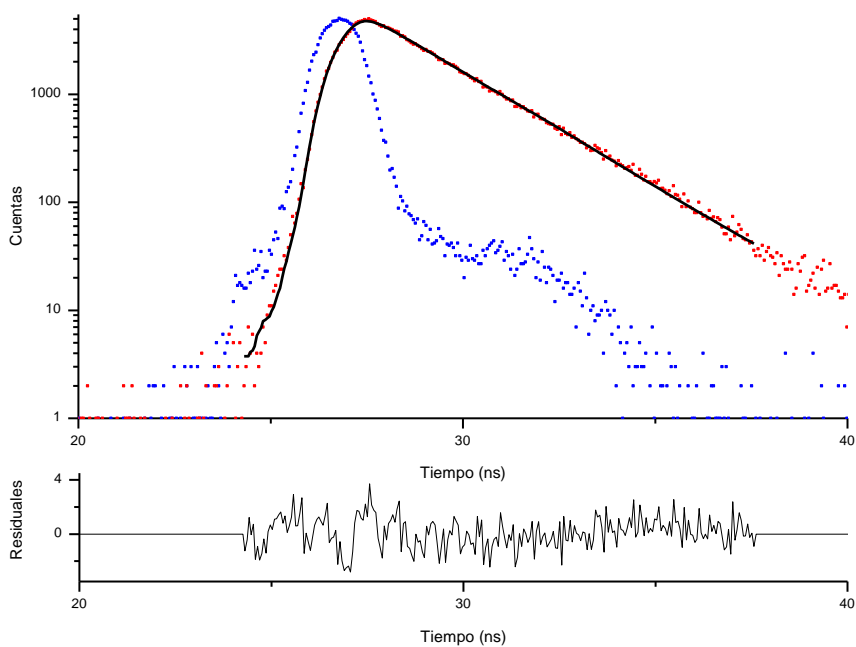


Figura A16. Porfirina ($\lambda_{ex} = 425$ nm and $\lambda_{em} = 600$ nm) decaimiento de fluorescencia del compuesto **1a**

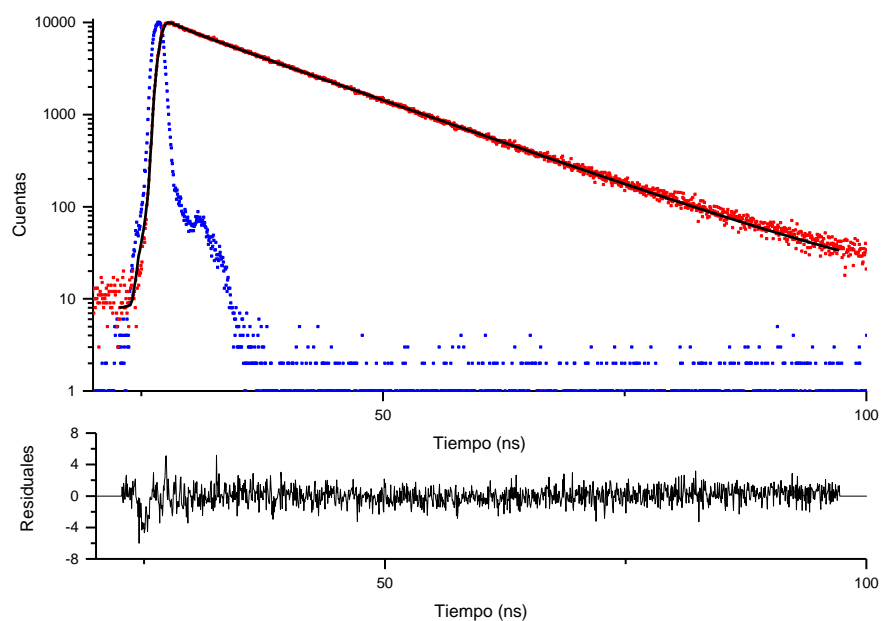


Figura A17. Porfirina ($\lambda_{ex} = 425 \text{ nm}$ and $\lambda_{em} = 652 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **1b**

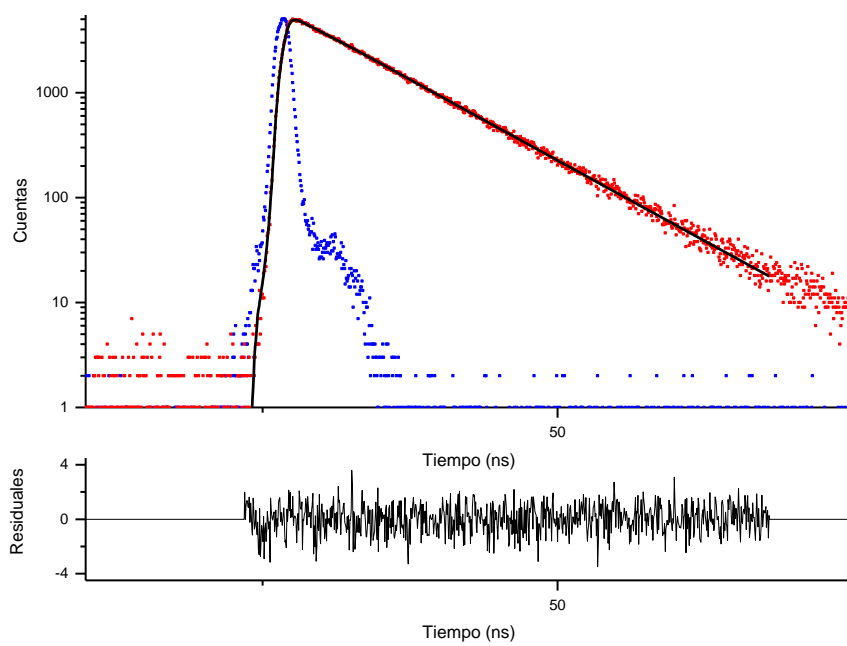


Figura A18. Porfirina ($\lambda_{ex} = 425 \text{ nm}$ and $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **1c**

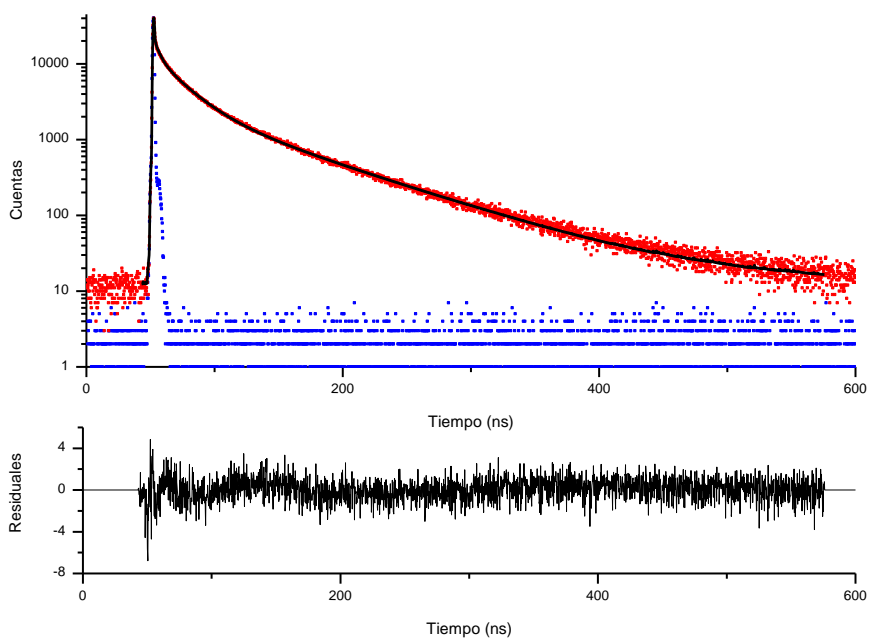


Figura A19. Pireno ($\lambda_{ex} = 344 \text{ nm}$ and $\lambda_{em} = 378 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **3**

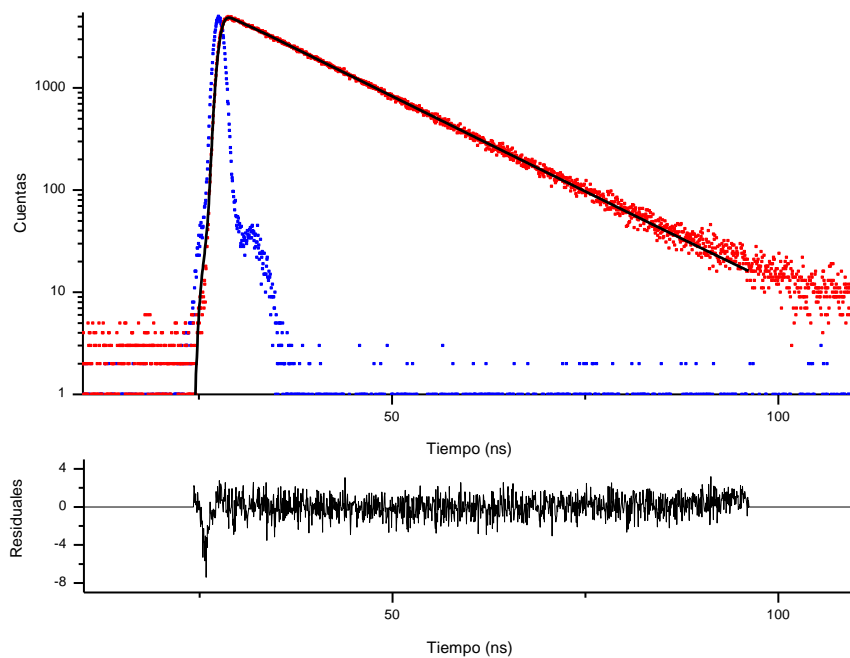


Figura A20. Porfirina ($\lambda_{ex} = 344 \text{ nm}$ and $\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **3**

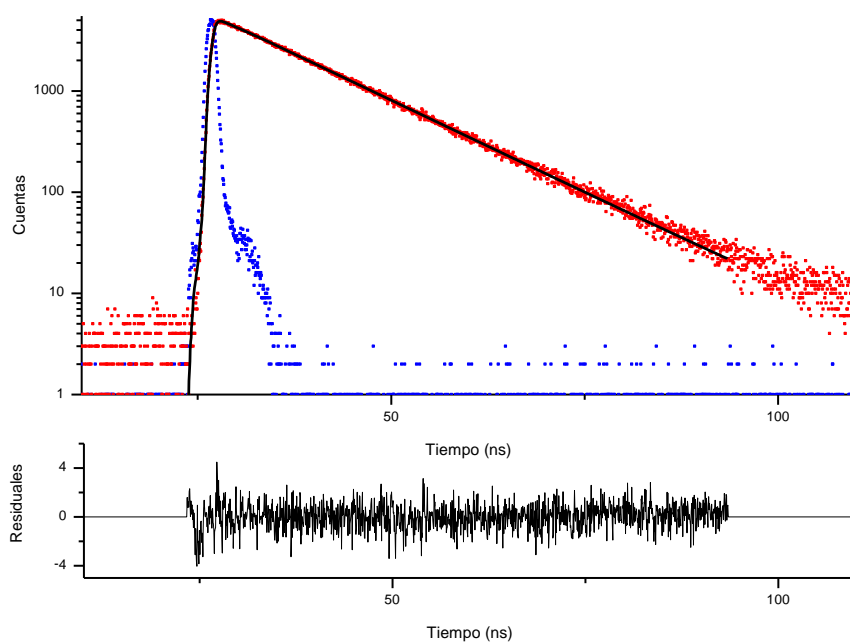


Figura A21. Porphirina ($\lambda_{ex} = 425$ nm and $\lambda_{em} = 600$ nm) decaimiento de fluorescencia del compuesto **3**

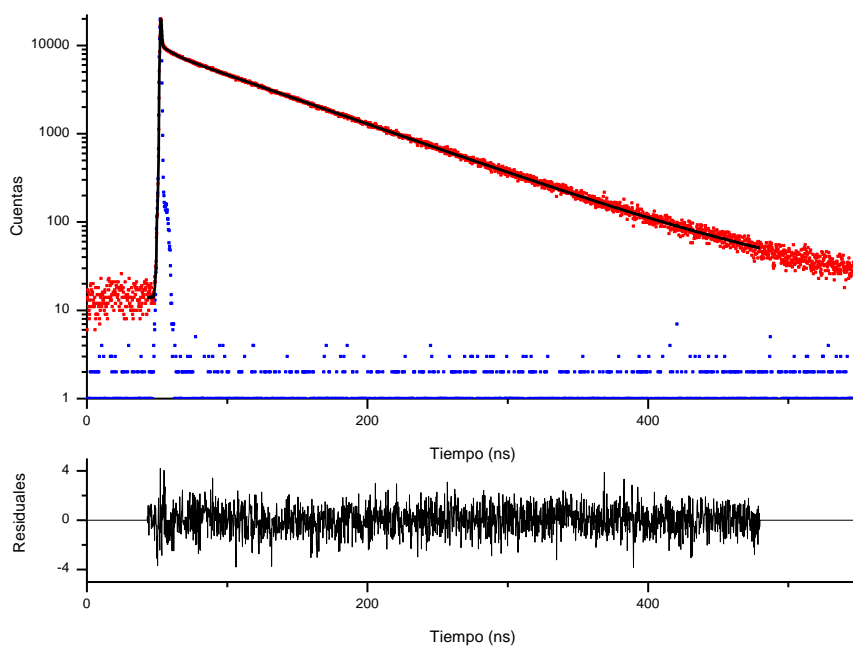


Figura A22. Pireno ($\lambda_{ex} = 344$ nm and $\lambda_{em} = 378$ nm) decaimiento de fluorescencia del compuesto **3a**

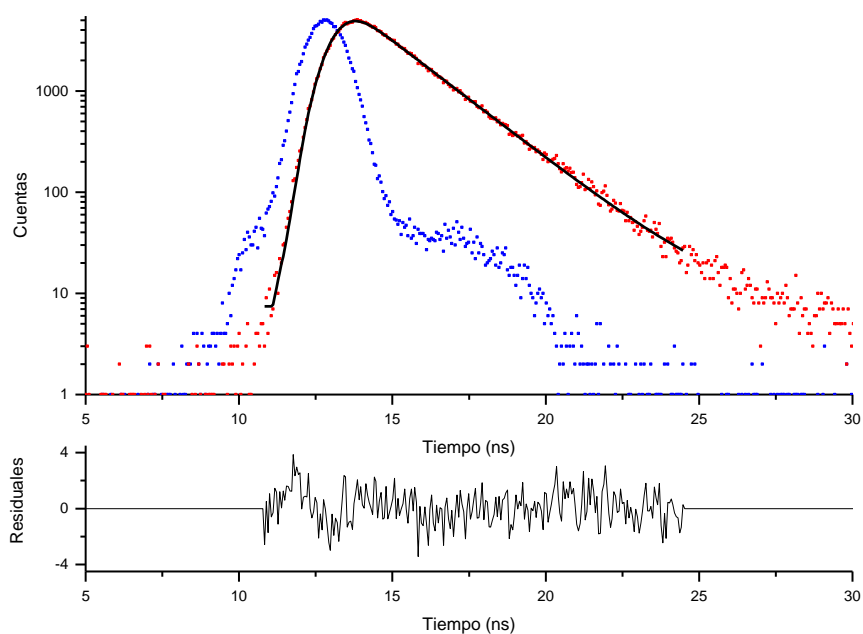


Figura A23. Porfirina ($\lambda_{ex} = 433 \text{ nm}$ and $\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **3a**

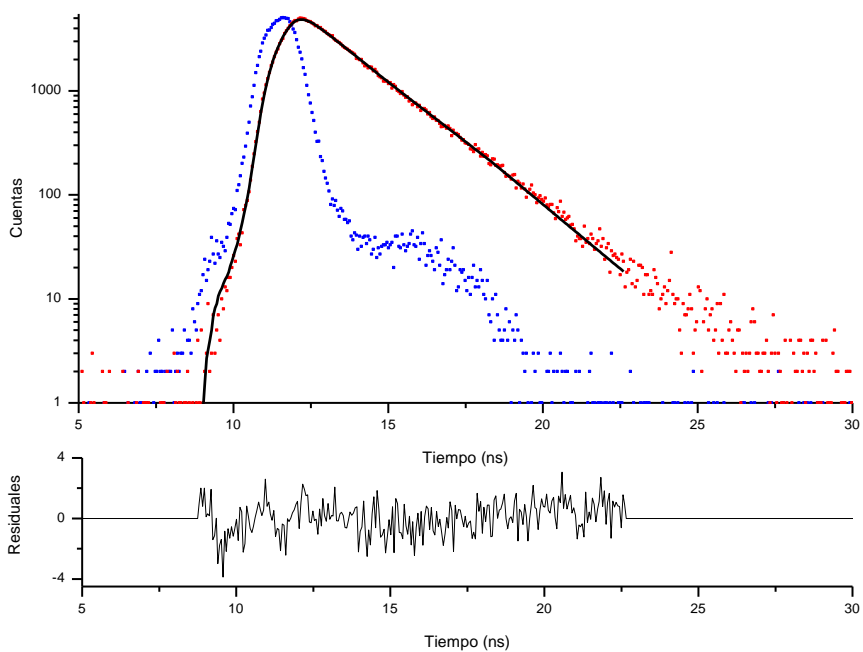


Figura A24. Porfirina ($\lambda_{ex} = 425 \text{ nm}$ and $\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **3a**

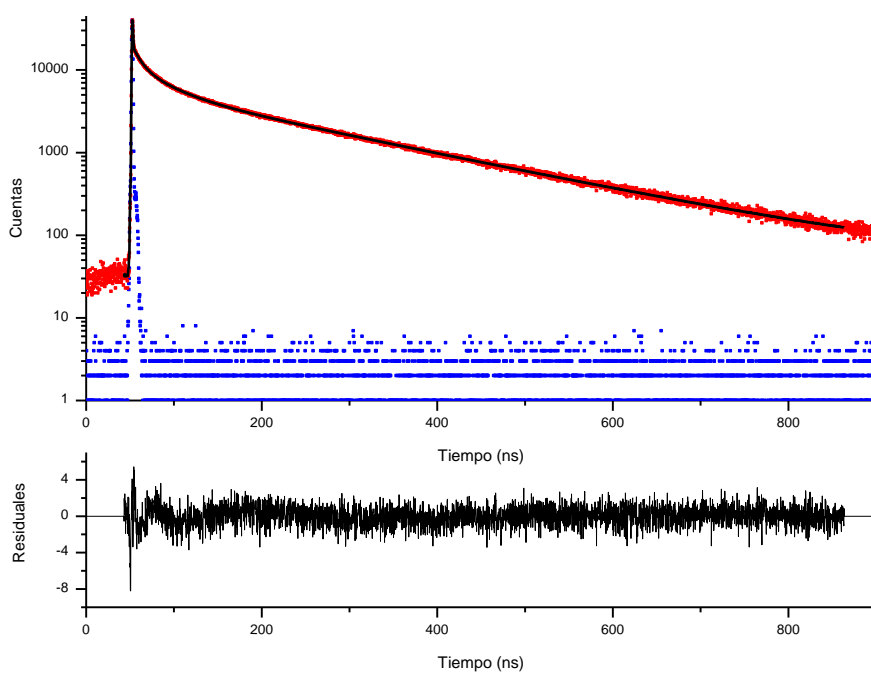


Figura A25. Pireno ($\lambda_{ex} = 344$ nm and $\lambda_{em} = 378$ nm) decaimiento de fluorescencia del compuesto **3b**

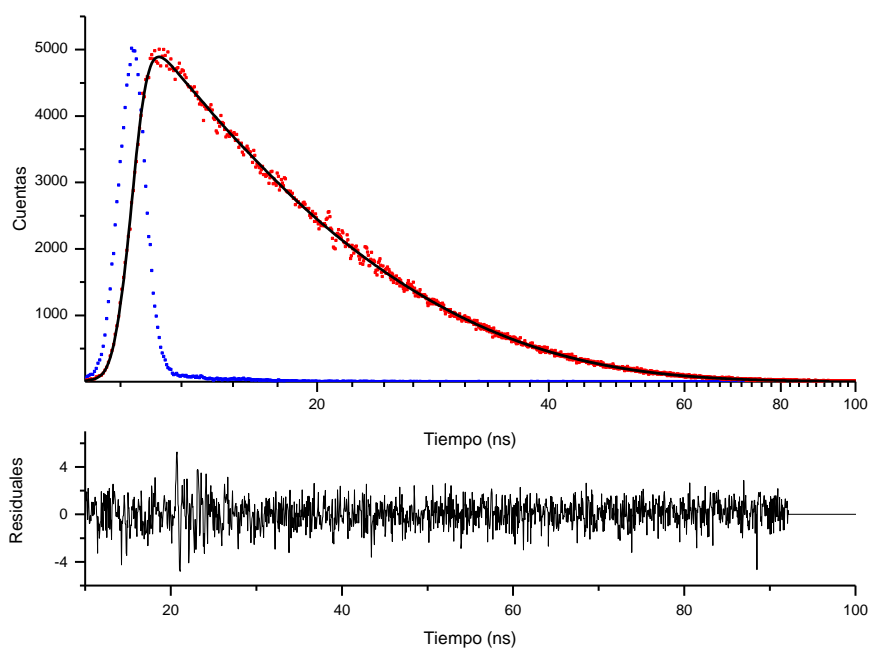


Figura A26. Porphirina ($\lambda_{ex} = 425$ nm and $\lambda_{em} = 652$ nm) decaimiento de fluorescencia del compuesto **3b**

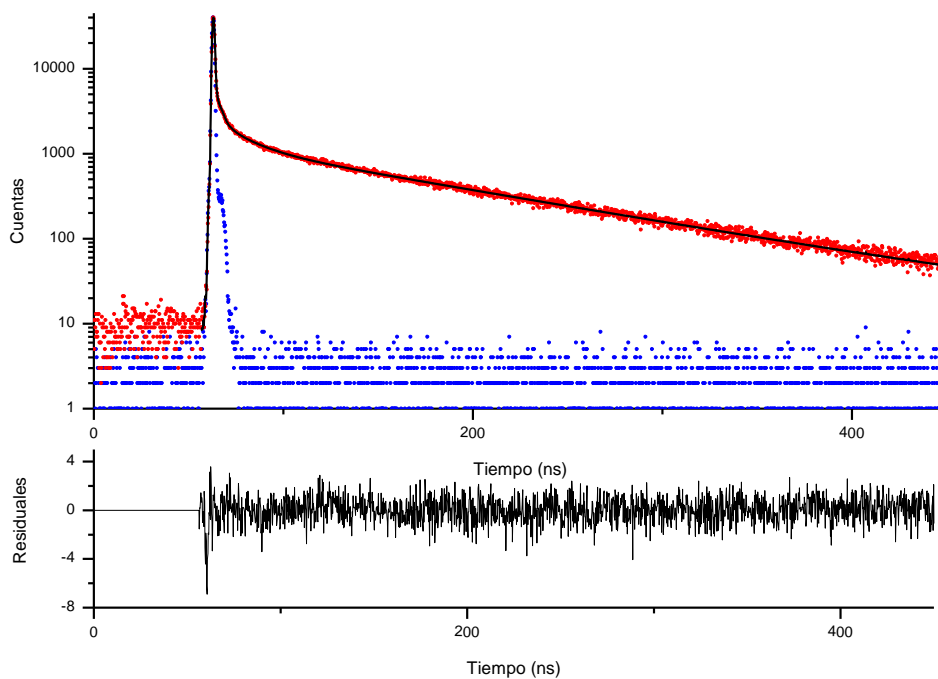


Figura A27. Pireno ($\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 378 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **3c**

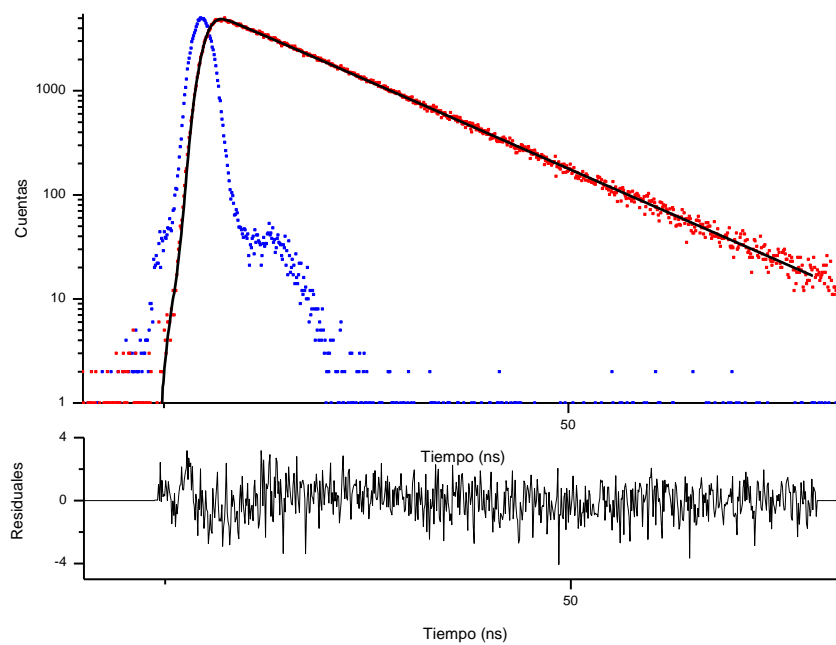


Figura A28. Porfirina ($\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **3c**

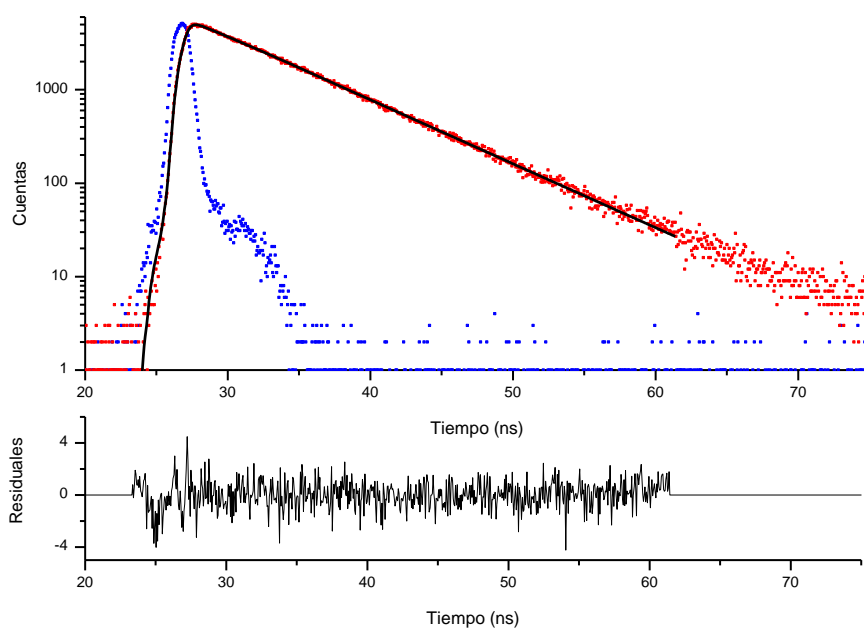


Figura A29. Porphirina ($\lambda_{ex} = 425 \text{ nm}$ and $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **3c**

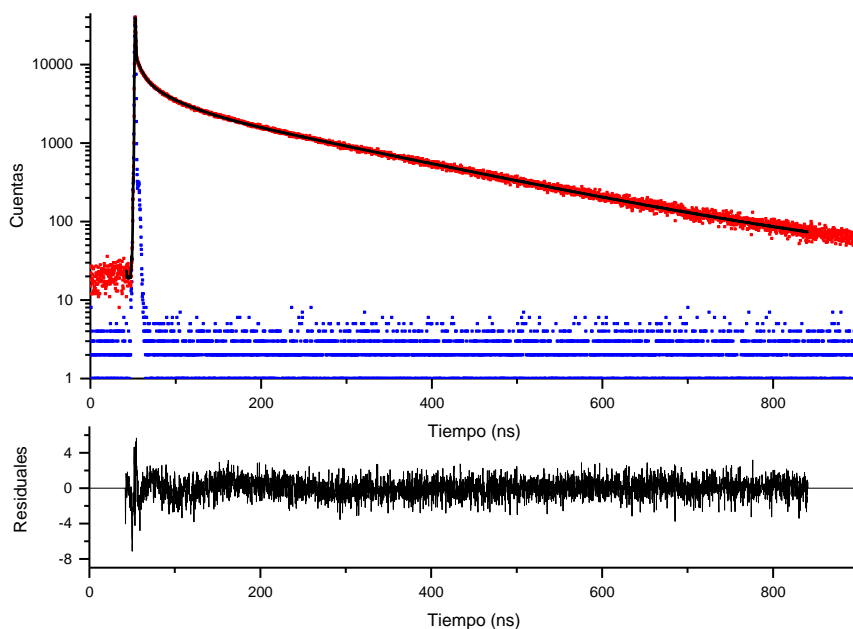


Figura A30. Pireno ($\lambda_{ex} = 344 \text{ nm}$ and $\lambda_{em} = 378 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **3d**

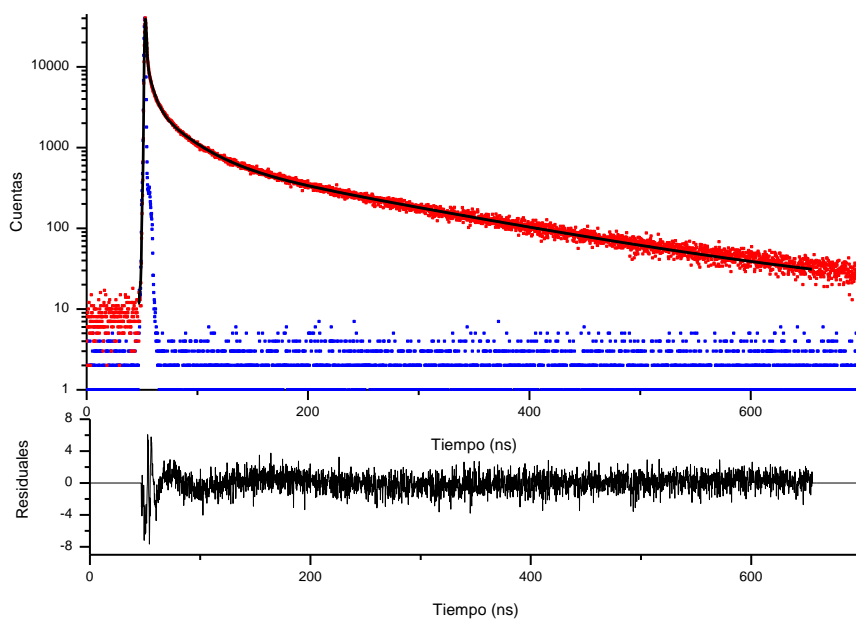


Figura A31. Pireno ($\lambda_{ex} = 344$ nm and $\lambda_{em} = 378$ nm) decaimiento de fluorescencia del compuesto **4**

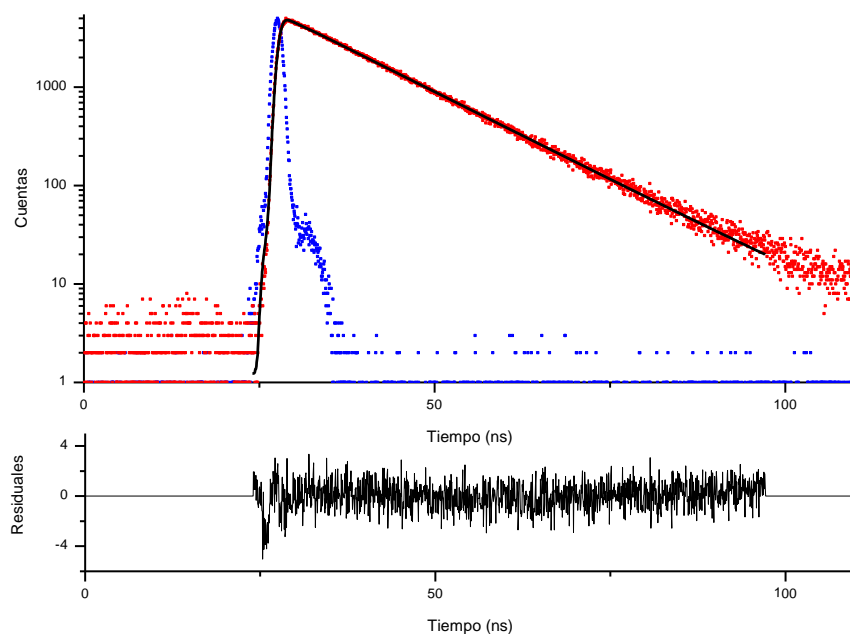


Figura A32. Porfirina ($\lambda_{ex} = 344$ nm and $\lambda_{em} = 652$ nm) decaimiento de fluorescencia del compuesto **4**

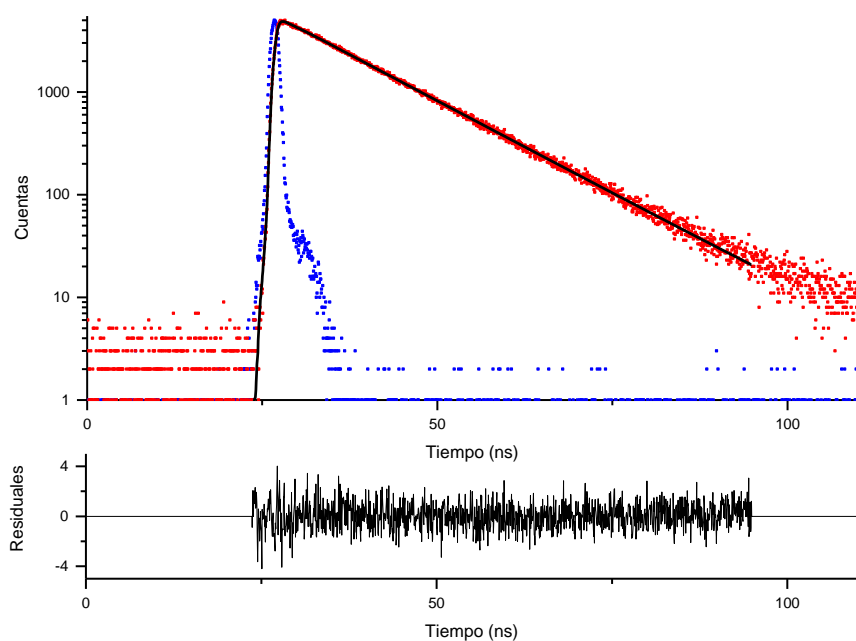


Figura A33. Porphirina ($\lambda_{ex} = 425 \text{ nm}$ and $\lambda_{em} = 652 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **4**

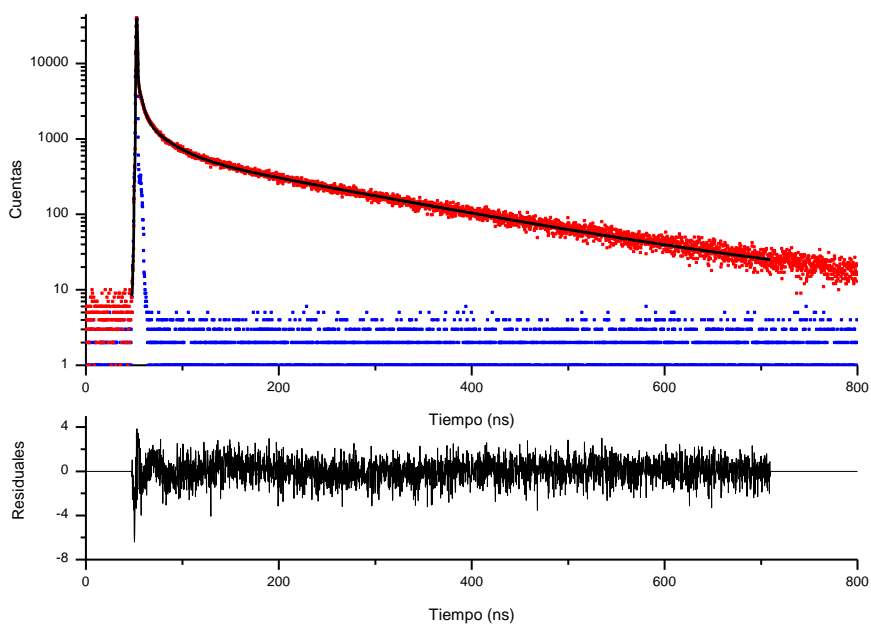


Figura A34. Pireno ($\lambda_{ex} = 344 \text{ nm}$ and $\lambda_{em} = 378 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **4a**

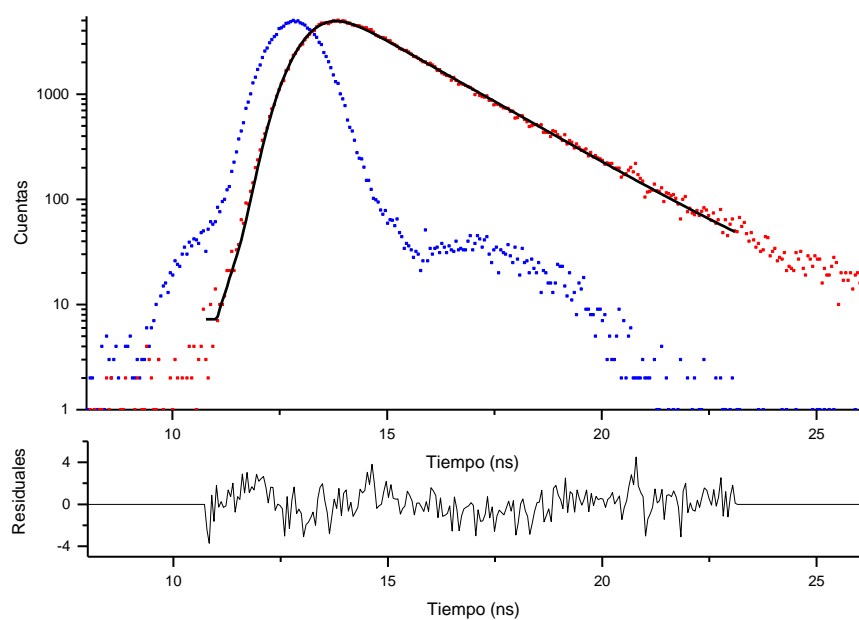


Figura A35. Porfirina ($\lambda_{ex} = 344$ nm and $\lambda_{em} = 600$ nm) decaimiento de fluorescencia del compuesto **4a**

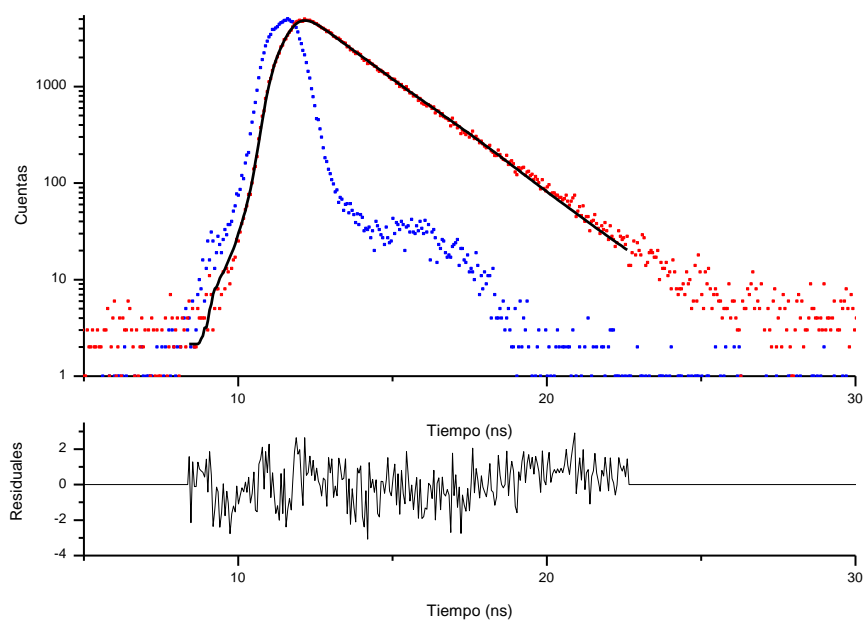


Figura A36. Porfirina ($\lambda_{ex} = 425$ nm and $\lambda_{em} = 600$ nm) decaimiento de fluorescencia del compuesto **4a**

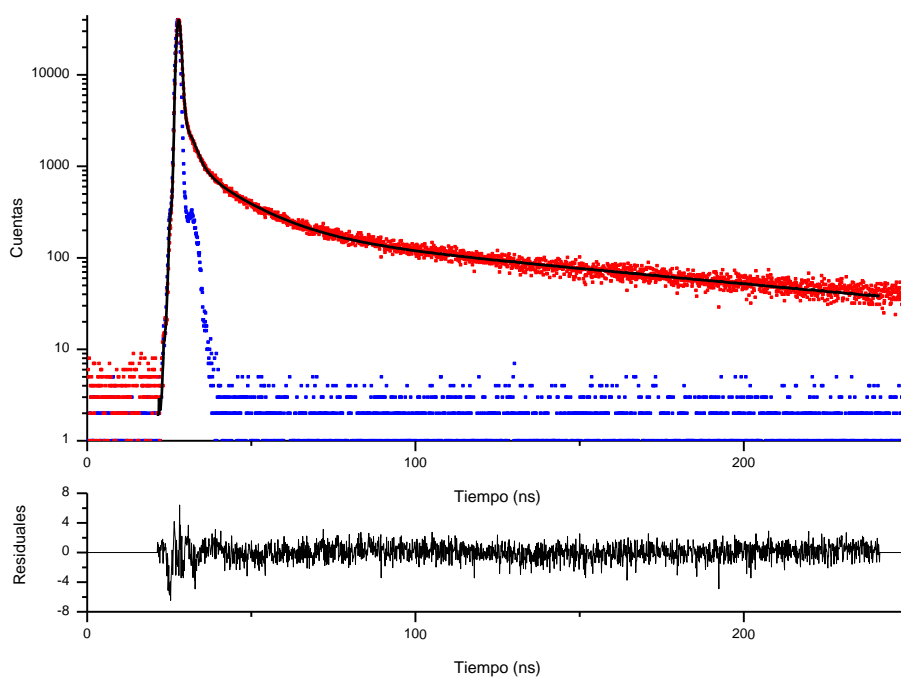


Figura A37. Pireno ($\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 378 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **4b**

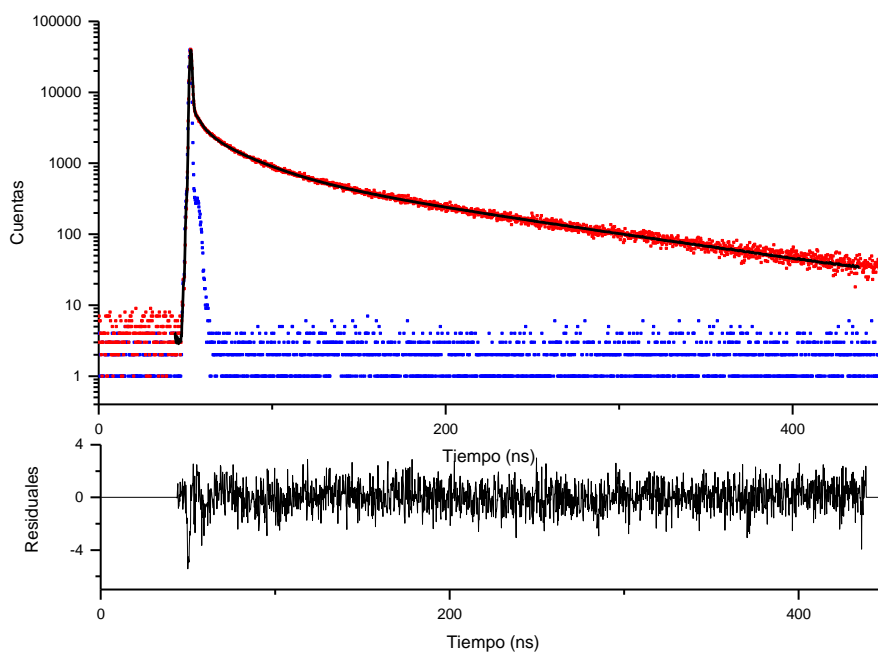


Figura A38. Pireno ($\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 378 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **4c**

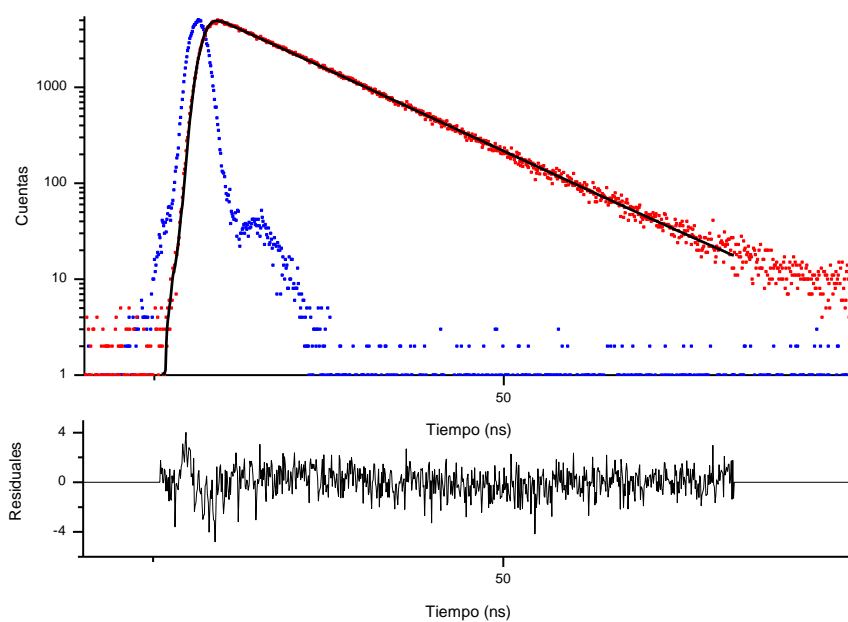


Figura A39. Porfirina ($\lambda_{ex} = 344 \text{ nm}$ and $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **4c**

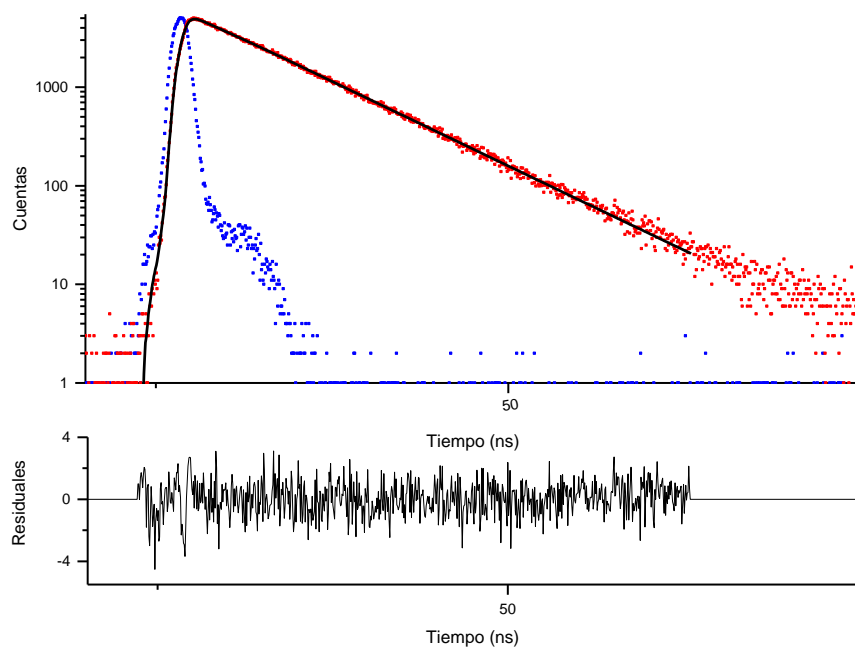


Figura A40. Porfirina ($\lambda_{ex} = 425 \text{ nm}$ and $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **4c**

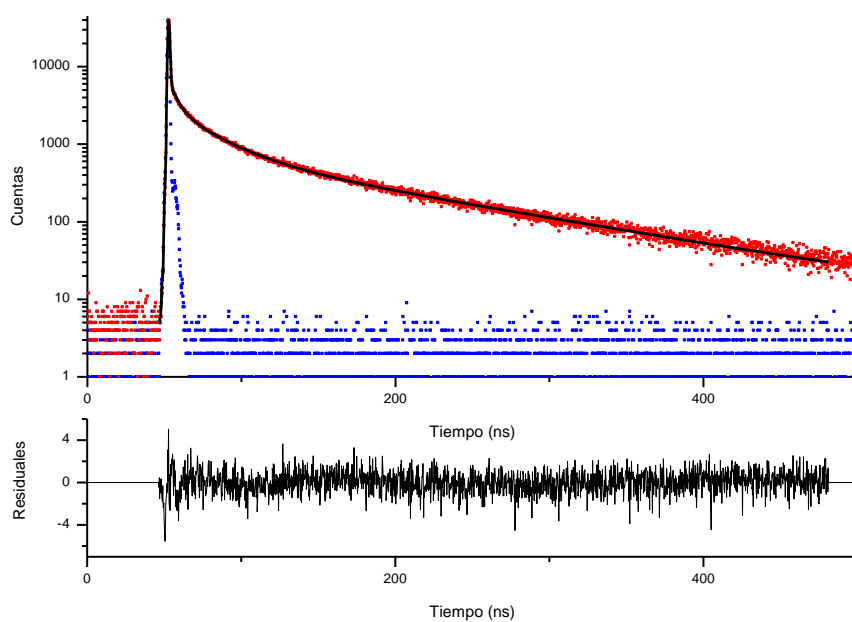
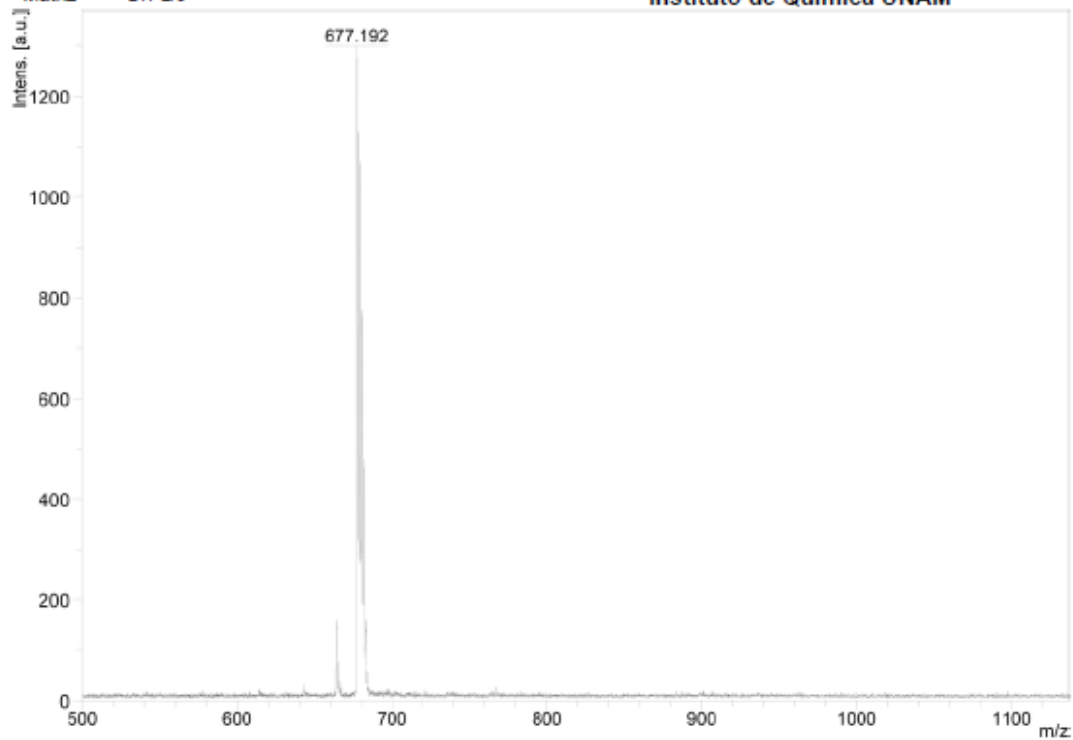


Figura A41. Pireno ($\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 378 \text{ nm}$) decaimiento de fluorescencia del compuesto **4d**

Registro Zn TPP 181010-ext-07 STA-2951
Matriz DIT 2/5

Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM

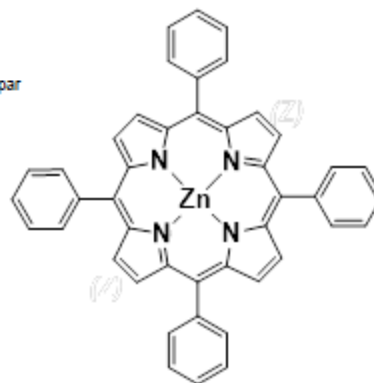


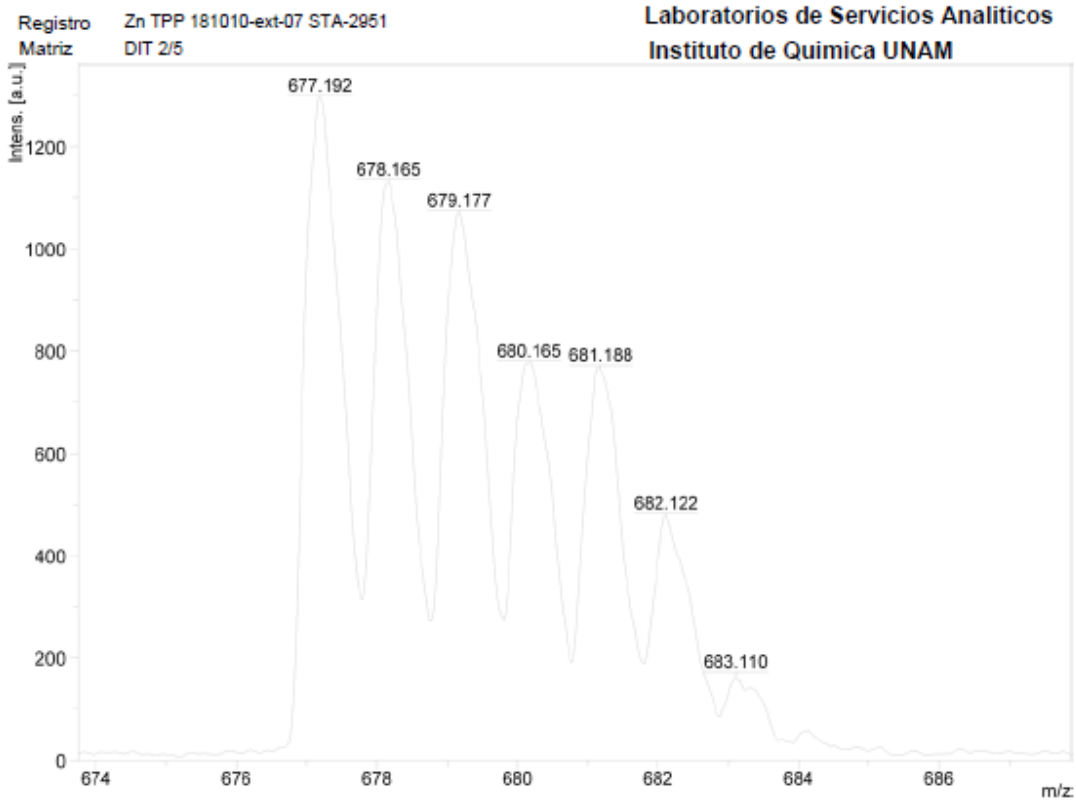
Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-10-12T16:08:18.171-05:00
Acquisition method name D:\Methods\flexControlMethods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par
Acquisition operation mode Reflector
Voltage polarity POS
Number of shots 150
Name of spectrum used for calibration
Calibration reference list used

Instrument Info

User UNAM
Instrument FLEX-PC
Instrument type microflex
D:\data\LSA\Zn TPP\0_D8\2





Acquisition Parameter

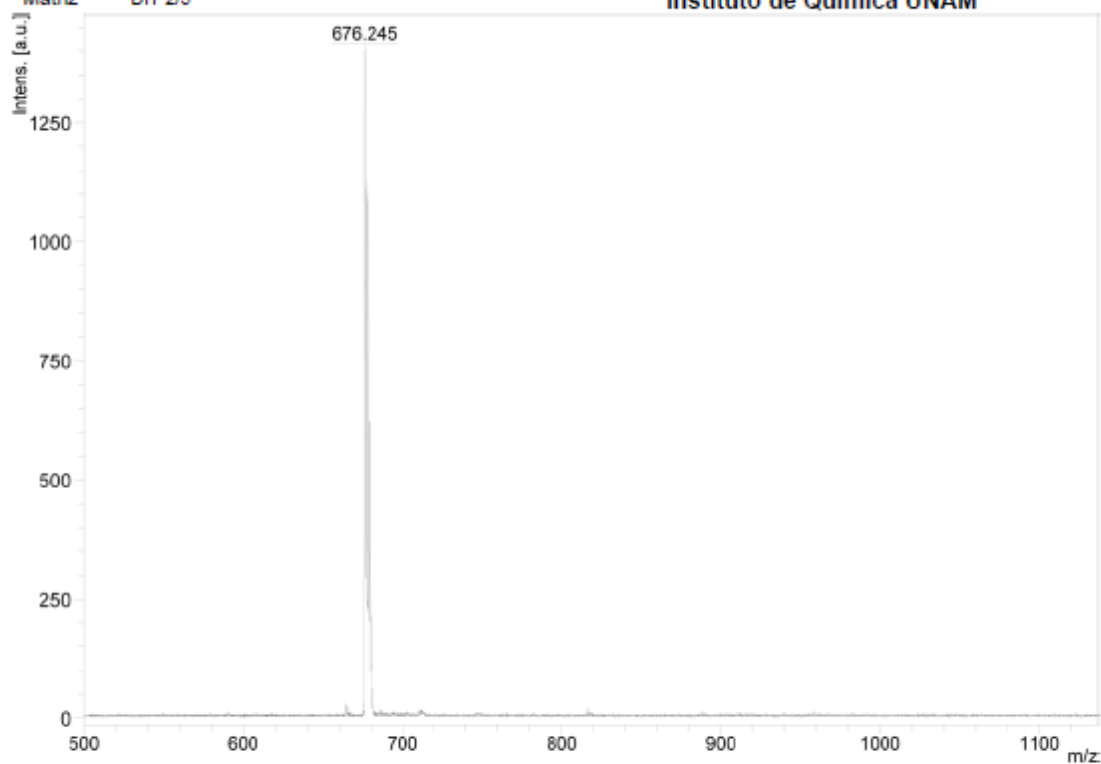
Date of acquisition 2018-10-12T16:08:18.171-05:00
 Acquisition method name D:\Methods\flexControlMethods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par
 Acquisition operation mode Reflector
 Voltage polarity POS
 Number of shots 150
 Name of spectrum used for calibration
 Calibration reference list used

Instrument Info

User UNAM
 Instrument FLEX-PC
 Instrument type microflex
 D:\data\LSA\Zn TPP\0_D8\2

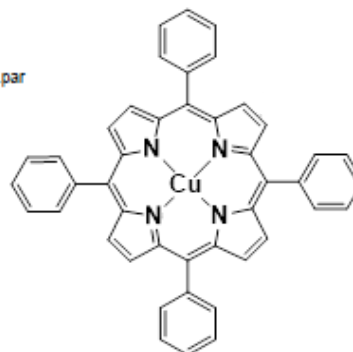
Figura A42. Espectro de masa Zn-TPP (FM= C₄₄H₂₈ZnN₄ PM_{Calculado}= 678.12 g/mol)

Registro Cu TPP 181010-ext-04 STA-2948
Matriz DIT 2/5



Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-10-12T15:33:22.890-05:00
Acquisition method name D:\Methods\flexControlMethods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par
Acquisition operation mode Reflector
Voltage polarity POS
Number of shots 79
Name of spectrum used for calibration
Calibration reference list used



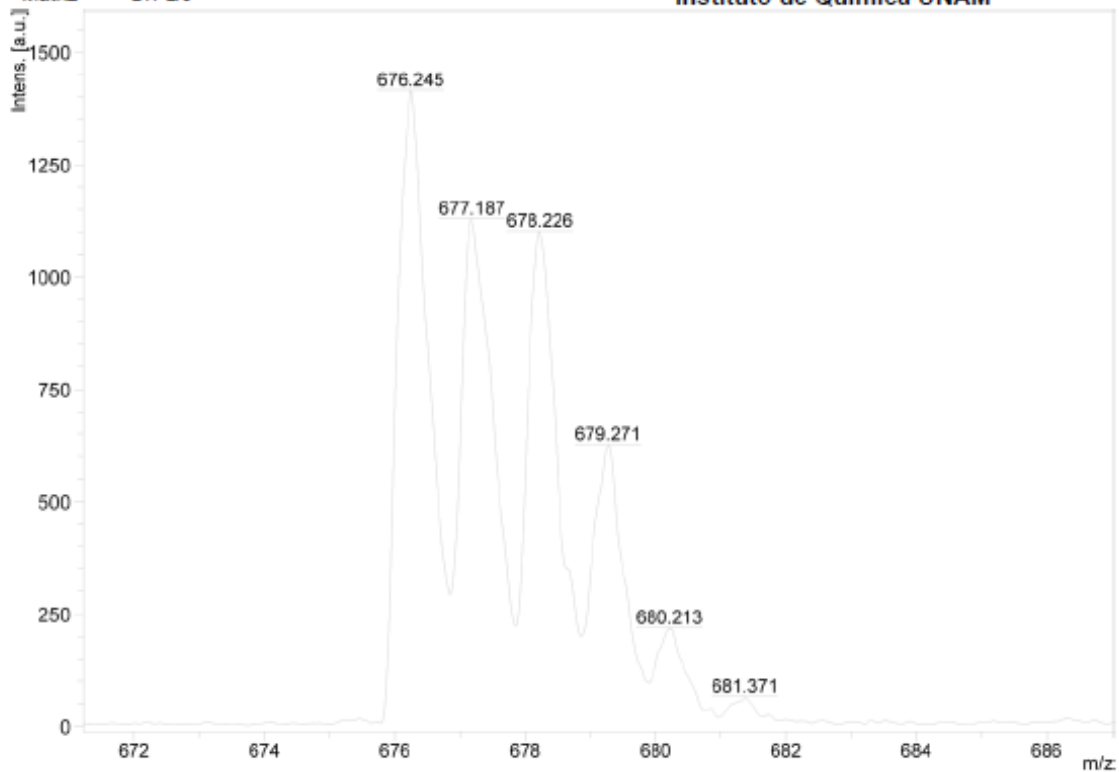
Instrument Info

User UNAM
Instrument FLEX-PC
Instrument type microflex

D:\data\LSA\Cu TPP\0_B10\1

Registro Cu TPP 181010-ext-04 STA-2948
Matriz DIT 2/5

Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM



Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-10-12T15:33:22.890-05:00
Acquisition method name D:\Methods\flexControl\Methods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par

Acquisition operation mode Reflector
Voltage polarity POS
Number of shots 79
Name of spectrum used for calibration
Calibration reference list used

Instrument Info

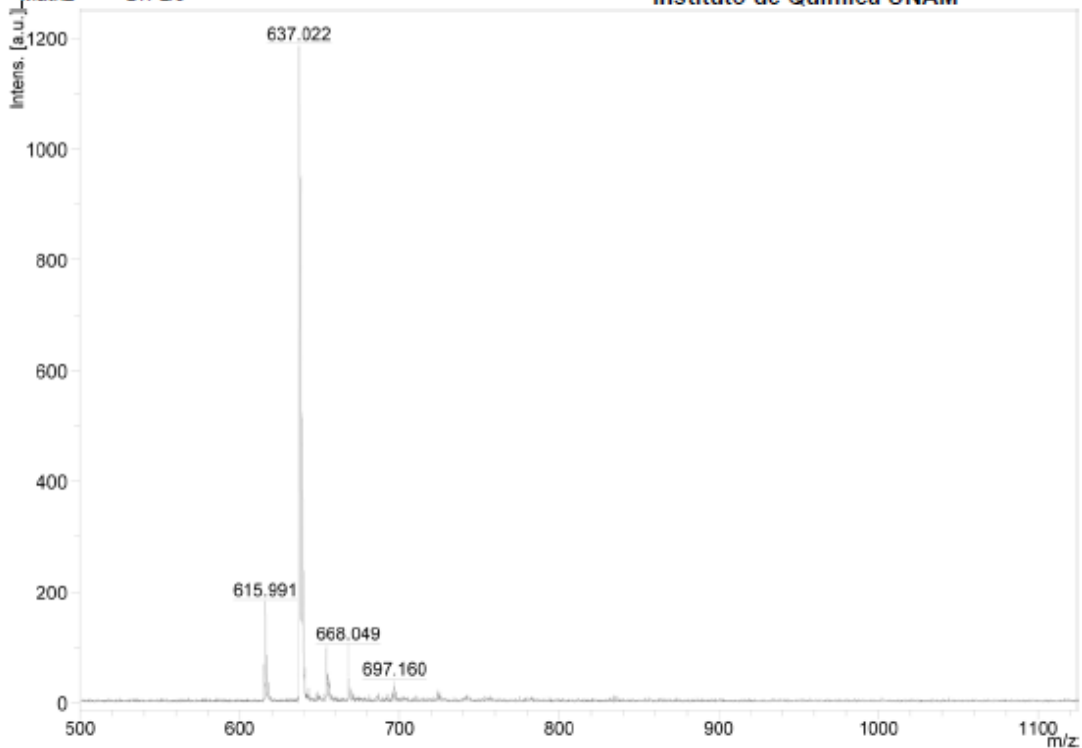
User UNAM
Instrument FLEX-PC
Instrument type microflex

D:\data\LSA\Cu TPP\0_B10\1

Figura A43. Espectro de masa Cu-TPP ($FM = C_{44}H_{28}CuN_4$ $PM_{calculado} = 676.27$ g/mol)

Registro Mg TPP 181010-ext-01 STA-2945
Matriz DIT 2/5

Laboratorios de Servicios Analiticos
Instituto de Quimica UNAM



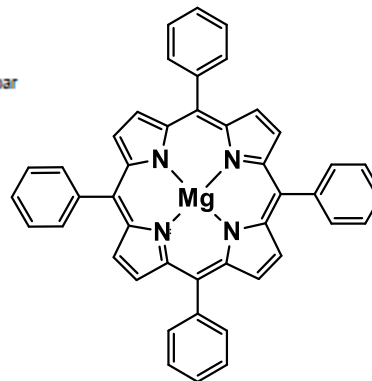
Acquisition Parameter

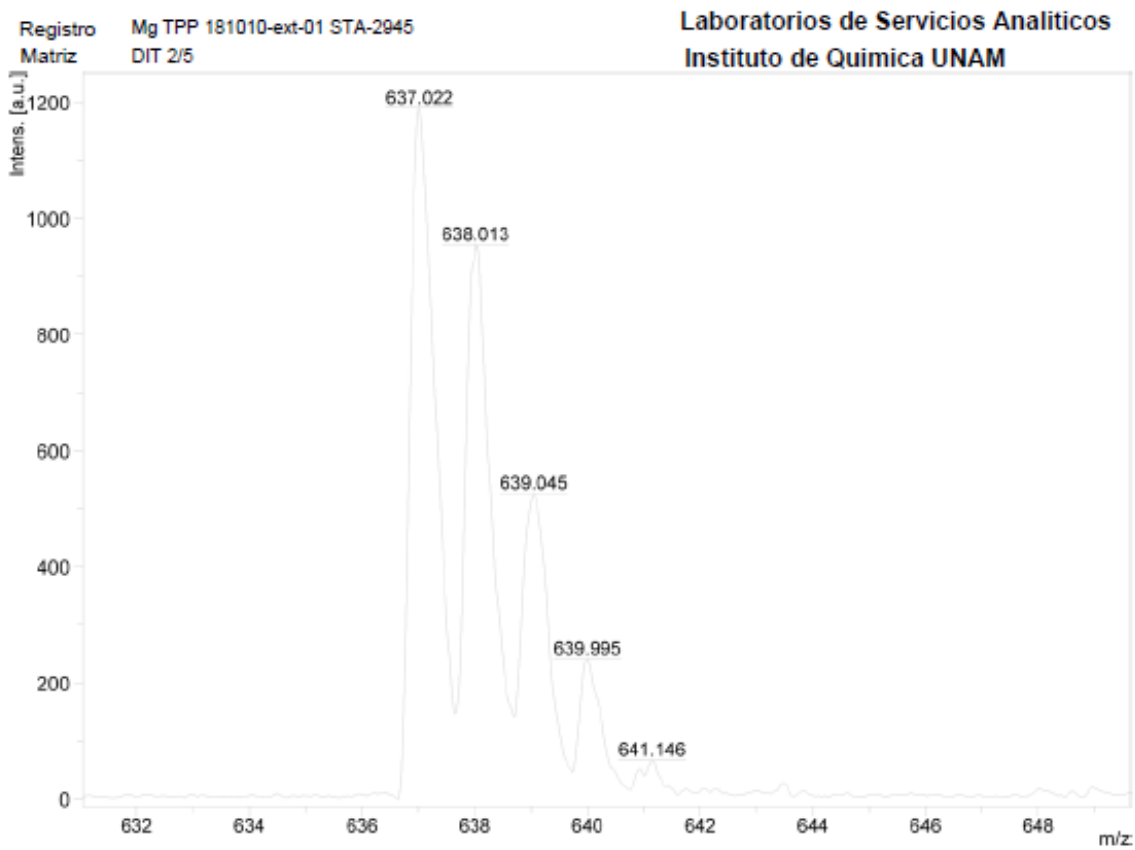
Date of acquisition 2018-10-12T14:42:56.390-05:00
Acquisition method name D:\Methods\flexControl\Methods\LNLM_UNAM\RP_PepMix.par
Acquisition operation mode Reflector
Voltage polarity POS
Number of shots 50
Name of spectrum used for calibration
Calibration reference list used

Instrument Info

User UNAM
Instrument FLEX-PC
Instrument type microflex

D:\data\LSA\Mg TPP\0_B4\8





Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-10-12T14:42:56.390-05:00
 Acquisition method name D:\Methods\flexControl\Methods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par
 Acquisition operation mode Reflector
 Voltage polarity POS
 Number of shots 50
 Name of spectrum used for calibration
 Calibration reference list used

Instrument Info

User UNAM
 Instrument FLEX-PC
 Instrument type microflex

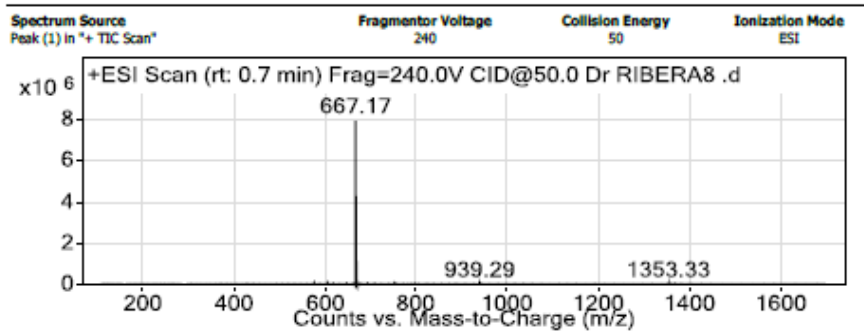
D:\data\LSA\Mg TPP\0_B4\8

Figura A44. Espectro de masa Mg-TPP (**FM=** C₄₄H₂₈MgN₄ **PM**_{Calculado}= 637.02 g/mol)

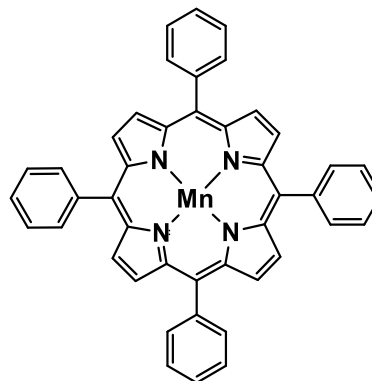
Qualitative Analysis Report

Data Filename	Dr RIBERA8 .d	Sample Name	Mn-TPP
Sample Type	Sample	Position	P1-C8
Instrument Name	LC QTOF_LANCIC	User Name	
Acq Method	iny dir.m	Acquired Time	3/22/2018 2:02:52 PM
IRM Calibration Status	Success	DA Method	carmen1.m
Comment			
Sample Group		Info.	
Stream Name	LC 1	Acquisition SW Version	6200 series TOF/6500 series Q-TOF B.06.01 (B6172 SP1)

User Spectra



Peak List		
m/z	z	Abund
667.17	1	8199664.68
667.38	1	485412.49
668.17	1	4312856.97
668.38	1	222779.76
669.17	1	1138747.85
670.18	1	155443.57
671.18	1	16320.41
939.29	1	10041.17
1353.33	1	9903.76
1354.34	1	10084.66



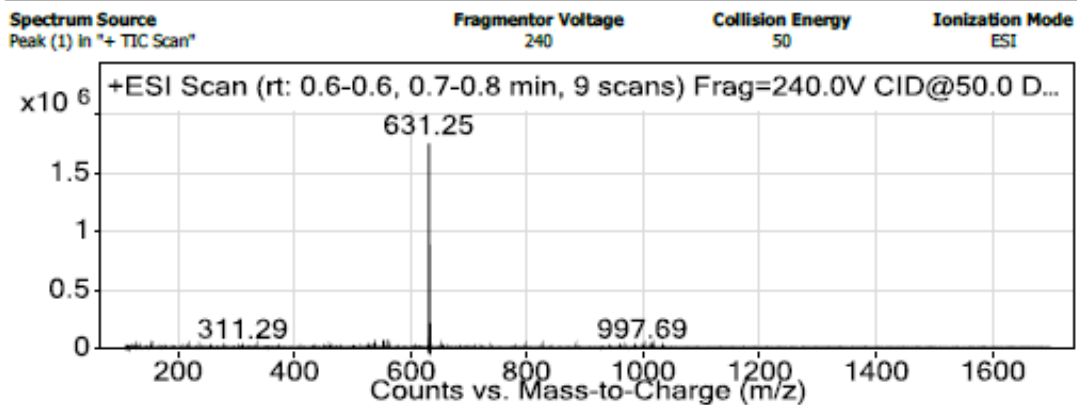
--- End Of Report ---

Figura A45. Espectro de masa Mn-TPP (**FM**= C₄₄H₂₈MnN₄ **PM**Calculado= 667.17 g/mol)

Qualitative Analysis Report

Data Filename	Dr RIBERA4 .d	Sample Name	PorfOH
Sample Type	Sample	Position	P1-C4
Instrument Name	LC QTOF_LANCIC	User Name	
Acq Method	iny dir.m	Acquired Time	3/22/2018 1:34:41 PM
IRM Calibration Status	Success	DA Method	carmen1.m
Comment			
Sample Group		Info.	
Stream Name	LC 1	Acquisition SW	6200 series TOF/6500 series
		Version	Q-TOF B.06.01 (B6172 SP1)

User Spectra



Peak List

<i>m/z</i>	<i>z</i>	Abund
538.21	1	15664.7
554.21	1	64185.43
555.21	1	26698.37
605.42	1	12288.18
619.44	1	12967.75
630.24		22471.66
631.25	1	1746965.39
632.25	1	892059.04
633.26	1	213175.6
634.26	1	34521.56

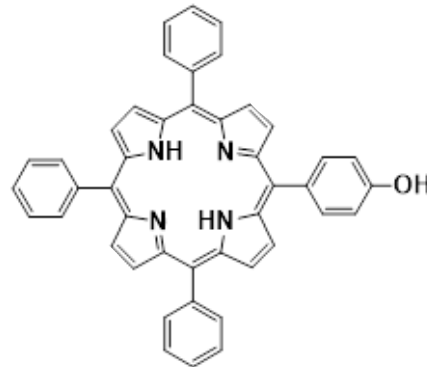


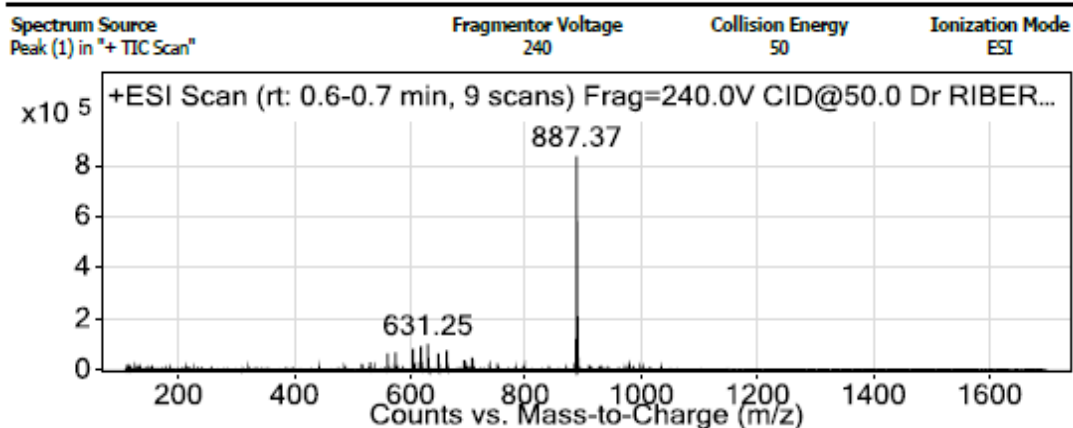
Figura A46. Espectros de masa Porf-OH (**FM**= C₄₄HON₄ **PM**_{Calculado}= 676.27 g/mol)

Qualitative Analysis Report

Data Filename	Dr RIBERA5 .d	Sample Name	PorfOPy
Sample Type	Sample	Position	P1-C5
Instrument Name	LC QTOF_LANCIC	User Name	
Acq Method	iny dir.m	Acquired Time	3/22/2018 1:41:44 PM
IRM Calibration Status	Success	DA Method	carmen1.m
Comment			

Sample Group		Info.	
Stream Name	LC 1	Acquisition SW	6200 series TOF/6500 series
		Version	Q-TOF B.06.01 (B6172 SP1)

User Spectra



Peak List

m/z	z	Abund
561.4	1	64202.15
575.41	1	71448.57
605.42	1	82645.98
619.44	1	93351.48
631.25	1	100325.32
649.45	1	63898
663.46	1	77419.62
887.37	1	842635.46
888.38	1	596197.91
889.38	1	209165.52

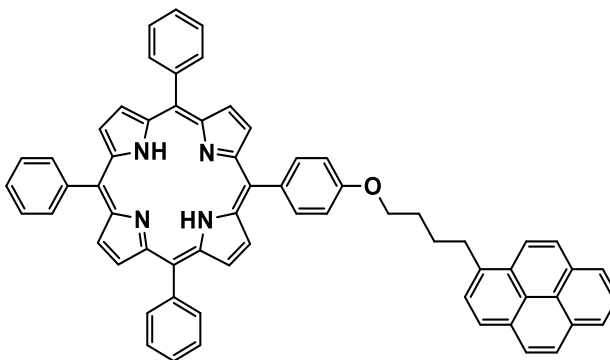
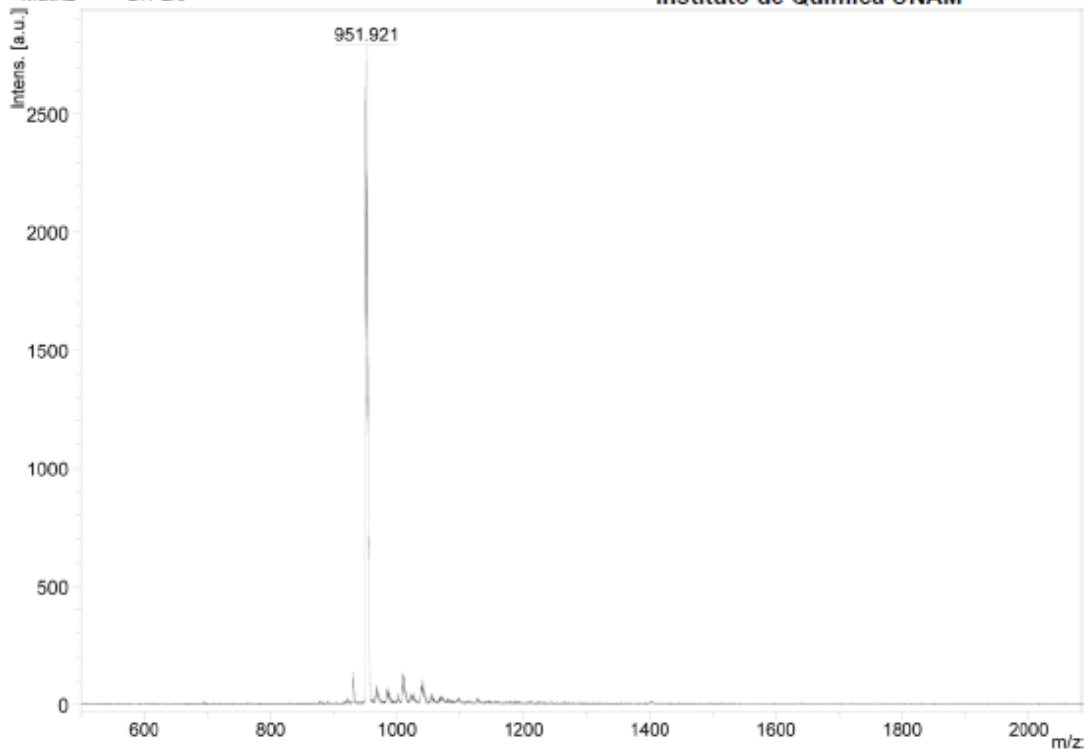


Figura A47. Espectro de masa PorfOPyG₀ (**FM**= C₆₄H₄₆N₄O **PM**Calculado= 887.10 g/mol)

Registro Zn PorfOPyG0 181010-ext-08 STA-2952
Matriz DIT 2/5

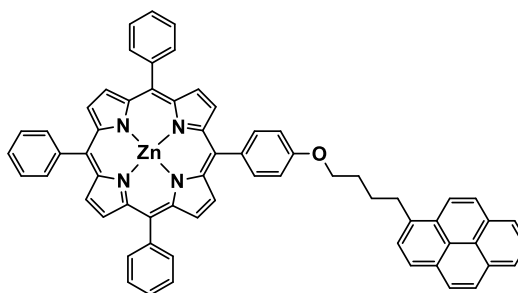


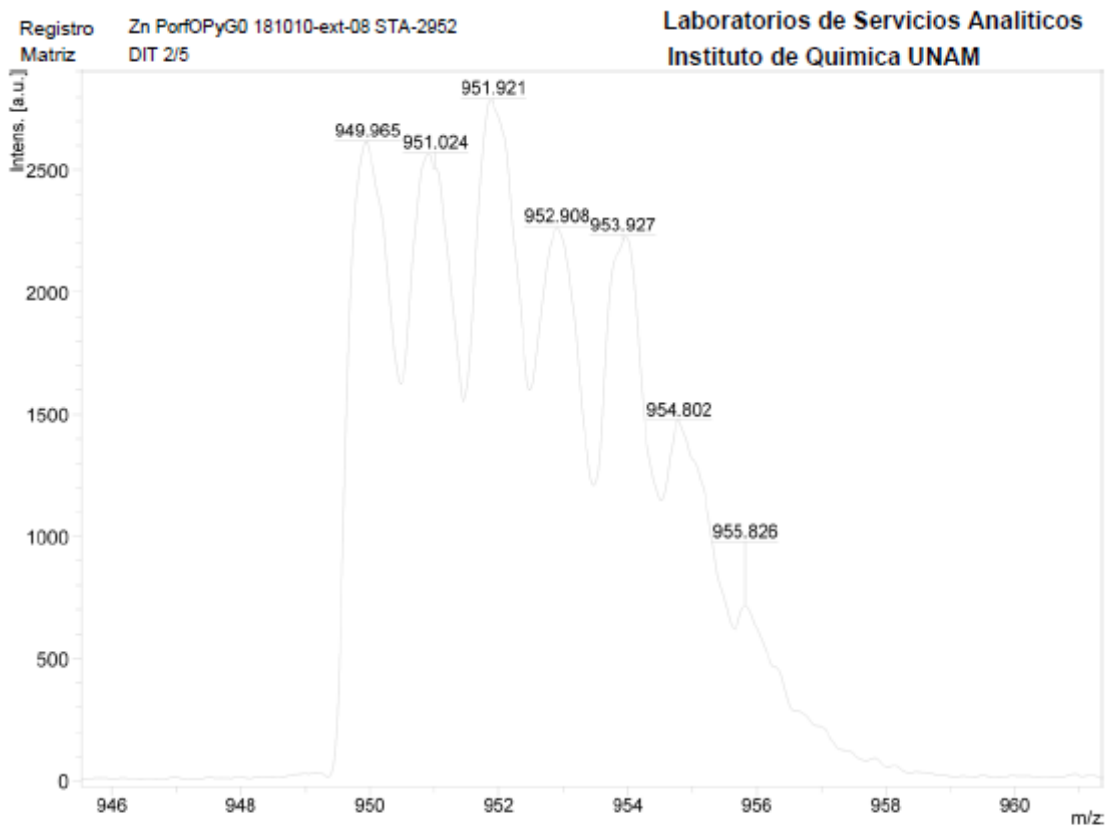
Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-10-12T16:16:22.890-05:00
Acquisition method name D:\Methods\flexControl\Methods\LNLM_UNAM\RP_PepMix.par
Acquisition operation mode Reflector
Voltage polarity POS
Number of shots 50
Name of spectrum used for calibration
Calibration reference list used

Instrument Info

User UNAM
Instrument FLEX-PC
Instrument type microflex
D:\data\LSA\Zn PorfOPyG0\0_D10\1





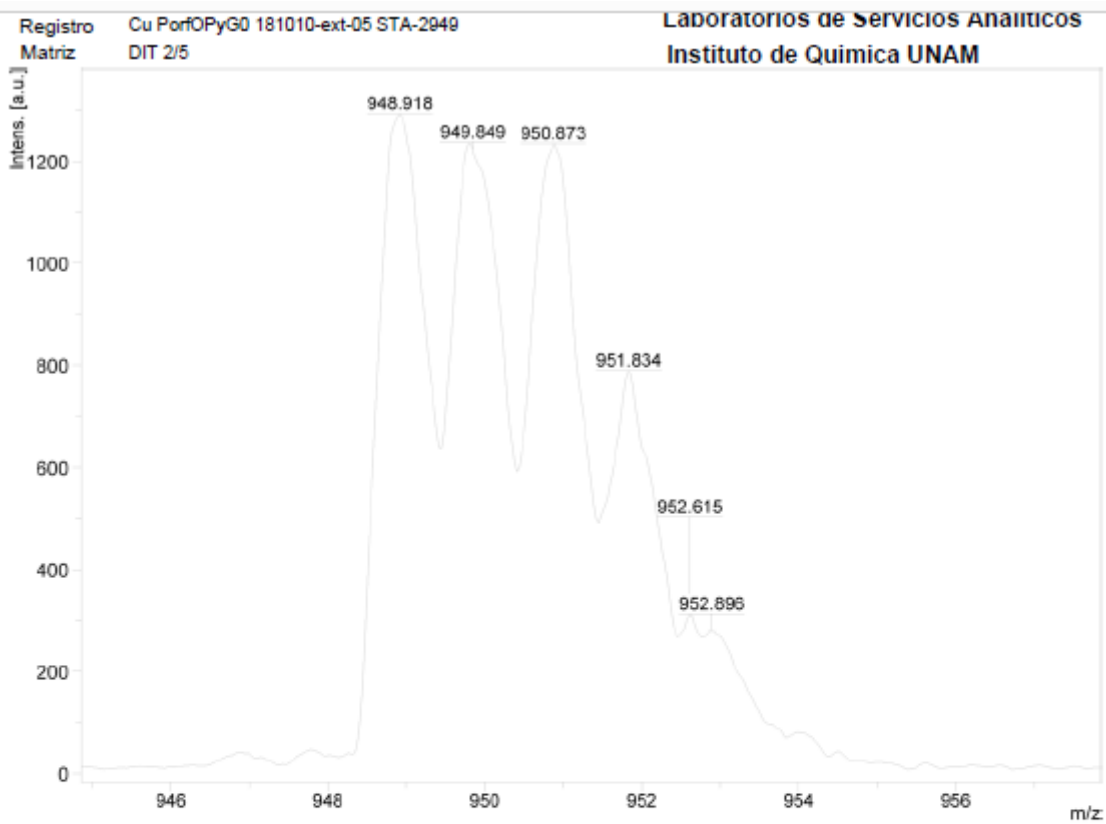
Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-10-12T16:16:22.890-05:00
 Acquisition method name D:\Methods\flexControlMethods\LNLM_UNAM\RP_PepMix.par
 Acquisition operation mode Reflector
 Voltage polarity POS
 Number of shots 50
 Name of spectrum used for calibration
 Calibration reference list used

Instrument Info

User UNAM
 Instrument FLEX-PC
 Instrument type microflex
 D:\data\LSA\Zn PorfOPyG0\0_D10\1

Figura A48. Espectro de masa Zn-PorfOPyG₀ (FM= C₆₄H₄₄ZnN₄O PM_{calculado}= 950.46 g/mol)



Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-10-12T15:44:01.890-05:00
 Acquisition method name D:\Methods\ifexControl\Methods\LNLM_UNAM\RP_PepMix.par
 Acquisition operation mode Reflector
 Voltage polarity POS
 Number of shots 150
 Name of spectrum used for calibration
 Calibration reference list used

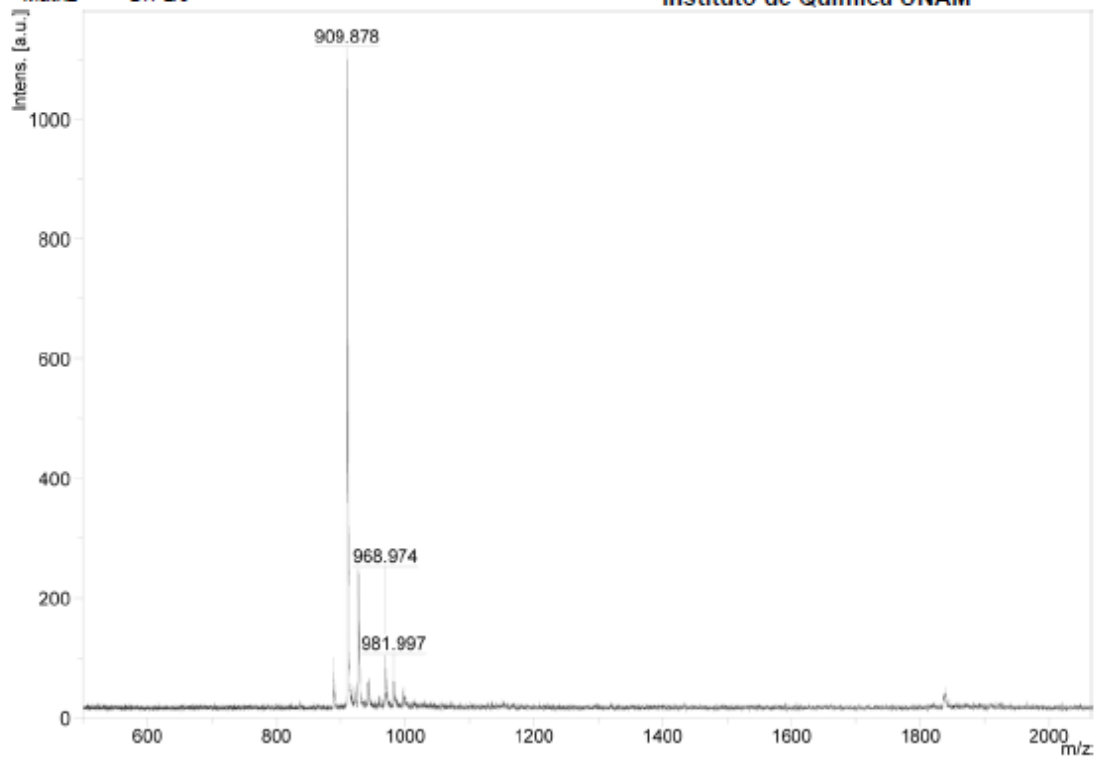
Instrument Info

User UNAM
 Instrument FLEX-PC
 Instrument type microflex
 D:\data\LSA\Cu PorfOPyG0\0_D4\2

Figura A49. Espectro de masa Cu-PorfOPyG₀ (FM= C₆₄H₄₄CuN₄O PM_{Calculado}= 948.60 g/mol)

Registro Mg PorfOPyG0 181010-ext-02 STA-2948
Matriz DIT 2/5

Laboratorios de Servicios Analiticos
Instituto de Quimica UNAM



Acquisition Parameter

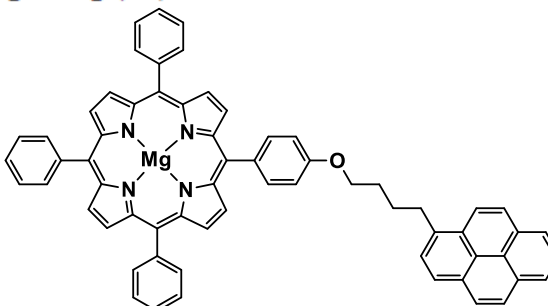
Date of acquisition 2018-10-12T15:00:14.359-05:00
Acquisition method name D:\Methods\flexControl\Methods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par

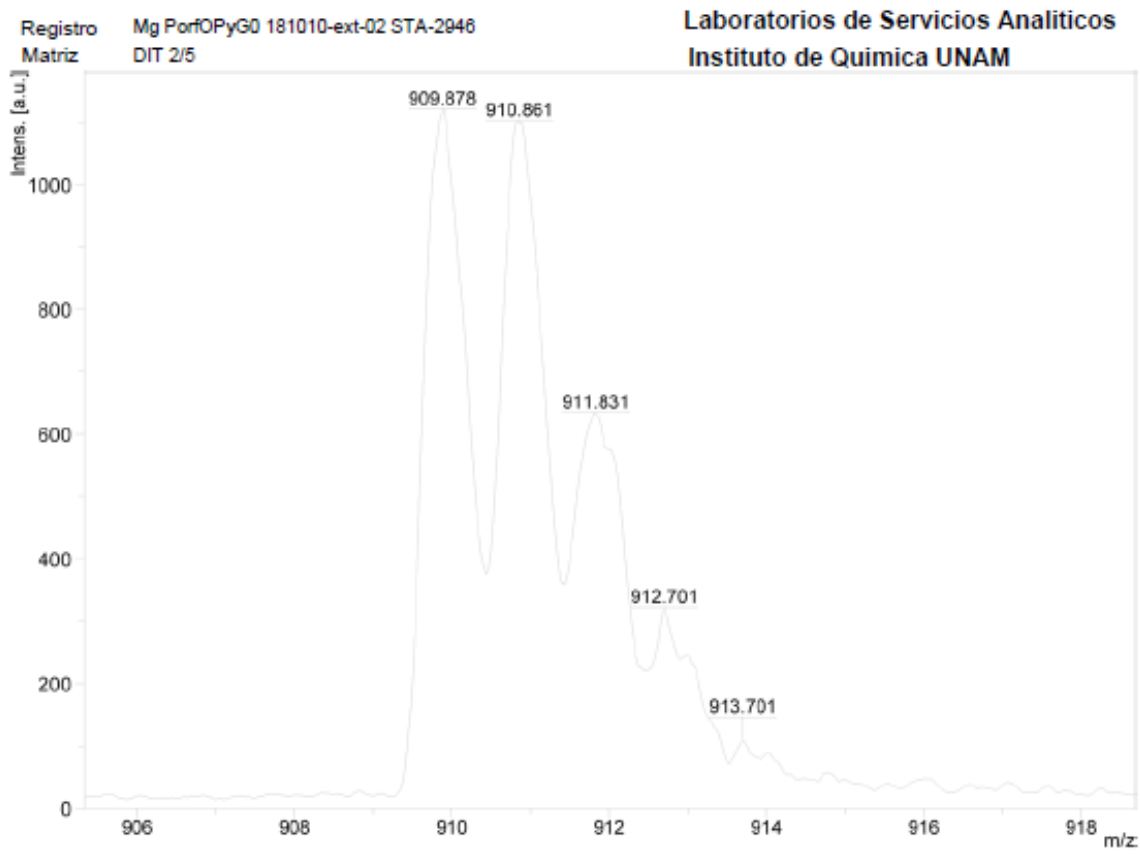
Acquisition operation mode Reflector
Voltage polarity POS
Number of shots 250
Name of spectrum used for calibration
Calibration reference list used

Instrument Info

User UNAM
Instrument FLEX-PC
Instrument type microflex

D:\data\LSA\Mg PorfOPyG0\0_B6\1





Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-10-12T15:00:14.359-05:00
 Acquisition method name D:\Methods\flexControl\Methods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par

Acquisition operation mode Reflector
 Voltage polarity POS
 Number of shots 250
 Name of spectrum used for calibration
 Calibration reference list used

Instrument Info

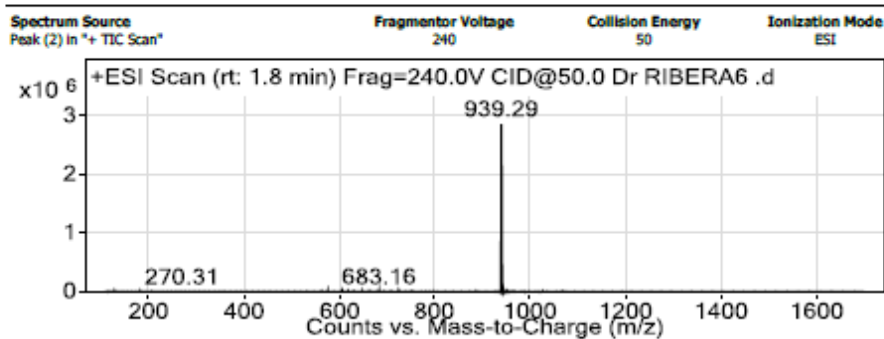
User UNAM
 Instrument FLEX-PC
 Instrument type microflex
 D:\data\LSA\Mg PorfOPyG0\0_B6\1

Figura A50. Espectro de masa Mg-PorfOPyG₀ (FM= C₆₄H₄₄MgN₄O PM_{Calculado}= 909.36 g/mol)

Qualitative Analysis Report

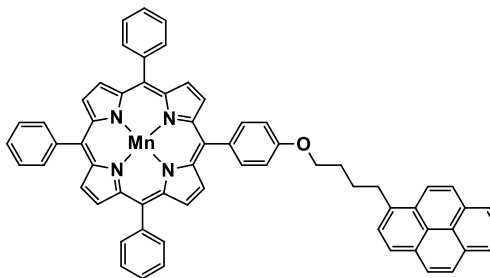
Data Filename	Dr RIBERA6 .d	Sample Name	Mn-PorfOPy
Sample Type	Sample	Position	P1-C6
Instrument Name	LC QTOF_LANCIC	User Name	
Acq Method	iny dir.m	Acquired Time	3/22/2018 1:48:47 PM
IRM Calibration Status	Success	DA Method	carmen1.m
Comment			
Sample Group		Info.	
Stream Name	LC 1	Acquisition SW Version	6200 series TOF/6500 series Q-TOF B.06.01 (B6172 SP1)

User Spectra



Peak List

m/z	z	Abund
116.14		7842.78
683.16	1	5072.82
939.29		2921010.66
940.29	1	2181967.89
941.29	1	862575.76
942.3	1	181956.7
943.3	1	31659.11
944.3	1	4520.87
945.25	1	10719.1
946.25	1	8263.92

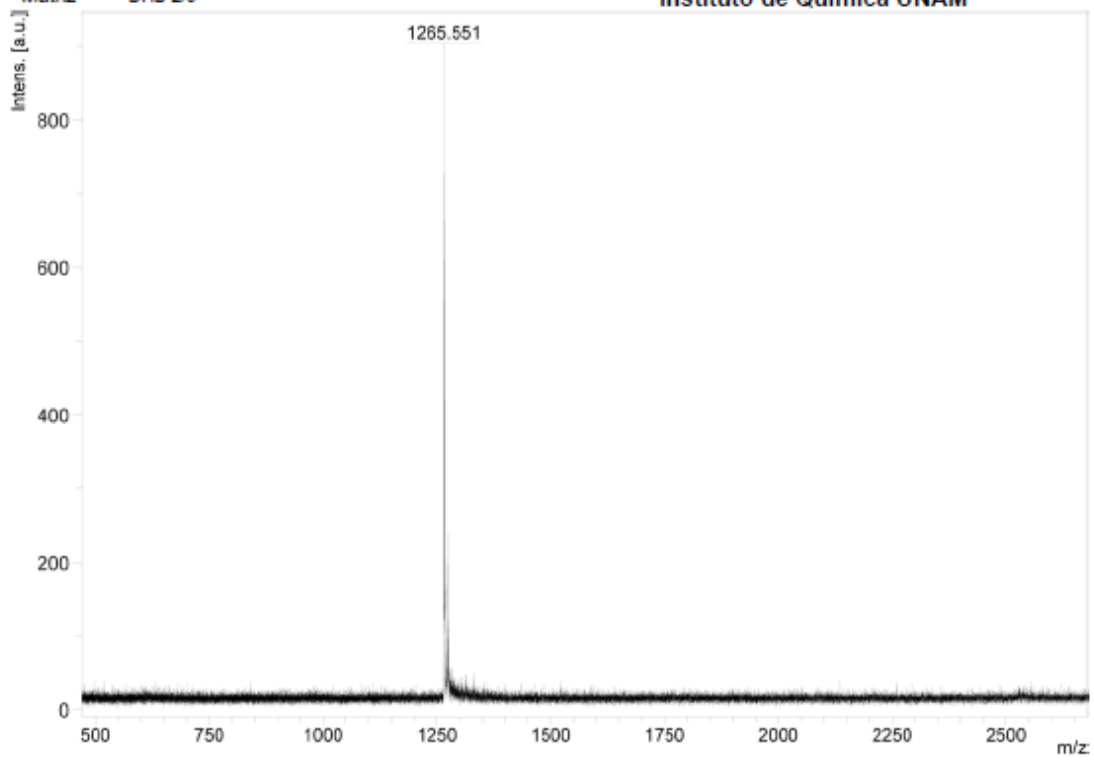


--- End Of Report ---

Figura A51. Espectro de masa Mn-PorfOPyG₀ (**FM**= C₆₄H₄₄MnN₄O **PM**_{Calculado}= 940.02 g/mol)

Registro PorfOPy2G1 180502-ext-01 STA 2832
Matriz DHB 2/5

Laboratorios de Servicios Analiticos
Instituto de Quimica UNAM

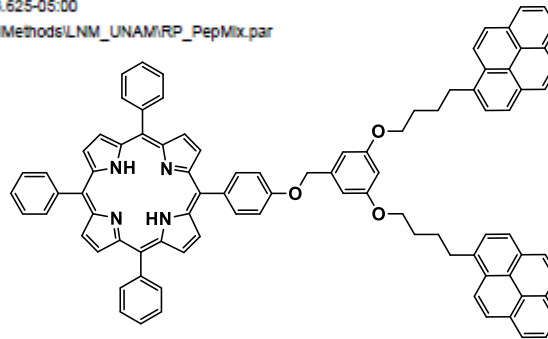


Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-05-03T16:29:33.625-05:00
Acquisition method name D:\Methods\flexControlMethods\LNLM_UNAM\RP_PepMix.par
Acquisition operation mode Reflector
Voltage polarity POS
Number of shots 150
Name of spectrum used for calibration
Calibration reference list used

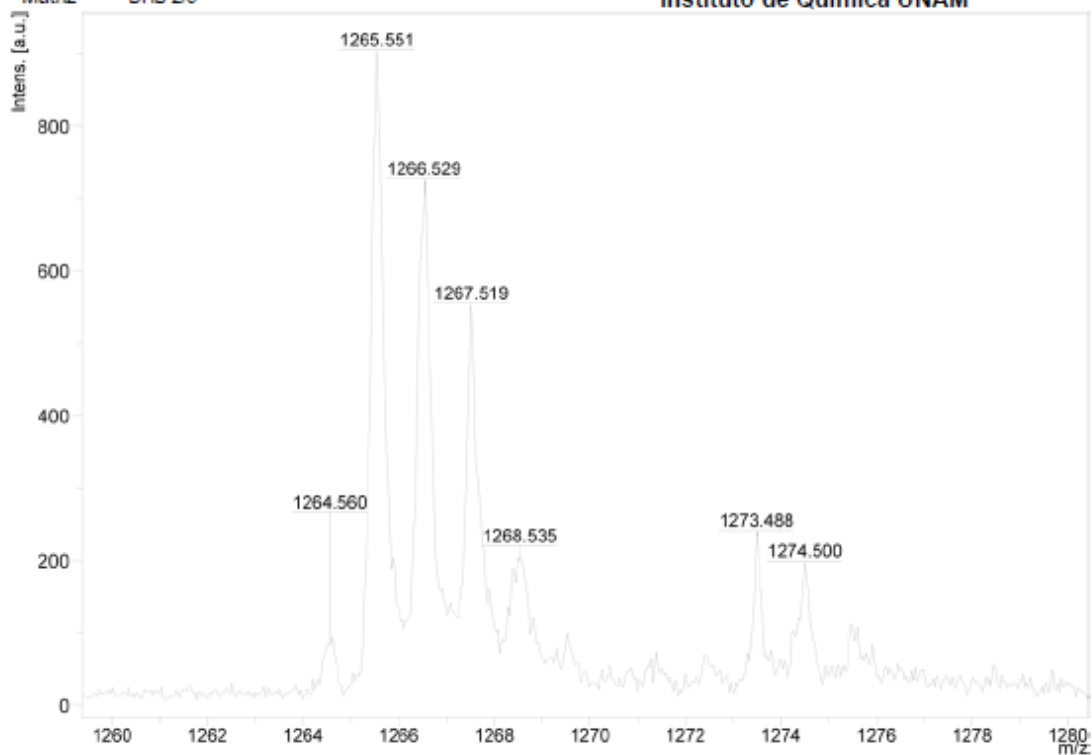
Instrument Info

User UNAM
Instrument FLEX-PC
Instrument type microflex
D:\data\LSA\PorfOPy2G1 180502-ext-01\0_B4\2



Registro PorfOPy2G1 180502-ext-01 STA 2832
Matriz DHB 2/5

Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM



Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-05-03T16:29:33.625-05:00
Acquisition method name D:\Methods\flexControl\Methods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par

Acquisition operation mode Reflector
Voltage polarity POS
Number of shots 150
Name of spectrum used for calibration
Calibration reference list used

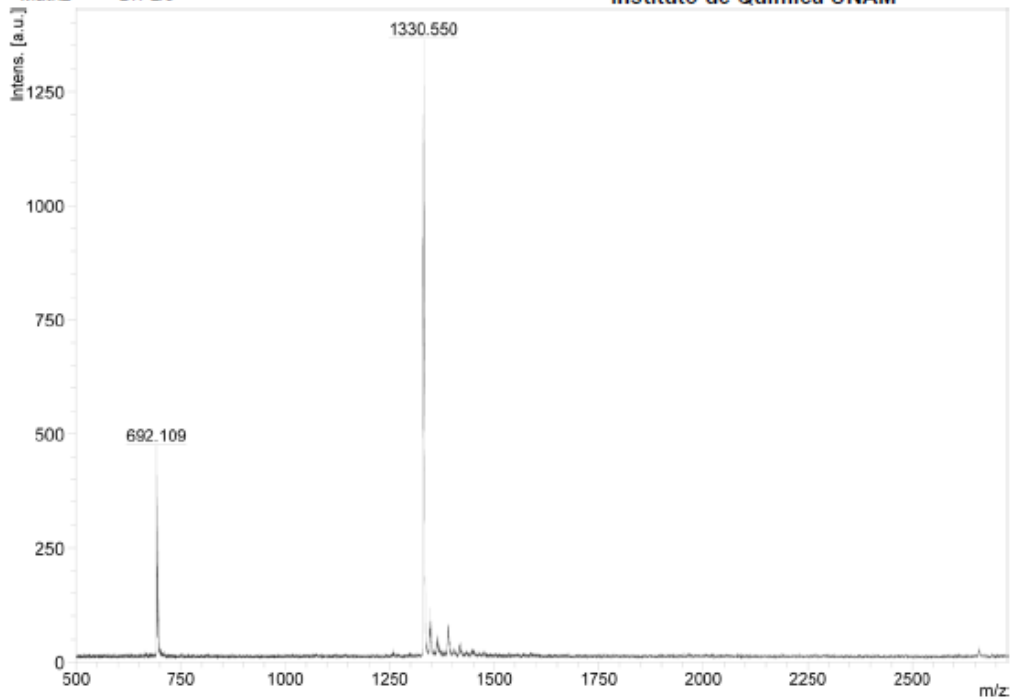
Instrument Info

User UNAM
Instrument FLEX-PC
Instrument type microflex
D:\data\LSA\PorfOPy2G1 180502-ext-01\10_B412

Figura A52. Espectro de masa PorfOPy₂G₁ (**FM=** C₉₁H₆₈N₄O₃ **PM**_{Calculado}= 1,265.57 g/mol)

Registro Zn PorfOPy2G1 181010-ext-08 STA-2953
Matriz DIT 2/5

Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM

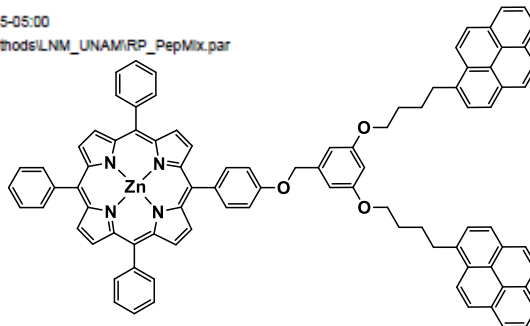


Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-10-12T16:30:05.875-05:00
Acquisition method name D:\Methods\flexControl\Methods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par
Acquisition operation mode Reflector
Voltage polarity POS
Number of shots 200
Name of spectrum used for calibration
Calibration reference list used

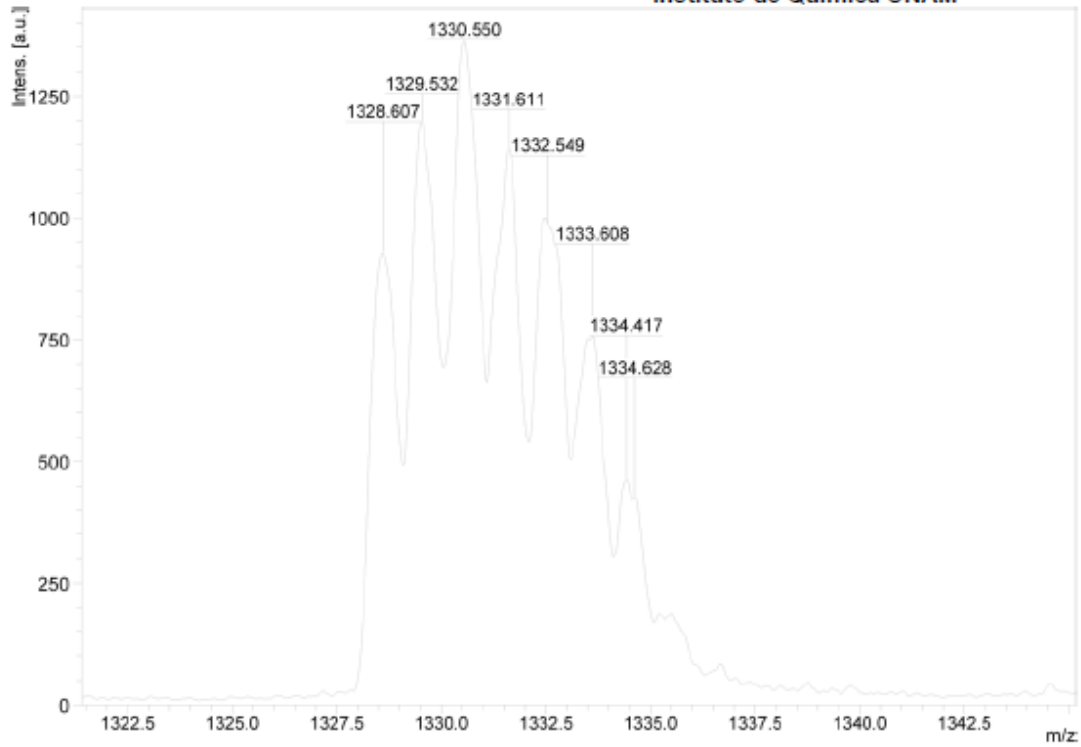
Instrument Info

User UNAM
Instrument FLEX-PC
Instrument type microflex
D:\data\LSA\Zn PorfOPy2G110_F412



Registro Zn PorfOPy2G1 181010-ext-09 STA-2953
Matriz DIT 2/5

Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM



Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-10-12T16:30:05.875-05:00
Acquisition method name D:\Methods\flexControlMethods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par
Acquisition operation mode Reflector
Voltage polarity POS
Number of shots 200
Name of spectrum used for calibration
Calibration reference list used

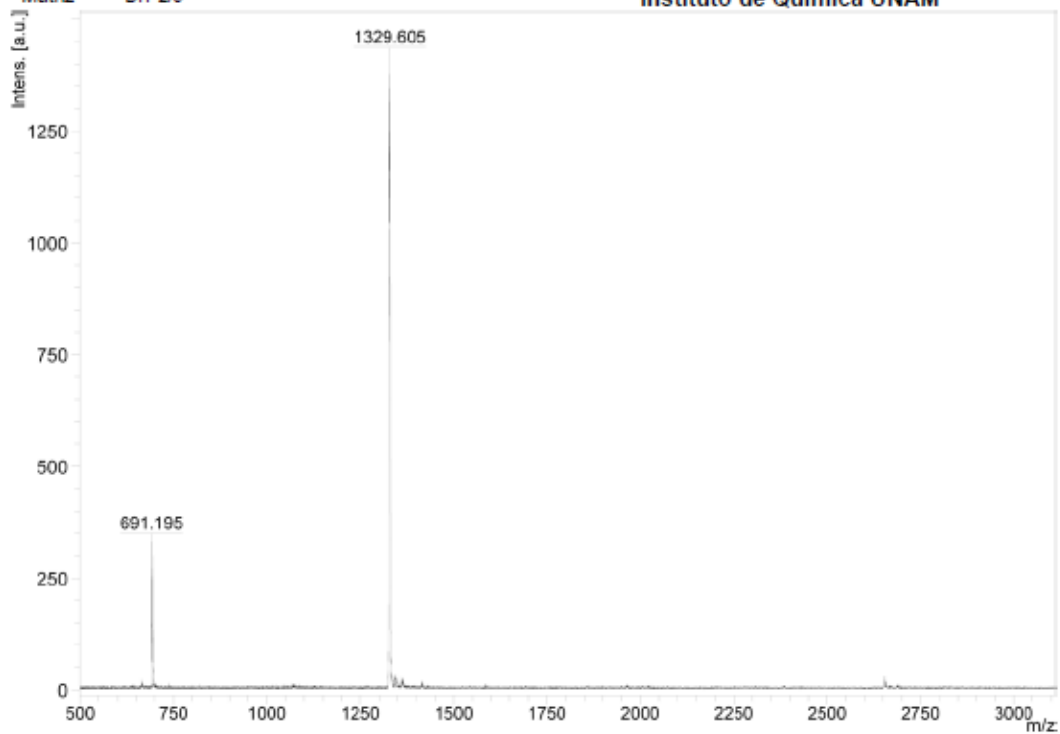
Instrument Info

User UNAM
Instrument FLEX-PC
Instrument type microflex
D:\data\LSA\Zn PorfOPy2G110_F4\2

Figura A53. Espectro de masa Zn-PorfOPy₂G₁ (**FM**= C₉₁H₆₆ZnN₄O₃ **PM**Calculado= 1,328.90 g/mol)

Registro Cu PorfOPy2G1 181010-ext-08 STA-2950
Matriz DIT 2/5

Laboratorios de Servicios Analiticos
Instituto de Quimica UNAM



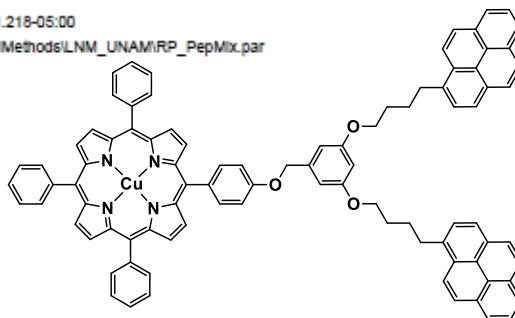
Acquisition Parameter

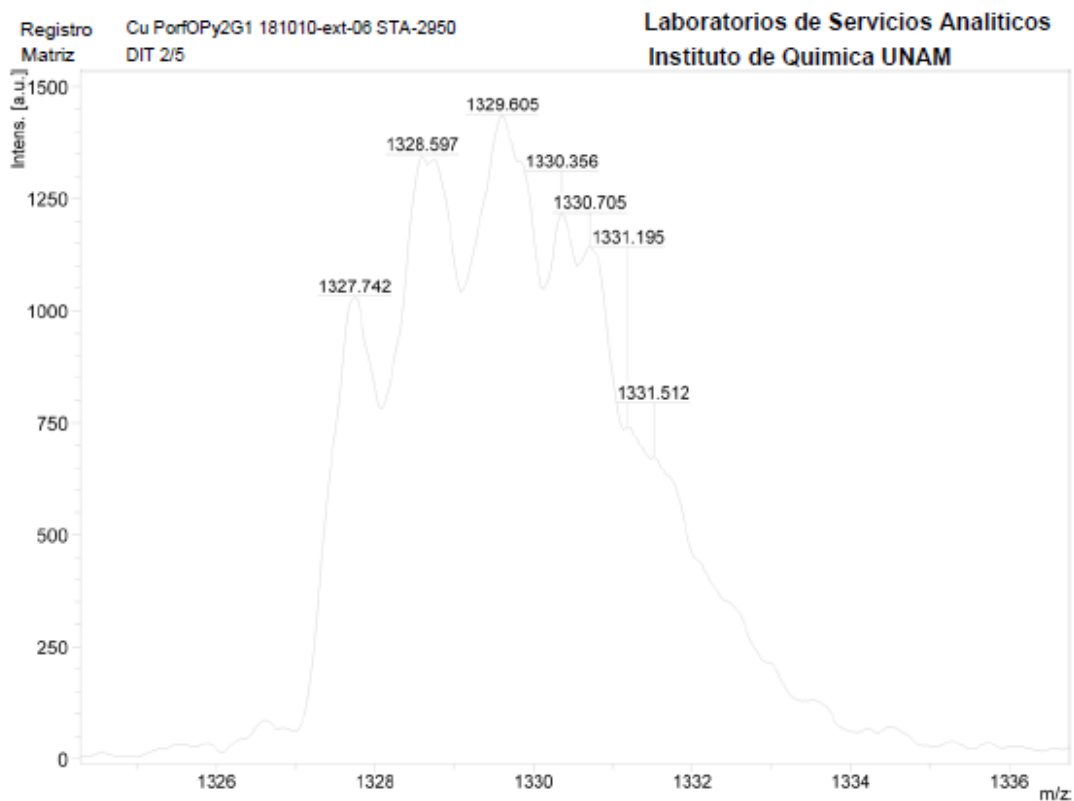
Date of acquisition 2018-10-12T15:54:21.218-05:00
Acquisition method name D:\Methods\flexControl\Methods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par
Acquisition operation mode Reflector
Voltage polarity POS
Number of shots 79
Name of spectrum used for calibration
Calibration reference list used

Instrument Info

User UNAM
Instrument FLEX-PC
Instrument type microflex

D:\data\LSA\Cu PorfOPy2G1\0_D6\1





Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-10-12T15:54:21.218-05:00
 Acquisition method name D:\Methods\flexControlMethods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par

Acquisition operation mode Reflector
 Voltage polarity POS
 Number of shots 79
 Name of spectrum used for calibration
 Calibration reference list used

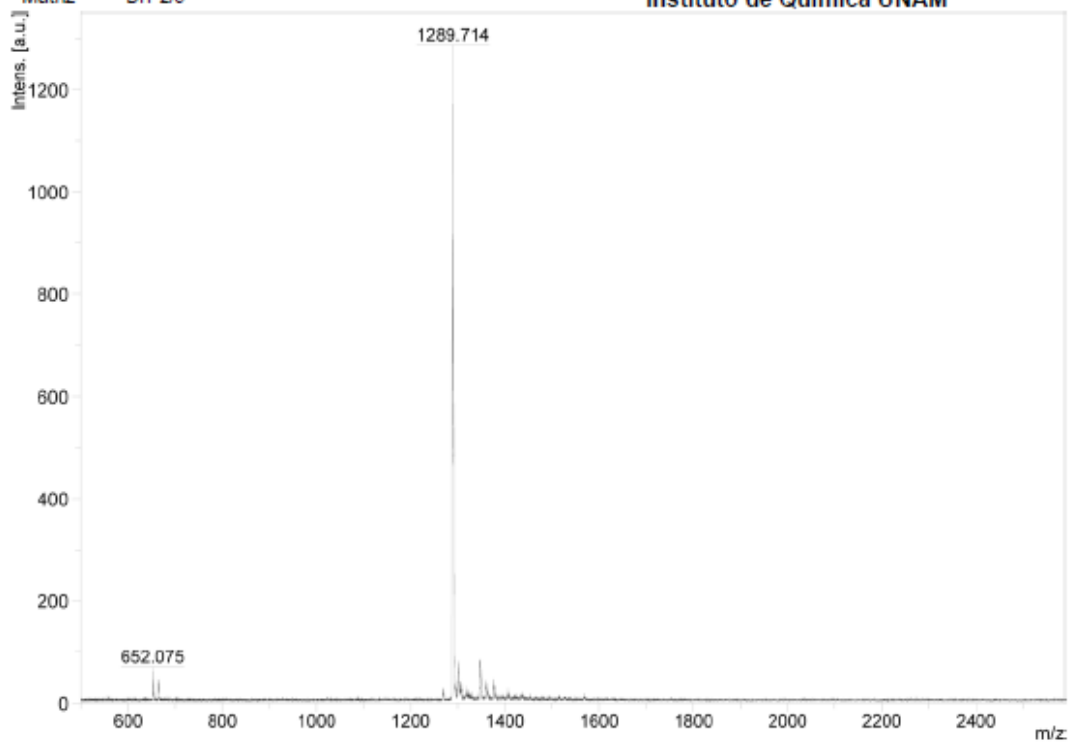
Instrument Info

User UNAM
 Instrument FLEX-PC
 Instrument type microflex
 D:\data\LSA\Cu PorfOPy2G110_D611

Figura A54. Espectro de masa Cu-PorfOPy₂G₁ (**FM=** C₉₁H₆₆CuN₄O₃ **PM**_{Calculado}= 1,327.07 g/mol)

Registro Mg PorOPy2G1 181010-ext-03 STA-2047
Matriz DIT 2/5

Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM

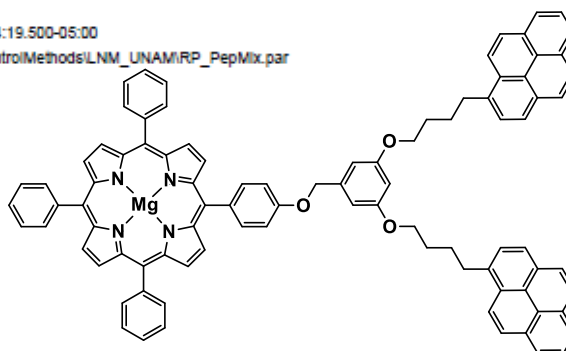


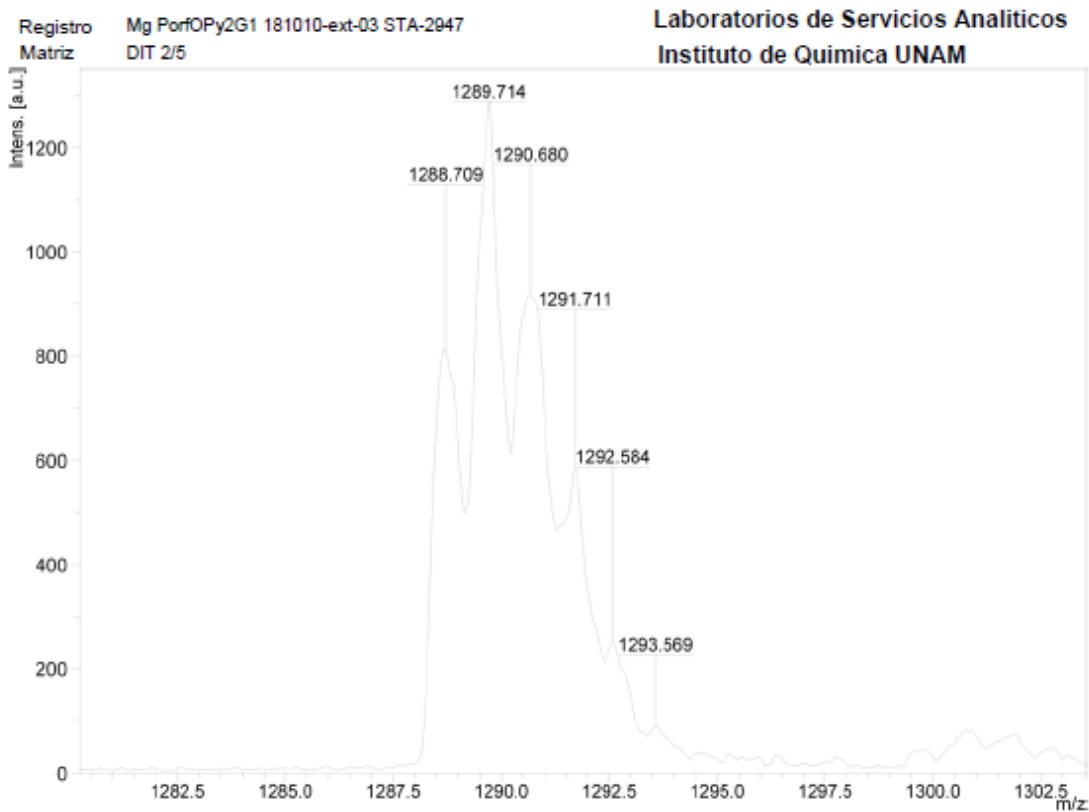
Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-10-12T15:24:19.500-05:00
Acquisition method name D:\Methods\flexControlMethods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par
Acquisition operation mode Reflector
Voltage polarity POS
Number of shots 99
Name of spectrum used for calibration
Calibration reference list used

Instrument Info

User UNAM
Instrument FLEX-PC
Instrument type microflex
D:\data\LSA\Mg PorOPy2G1\0_B8\1





Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-10-12T15:24:19.500-05:00
 Acquisition method name D:\Methods\flexControl\Methods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par

Acquisition operation mode Reflector
 Voltage polarity POS
 Number of shots 99
 Name of spectrum used for calibration
 Calibration reference list used

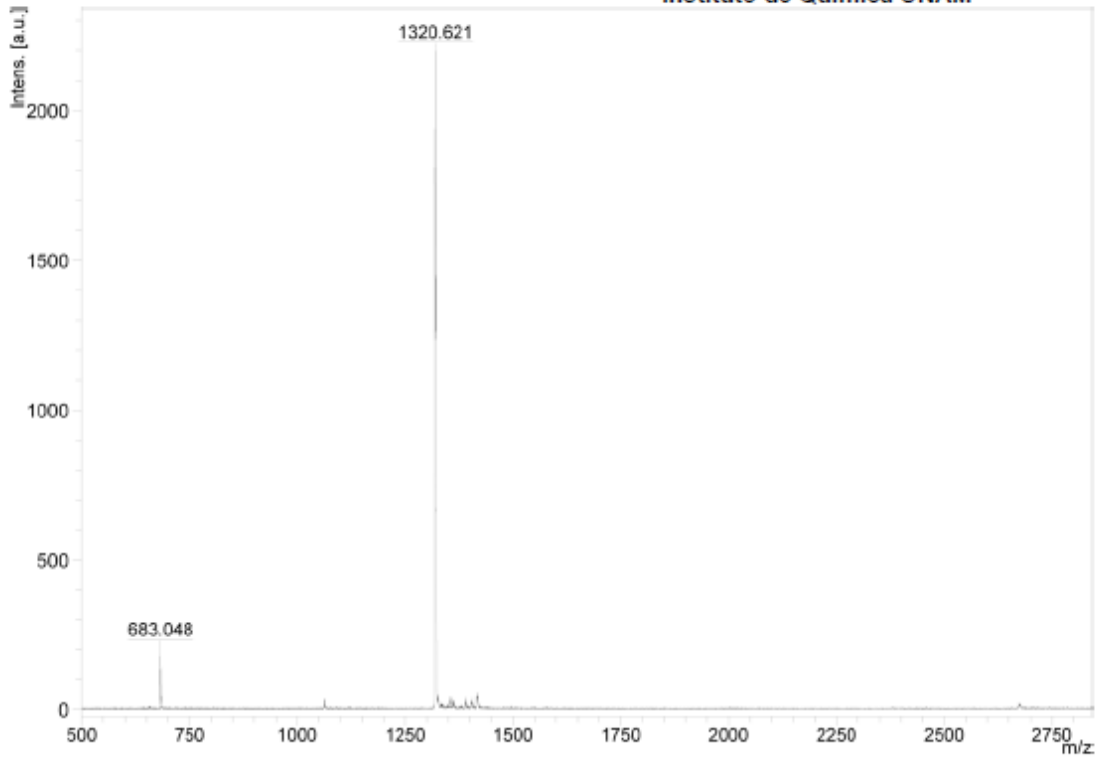
Instrument Info

User UNAM
 Instrument FLEX-PC
 Instrument type microflex
 D:\data\LSA\Mg PorfOPy2G1\0_B811

Figura A55. Espectro de masa Mg-PorfOPy₂G₁ (FM= C₉₁H₆₆MgN₄O₃ PM_{Calculado}= 1,287.83 g/mol)

Registro Mn PorfOPy2G1 181010-ext-10 STA-2954
Matriz DIT 2/5

Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM

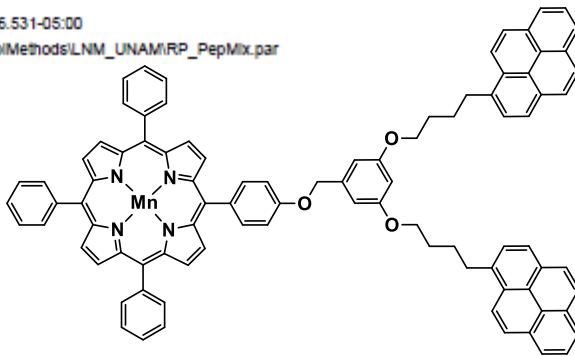


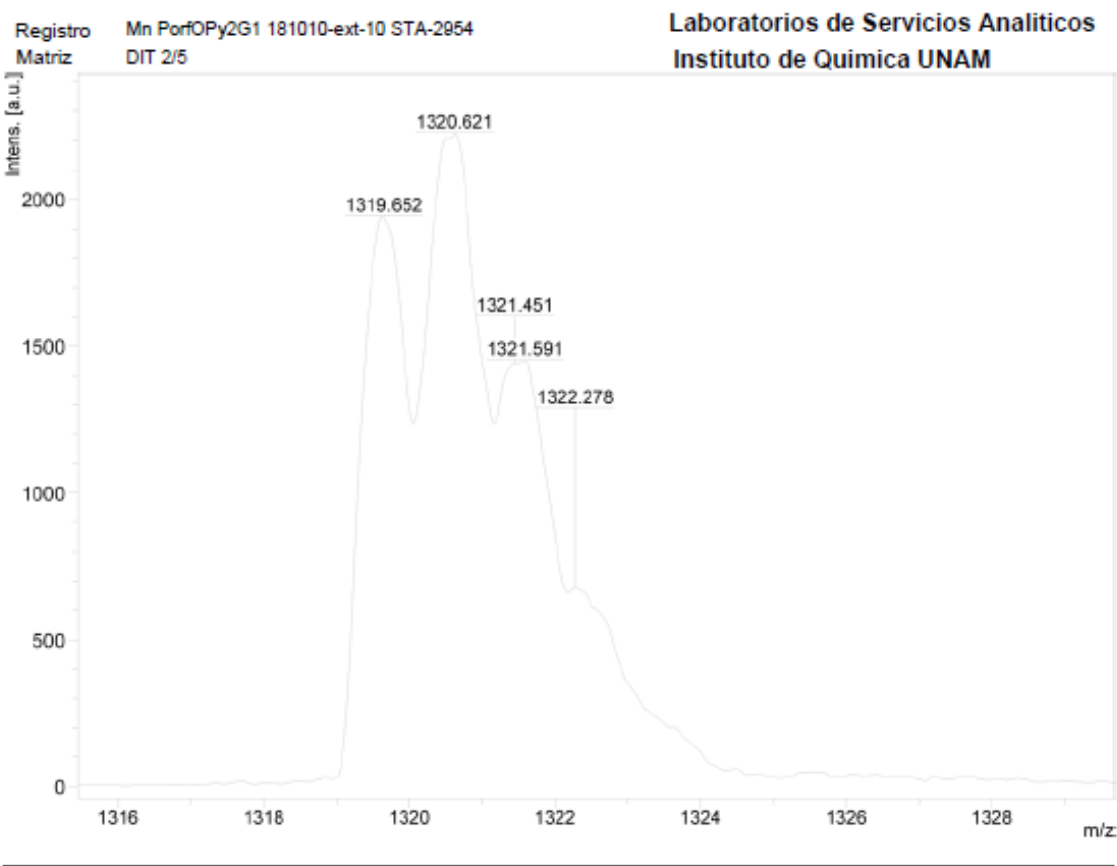
Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-10-12T16:35:36.531-05:00
Acquisition method name D:\Methods\flexControl\Methods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par
Acquisition operation mode Reflector
Voltage polarity POS
Number of shots 46
Name of spectrum used for calibration
Calibration reference list used

Instrument Info

User UNAM
Instrument FLEX-PC
Instrument type microflex
D:\data\LSA\Mn PorfOPy2G1\0_F6\1





Acquisition Parameter

Date of acquisition 2018-10-12T16:35:36.531-05:00
 Acquisition method name D:\Methods\flexControl\Methods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par

Acquisition operation mode Reflector
 Voltage polarity POS
 Number of shots 46
 Name of spectrum used for calibration
 Calibration reference list used

Instrument Info

User UNAM
 Instrument FLEX-PC
 Instrument type microflex
 D:\data\LSA\Mn PorfOPy2G1\0_F6\1

Figura A56. Espectro de masa Mn-PorfOPy₂G₁ (**FM=** C₉₁H₆₆MnN₄O₃ **PM**_{Calculado}= 1,318.49 g/mol)