



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS SISTEMAS CONJUGADOS QUE
CONTIENEN BODIPY Y PIRENO: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS
Y FOTOFÍSICAS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. TERESA ANDREA GARCÍA RODRÍGUEZ

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

CIUDAD DE MEXICO, MAYO 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS SISTEMAS
CONJUGADOS QUE CONTIENEN BODIPY Y PIRENO: ESTUDIO
DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y FOTOFÍSICAS**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. TERESA ANDREA GARCÍA RODRÍGUEZ



Ciudad de México, Mayo 2020

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua

VOCAL: M en C. José Manuel Méndez Stivalet

VOCAL: Dra. Lioudmila Fomina

VOCAL: Dra. América Rosalba Vázquez Olmos

SECRETARIO: Dr. Luis Demetrio Miranda Gutiérrez

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

ASESOR:

Dr. Ernesto Rivera García

SUSTENTANTE:

Q. Teresa Andrea García Rodríguez

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) No. de CVU: 885899, por el apoyo económico brindado durante los semestres (2018- 2 al 2020-1) para la elaboración de este proyecto de tesis

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

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

A los miembros del jurado por sus valiosas correcciones y comentarios.

A los técnicos académicos del Instituto de Química, UNAM, M. en C. Elizabeth Huerta Salazar y Q. María de los Ángeles Peña González por su apoyo en la técnica de RMN, a la Q. Eréndira García Ríos por los análisis de espectrometría de masas de MALDI-TOF, así como al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, por su ayuda en la caracterización de los compuestos obtenidos mediante espectroscopia RMN.

A la Dra. Mireille Vonlanthen y al Dr. Pasquale Porcu del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por su apoyo en el estudio de las propiedades ópticas de los materiales obtenidos.

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

Abreviaturas y acrónimos

AcOH	Ácido acético
BF ₃ ·OEt ₂	Trifluoruro de boro eterato de dietilo
°	Grado
° C	Grados Celsius
CCF	Cromatografía en capa fina
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
cm ⁻¹	Longitud de onda
d	Señal doble
dd	Señal doble de dobles
DDQ	2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona
D-A	Donador-Aceptor
DCM	Diclorometano
DMF	N,N'-dimetilformamida
E _{RET}	La eficiencia de transferencia de energía
EMAR	Espectrometría de masas de alta resolución
Et ₃ N	Trietilamina
FRET	Transferencia de energía de resonancia
G0	Dendrón generación cero
G1	Dendrón generación uno
g	Gramo
h	Horas
IR-FT	Infrarrojo con transformada de Fourier
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
m	Señal múltiple
MeOH	Metanol
MHz	Megahertz
mL	Mililitro
mmol	Milimol
m/z	Relación masa-carga
PPh ₃	Trifenilfosfina
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Señal simple
TFA	Ácido trifluoroacético
THF	Tetrahidrofurano
UV-vis	Ultravioleta-visible

Contenido

Abreviaturas y acrónimos	5
Índice de Figuras	7
Indicie de Esquemas	11
Lista de tablas	11
1.0 Introducción.....	12
2.0 Antecedentes	14
2.1 Dendrímeros	14
2.1.1 Síntesis Divergente.....	15
2.1.2 Síntesis convergente	16
2.1.3 Sistemas dendríticos captadores de luz.....	17
2.2 Fotoluminiscencia.....	18
2.2.1 Rendimiento cuántico	21
2.2.2 Transferencia de energía	22
2.3 Pireno.....	25
2.4 BODIPY	28
2.4.1 Estructura molecular	28
2.4.2 Propiedades	29
2.4.3 Síntesis	30
2.4.4 Reactividad.....	31
3.0 Hipótesis	36
4.0 Objetivos	37
4.2 Objetivos Generales	37
4.3 Objetivos Específicos	37
5.0 Parte Experimental	38
5.1 Reactivos e instrumentación	38
5.2 Procedimiento	39
Py1G0Br (1).....	39
Py1G0CHO (2)	40
Py2G1OH (3).....	41
Py2G1Br (4)	42
Py2G1CHO (5)	43

BODIPY-Metoxilo (6).....	44
BODIPY-Metoxilo-2M (7).....	45
BODIPY-Metoxilo-1M (8).....	46
BODIPY-Metoxilo-2G0 (9).....	47
BODIPY-Metoxilo-1G0 (10).....	48
BODIPY-Pireno (11).....	49
BODIPY-Pireno-2G0.....	50
6.0 Resultados y Discusiones.....	51
6.1 Síntesis y caracterización.....	51
6.2 Estudio de las propiedades ópticas (UV-vis).....	71
6.3 Estudio de propiedades luminiscentes (Fluorescencia).....	76
6.4 Estudio de la transferencia de energía (E _{FRET}).....	80
7.0 Conclusiones.....	81
8.0 Perspectivas.....	82
9.0 Referencias.....	83
10.0 ANEXOS.....	87

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura de un dendrímero.....	14
Figura 2. Ruta general de una síntesis de tipo divergente.....	15
Figura 3. Ruta general de una síntesis de tipo convergente.....	16
Figura 4. Formación de excímeros y exciplejos en una molécula dendrítica.....	17
Figura 5. Diagrama de Jablonski con las diferentes rutas de desactivación.....	19
Figura 6. Desplazamiento de Stokes.....	20
Figura 7. Niveles y transiciones electrónicas.....	20
Figura 8. Espectros de absorción/emisión de un par de cromóforos donador-aceptor y su sobreposición espectral.....	23
Figura 9. (a). Dendrímeros de fenilacetileno conjugados con un núcleo de perileno (Mecanismo de Dexter) (b). Dendrímero de benciléter que contiene cumarina ubicada en la periferia y un cromóforo a base de tiofeno en el núcleo (Mecanismo de Förster) ⁽¹⁹⁾	24

Figura 10. Espectro de absorción del pireno.....	26
Figura 11. Aumento de la emisión del excímero conforme aumenta la concentración de pireno.....	27
Figura 12. Nomenclatura utilizada para las estructuras de dipirrometano, dipirrometeno y BODIPY.....	28
Figura 13. Espectro de absorción (línea punteada) y espectro de emisión (línea sólida) del bodipy no sustituido.	29
Figura 14. Resultados publicados en el artículo “Tuning the photo-physical properties of BODIPY dyes: Effects of 1, 3, 5, 7 substitutions on their optical and electro chemical behaviours”	33
Figura 15. Resultados publicados en el artículo Pyrene-based BODIPY: synthesis, photophysics and lasing properties under UV-pumping radiation.	34
Figura 16. BODIPYs conjurados con grupos pireno reportados por Ziesel. 35	
Figura 17. Espectro de RMN- ¹ H [400 MHz, CDCl ₃] de <i>Py1G0Br</i> (1)	52
Figura 18. Espectro de RMN- ¹ H [400 MHz, CDCl ₃] de <i>Py1G0CHO</i> (2)	54
Figura 19. Espectro de RMN- ¹ H [400 MHz, CDCl ₃] de <i>Py2G1OH</i> (3).....	55
Figura 20. Espectro de RMN- ¹ H [400 MHz, CDCl ₃] de <i>Py2G1Br</i> (4)	57
Figura 21. Espectro de RMN- ¹ H [400 MHz, CDCl ₃] de <i>Py2G1CHO</i> (5)	58
Figura 22. <i>BODIPY-Metoxilo</i> (6) en estado sólido y en solución.....	59
Figura 23. Espectro de RMN- ¹ H [400 MHz, CDCl ₃] de <i>BODIPY-Metoxilo</i> (6)...	60
Figura 24. <i>BODIPY-Metoxilo-2M</i> (7) en estado sólido y en solución	61
Figura 25. Espectro de RMN- ¹ H [400 MHz, CDCl ₃] de <i>BODIPY-Metoxilo-2M</i> (7)	62
Figura 26. <i>BODIPY-Metoxilo-1M</i> (8) en estado sólido y en solución	63
Figura 27. Espectro de RMN- ¹ H [400 MHz, CDCl ₃] de <i>BODIPY-Metoxilo-1M</i> (8)	64
Figura 28. Espectro de RMN- ¹ H [400 MHz, CDCl ₃] de <i>BODIPY-Metoxilo-2G0</i> (9)	65
Figura 29. Molécula <i>BODIPY-Metoxilo-1G0</i> (10)	66
Figura 30. Espectro de RMN- ¹ H [400 MHz, CDCl ₃] de <i>BODIPY-Metoxilo-1G0</i> (10).....	67

Figura 31. Espectro de RMN- H^1 [400 MHz, $CDCl_3$] de BODIPY-Pireno (11)	70
Figura 32. Espectros de absorción normalizados para los compuestos a base de BODIPY sin pireno	72
Figura 33. Espectros de absorción normalizados para los compuestos a base de BODIPY-pireno	73
Figura 34. Espectros de absorción normalizados para los compuestos de BODIPY mono y di sustituidos.....	74
Figura 35. Espectro de absorción y emisión normalizada para el compuesto 7	77
Figura 36. Espectro de absorción y emisión normalizada par el compuesto 9	78
Figura 37. Espectro de absorción y emisión normalizada par el compuesto 2	79
Figura 38. Estructura de una nueva familia de compuestos a base de pireno-BODIPY.....	82
Figura 39. Espectro de RMN- ^{13}C APT [100 MHz, $CDCl_3$] de <i>Py1G0Br</i> (1).....	87
Figura 40 Espectro de MALDI-TOF de <i>PyG0Br</i> (1).....	87
Figura 41. Espectro de RMN- ^{13}C APT [100 MHz, $CDCl_3$] de <i>PyG0CHO</i> (2).....	88
Figura 42. Espectro de MALDI-TOF de <i>PyG0CHO</i> (2).....	88
Figura 43. Espectro de RMN- ^{13}C APT [100 MHz, $CDCl_3$] de <i>Py2G1OH</i> (3).....	89
Figura 44. Espectro de MALDI-TOF de <i>Py2G1OH</i> (3)	89
Figura 45. Espectro de RMN- ^{13}C APT [100 MHz, $CDCl_3$] de <i>PyG1Br</i> (4).....	90
Figura 46. Espectro de MALDI-TOF de <i>Py2G1Br</i> (4).....	90
Figura 47. Espectro de RMN- ^{13}C APT [100 MHz, $CDCl_3$] de <i>Py2G1CHO</i> (5)....	91
Figura 48. Espectro de MALDI-TOF de <i>Py2G1CHO</i> (5).....	91
Figura 49. Espectro de RMN- ^{13}C APT [100 MHz, $CDCl_3$] de BODIPY-Metoxilo (6).....	92
Figura 50. Espectro de MALDI-TOF de <i>BODIPY-Metoxilo</i> (6)	92
Figura 51. Espectro de RMN- ^{13}C APT [100 MHz, $CDCl_3$] de <i>BODIPY-Metoxilo-2M</i> (7).....	93
Figura 52. Espectro de MALDI-TOF de <i>BODIPY-Metoxilo-2M</i> (7).....	93

Figura 53. Espectro de RMN- ¹³ C APT [100 MHz, CDCl ₃] de <i>BODIPY-Metoxilo-1M</i> (8).....	94
Figura 54. Espectro de MALDI-TOF de <i>BODIPY-Metoxilo-1M</i> (8).....	94
Figura 55. Espectro de RMN- ¹³ C APT [100 MHz, CDCl ₃] de <i>BODIPY-Metoxilo-2G0</i> (9).....	95
Figura 56. Espectro de MALDI-TOF de <i>BODIPY-Metoxilo-2G0</i> (9)	95
Figura 57. Espectro de RMN- ¹³ C APT [100 MHz, CDCl ₃] de <i>BODIPY-Metoxilo-1G0</i> (10).....	96
Figura 58. Espectro de MALDI-TOF de <i>BODIPY-Metoxilo-1G0</i> (10)	96
Figura 59. Espectro de RMN- ¹³ C APT [100 MHz, CDCl ₃] de <i>BODIPY-Pireno</i> (11)	97
Figura 60. Espectro de MALDI-TOF de <i>BODIPY-Pireno</i> (11).....	97
Figura 61. Espectro de MALDI-TOF de <i>BODIPY-Pireno-1G0</i>	98
Figura 62. Espectro de MALDI-TOF de <i>BODIPY-Pireno-2G0</i>	98
Figura 63. Espectros de UV-Visible de absorción de <i>BODIPY-M-2M</i> para la curva de calibración en THF.....	99
Figura 64. Curva de calibración de <i>BODIPY-M-2M</i> en 369 nm.....	99
Figura 65. Curva de calibración de <i>BODIPY-M-2M</i> para el grupo <i>BODIPY</i> en 590 nm.....	100
Figura 66. Curva de calibración de <i>BODIPY-M-2M</i> para el grupo <i>BODIPY</i> en 640 nm.....	100
Figura 67. Espectros de UV-Visible de absorción de <i>BODIPY-M-2G0</i> para la curva de.....	101
Figura 68. Curva de calibración de <i>BODIPY-M-2G0</i> para el grupo <i>Pireno</i> en 344 nm.....	101
Figura 69. Curva de calibración de <i>BODIPY-M-2G0</i> en 369 nm.....	102
Figura 70. Curva de calibración de <i>BODIPY-M-2G0</i> para el grupo <i>BODIPY</i> en 590 nm.....	102
Figura 71. Curva de calibración de <i>BODIPY-M-2G0</i> para el grupo <i>BODIPY</i> en 642 nm.....	103

Indicie de Esquemas

Esquema 1. Condensación de pirrol con benzaldehído, produciéndose el dipirrometano, su posterior oxidación y por último la formación del BODIPY	30
Esquema 2. Síntesis de BODIPY a través de la acilación del pirrol.....	31
Esquema 3. Condensación de Knoevenagel en las posiciones 3 y 5 del BODIPY.....	32
Esquema 4. Bromación de 1,4-pirenbutanol.....	51
Esquema 5. Síntesis de aldehído generación cero Py1G0CHO (2).....	53
Esquema 6. Síntesis del intermediario para el dendrón de primera generación Py2G1OH (3)	54
Esquema 7. Síntesis del intermediario para el dendrón de primera generación Py2G1Br (4).....	56
Esquema 8. Síntesis de Py2G1CHO (5)	57
Esquema 9. Síntesis de BODIPY-Metoxilo (6).....	59
Esquema 10. Síntesis de BODIPY-Metoxilo-2M (7).....	61
Esquema 11. Síntesis de BODIPY-Metoxilo-2G0 (9).....	64
Esquema 12. Síntesis de BODIPY-Metoxilo-2G1	68
Esquema 13. Síntesis de BODIPY-Pireno (11)	69
Esquema 14. Síntesis de BODIPY-Pireno-2G0.....	70

Lista de tablas

Tabla 1. Coeficientes de extinción molar (ϵ), para la serie de compuestos derivados de BODIPY con sus correspondientes bandas de absorción	76
Tabla 2. Coeficientes de extinción molar (ϵ), para una serie de compuestos derivados de BODIPY sustituidos en la posición meso con sus correspondientes bandas de absorción ⁽²⁶⁾	76
Tabla 3. Rendimientos cuánticos de los compuestos 8 y10	78
Tabla 4. Rendimientos cuánticos derivados de BODIPYs ⁽²⁶⁾	80

1.0 Introducción

En la actualidad una de las principales líneas de investigación científica es aquella que involucra el uso de energías renovables. Esto se debe a que el rápido crecimiento económico está agotando el suministro tradicional de combustibles fósiles en todo el mundo, por lo que es necesario buscar fuentes de energía alternativas que a su vez sean renovables y limpias. La energía solar se ha considerado como la opción más viable para el suministro de energía en el futuro. Sin embargo, la energía solar sigue siendo una minoría en el consumo total de energía. Esto debido a la falta de métodos efectivos de conversión, por lo que se ha estimulado la búsqueda de nuevos enfoques para el desarrollo de mejores celdas fotovoltaicas.

La más grande inspiración para resolver este problema se encuentra en la naturaleza, que ha creado maquinas cuya función es la conversión de energía solar, por fotosíntesis utilizando sistemas bioquímicos de alta complejidad, donde la clorofila juega un papel central. Esto inspiró a la síntesis de dendrímeros, los cuales son macromoléculas regulares y uniformemente ramificadas que nacen de un solo núcleo.

La estructura específica de los dendrímeros los hace imitar los sistemas naturales de captación de luz, donde los cromóforos de la antena (donadores) rodean el centro de recolección (aceptor), donde se concentra la energía en un solo punto.

Los dos factores que se deben considerar para poder diseñar una molécula que pueda ser utilizada con este fin son: la distancia donador-aceptor y las propiedades ópticas de los donadores y aceptores, las cuales tienen un papel muy importante para poder obtener una transferencia de energía eficiente.

La molécula de BODIPY ha llamado la atención en el campo de la transferencia de energía. Esto debido a sus buenas propiedades fotoquímicas, ya que presenta una fuerte absorción en el rango del UV-vis, altos rendimientos cuánticos y buena fotoestabilidad. Sin embargo, la característica principal que hace que los BODIPYs sean aplicables en este campo, es que sus propiedades de absorción y emisión se pueden modular mediante la funcionalización de su estructura.

El grupo de investigación del Dr. Ernesto Rivera se ha enfocado en el estudio de sistemas que muestran una alta eficiencia de transferencia de energía. Para ello, se ha utilizado la molécula de pireno como un buen grupo donador, el cual ha mostrado tener muy buenos resultados para este fin.

La finalidad de este proyecto es la modificación de una molécula dendrítica a base de BODIPY-pireno, a partir de reacciones de condensación tipo Knoevenagel. Esto para estudiar los efectos generados por la cantidad de grupos donadores insertados y la eficiencia en la transferencia de energía.

2.0 Antecedentes

2.1 Dendrimeros

Los dendrimeros (del griego dendros = árbol, ya que presenta cierta similitud con el crecimiento de las ramas de un árbol) fueron descubiertos en 1978 por Tomalia y Vögtle,⁽¹⁾ quienes reportaron la síntesis de sistemas ramificados, a los cuales atribuyeron el nombre de “moléculas cascada”. Estas son macromoléculas bien definidas, mono-dispersas, altamente ramificadas, construidas a partir de un núcleo con respecto al cual crecen capas ramificadas, covalentemente unidas de forma radial, llamadas generaciones. ⁽²⁾

La estructura de los dendrimeros, como se muestra en la Figura 1 está formada por tres partes principales:

- 1) Núcleo: es el centro de la estructura, sus características pueden influir en las propiedades del dendrímoro
- 2) Monómeros de ramificación: son las unidades repetitivas de la molécula, las cuales están directamente enlazadas con él núcleo, (cada capa existente entre el núcleo y la periferia determina lo que se conoce como generaciones de la estructura dendrítica). Esta parte de la molécula es responsable de la estructura y del tipo de arquitectura que define la morfología que adopta la molécula.
- 3) Grupos terminales o periféricos: representa la parte superficial de la molécula, las propiedades de los dendrimeros están relacionadas con la naturaleza de estos grupos.



Figura 1. Estructura de un dendrímoro

Los dendrímeros pertenecen a la familia de los polímeros debido a que tienen una estructura que se va repitiendo. Sin embargo, debido a su estructura particular los dendrímeros nunca se sintetizan mediante reacciones de polimerización en cadena o policondensaciones. En este caso, se deben seguir estrategias de síntesis más elaboradas. En general, las rutas sintéticas de los dendrímeros se pueden resumir principalmente en dos métodos: síntesis divergente y convergente.

2.1.1 Síntesis Divergente

El nombre de esta metodología se debe a que el crecimiento del dendrímero es desde el núcleo y diverge en el espacio conforme se agregan monómeros de ramificación. La síntesis divergente comprende la alternación de dos reacciones, la primera es la activación de los grupos funcionales de la superficie y la segunda es el acoplamiento de monómeros de ramificación. En consecuencia, se necesitan de dos reacciones para pasar de una generación a la siguiente, como se muestra en la Figura 2.

Este tipo de ruta es muy eficaz, pero conforme se obtienen generaciones más grandes se pierde el control de la estructura. Esto es debido a que al aumentar la generación del dendrímero, aumenta el número de sitios activos y con ello la probabilidad de que existan sitios sin reaccionar. Además, una de sus desventajas es que involucra grandes cantidades de reactivos y la formación de subproductos al crecer la generación. ⁽³⁾

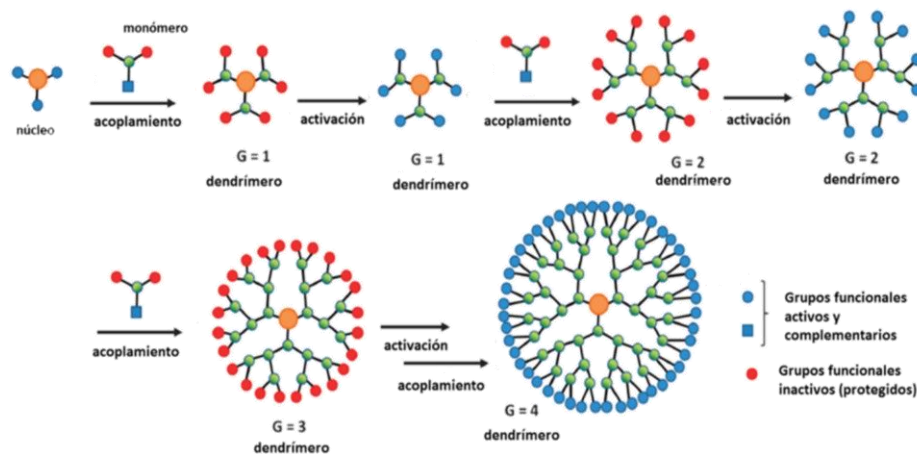


Figura 2. Ruta general de una síntesis de tipo divergente.

2.1.2 Síntesis convergente

Fue en 1990 cuando el grupo de Fréchet⁽⁴⁾ introdujo una nueva estrategia de síntesis de dendrímeros, la cual permite tener un mayor control en la arquitectura, conocida como síntesis convergente. Ésta se inicia desde el exterior del dendrímero hacia el núcleo, por lo cual en esta metodología se sintetizan primero los dendrones que posteriormente serán acoplados al núcleo.

La síntesis convergente involucra una serie de reacciones, la primera implica la adición de los grupos terminales a un monómero de ramificación, para posteriormente activar el dendrón. Estos pasos se repiten hasta la obtención del dendrón de generación deseada. Finalmente, una reacción de acoplamiento de los dendrones al núcleo del dendrímero, termina la síntesis como se muestra en la Figura 3.

Esta ruta permite un mayor control estructural en comparación con la síntesis divergente. Esto debido al menor número de reacciones de acoplamiento, la colocación precisa de grupos funcionales a través de la estructura dendrítica, y la posible preparación de dendrímeros asimétricos bien definidos. Sin embargo, no se puede llegar a generaciones muy altas debido al impedimento estérico.

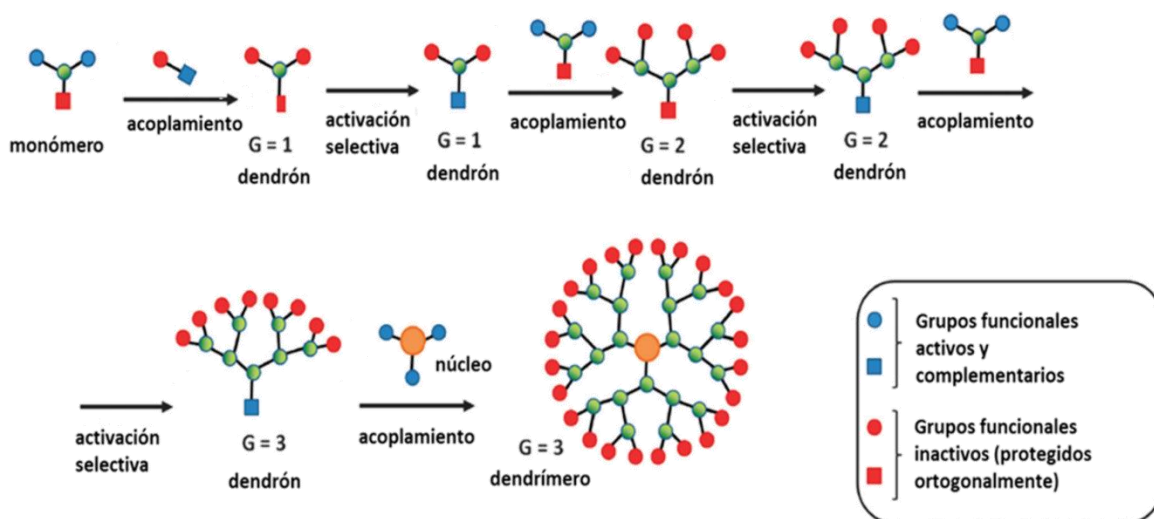


Figura 3. Ruta general de una síntesis de tipo convergente.

Los dendrímeros, debido a la versatilidad de su estructura, tienen una gran variedad de aplicaciones, entre ellas se encuentran: La liberación controlada de fármacos (en la que la estructura del dendrímero permite un transporte modulable y específico del fármaco ^(5,6)), en catálisis (heterogénea y homogénea ^(7,8)), sensores químicos, ⁽⁹⁾ dendrímeros luminiscentes, ⁽¹⁰⁾ dendrímeros captadores de luz, entre otros. Para fines de este proyecto, éste último es de suma importancia.

2.1.3 Sistemas dendríticos captadores de luz

El estudio de las propiedades fotofísicas de los dendrímeros es particularmente interesante, ya que se ha observado que las macromoléculas dendríticas pueden exhibir propiedades similares a los sistemas fotosintéticos naturales, los cuales recolectan la luz solar utilizando una amplia gama de cromóforos captadores de luz, que canalizan la energía absorbida a un solo cromóforo. Este fenómeno recibe el nombre de “efecto antena.”⁽¹¹⁾ Los grupos fotoactivos pueden estar situados en los dendrímeros en tres ubicaciones diferentes (periferia, ramas o núcleo) y debido a esto, puede darse la formación de excímeros o exciplejos, que también pueden afectar a las propiedades fotofísicas del dendrímero.

Los excímeros se obtienen cuando un estado excitado de una molécula interactúa con el estado fundamental de otra molécula del mismo tipo. Por otro lado, los exciplejos se obtienen cuando un estado excitado de una molécula donadora de electrones, interactúa con una molécula receptora de electrones en el estado fundamental, esto se ejemplifica en la Figura 4.⁽¹²⁾

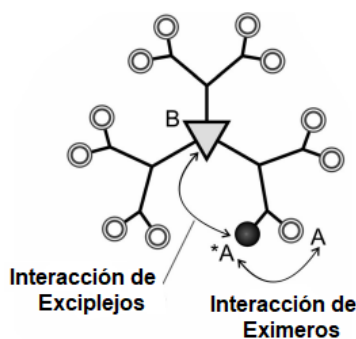


Figura 4. Formación de excímeros y exciplejos en una molécula dendrítica

En los sistemas dendríticos se pueden presentar procesos de transferencia de energía. Este fenómeno se puede explicar a través de dos mecanismos: uno es la transferencia de energía directa, desde los distintos elementos funcionales al núcleo (mecanismo de Förster) y el otro es la transferencia sucesiva a través del esqueleto dendrimérico (mecanismo de Dexter). Estos mecanismos se describirán con mayor detalle en el siguiente apartado.

Una parte importante que afecta a este tipo de compuestos es el aumento del número de cromóforos (aumentan considerablemente con cada generación sucesiva), ya que a medida que aumenta la generación, prevalecen dos factores que compiten entre sí. Si cada punto de ramificación o grupo final actúa como un cromóforo, entonces el aumento de la generación permite la recolección de mayor cantidad de luz. Sin embargo, cuando aumenta la distancia, la eficiencia de la transferencia de energía disminuye, debido principalmente a impedimentos estéricos o distancia con el núcleo. Por lo tanto, es necesario alcanzar un equilibrio entre la capacidad de captación de luz de la superficie dendrítica y la eficiencia de transferencia de energía al núcleo.

2.2 Fotoluminiscencia

Algunas moléculas pueden absorber un fotón de luz y existir durante períodos cortos de tiempo en un estado de energía electrónica superior, antes de regresar al estado fundamental a través de varias posibles vías de desactivación.⁽¹³⁾ Si las condiciones moleculares y ambientales favorecen una vía que involucra la emisión de luz, el proceso general se denomina fotoluminiscencia, que a su vez se divide en fluorescencia y fosforescencia, en función de la naturaleza del estado excitado.

El modelo gráfico más sencillo para explicar el fenómeno de la fluorescencia es el diagrama de Jablonski (Figura 5). Cuando una molécula en el estado electrónico fundamental (S_0) absorbe un fotón de energía adecuada, un electrón es promovido a uno de los niveles vibracionales de los estados electrónicos excitados S_1 o S_2 . Así, esta absorción energética puede desactivarse por conversión interna (es

decir, pasar al estado S_1 regresando al estado fundamental con emisión de fluorescencia), cruce entre sistemas (pasa al estado T_1 seguido por emisión de fosforescencia).⁽¹⁴⁾

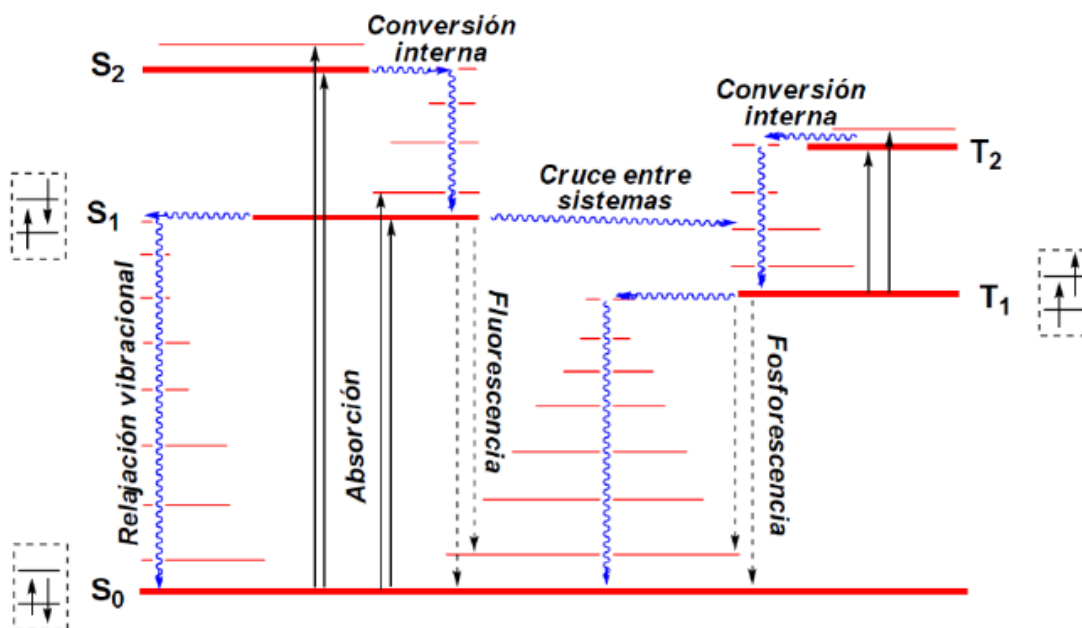


Figura 5. Diagrama de Jablonski con las diferentes rutas de desactivación.

En el caso de la fluorescencia, una vez que se absorbe un fotón de energía adecuada, un electrón es promovido a uno de los niveles vibracionales de los estados electrónicos excitados S_1 o S_2 . Posteriormente ocurrirá una relajación del electrón hasta el nivel vibracional excitado más bajo de S_1 , proceso en el cual hay una pérdida de energía en la molécula. Finalmente, el electrón decae desde S_1 hasta cualquier nivel vibracional de S_0 emitiendo un fotón.

Esta emisión de fluorescencia siempre ocurre a mayores longitudes de onda (y por lo tanto menor energía), que el proceso de absorción debido a los mecanismos de pérdida de energía vibracional en los niveles excitados. Esto se muestra claramente cuando observamos las bandas de absorción y emisión de una molécula, donde se observa un desplazamiento. A este fenómeno se le conoce como desplazamiento de Stokes (Figura 6).

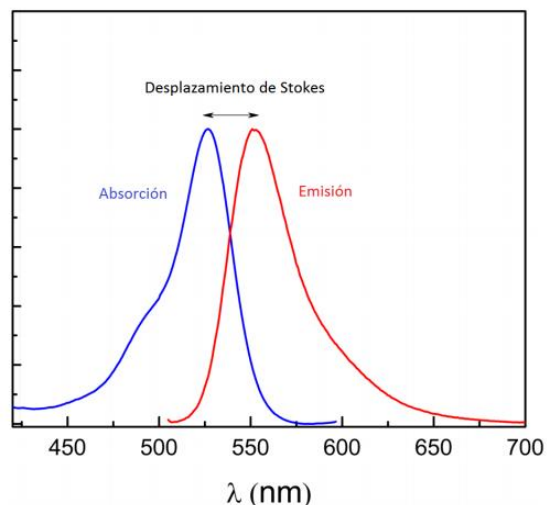


Figura 6. Desplazamiento de Stokes.

La fluorescencia surge generalmente, de una transición desde el nivel vibracional más bajo del primer estado electrónico excitado, a uno de los niveles vibracionales del estado electrónico fundamental. Para la mayoría de los compuestos fluorescentes, la radiación se produce por una transición $n-\pi^*$ o $\pi-\pi^*$, dependiendo de cuál de ellas sea la menos energética (Figura 7).

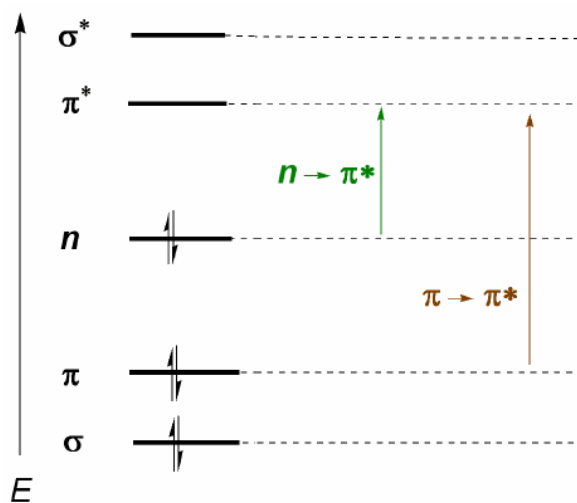


Figura 7. Niveles y transiciones electrónicas

Como se mencionó anteriormente, generalmente tras la excitación a niveles electrónicos y vibracionales más altos, el exceso de energía se disipa rápidamente, dejando la molécula en su nivel más bajo (S_1), esto se conoce como

la regla de Kasha,⁽¹⁵⁾ esta relajación ocurre en aproximadamente a 10^{-12} s, la cual es más rápida que el proceso de relajación por luminiscencia (Fluorescencia 10^{-9} s y Fosforescencia entre 10^{-6} y 10^{-3} s). Debido a esto, los espectros de emisión suelen ser independientes de la longitud de onda de excitación, independientemente de la energía suministrada éstos regresan al estado S_1 .

2.2.1 Rendimiento cuántico

La eficiencia del proceso de fluorescencia se puede medir mediante el rendimiento cuántico (ϕ_F), el cual se puede definir como el número de fotones emitidos en relación con el número de fotones absorbidos; mientras más cerca esté de la unidad, mayor será su rendimiento.⁽¹⁶⁾

$$\phi_F = \frac{\text{No. fotones emitidos}}{\text{No. fotones absorbidos}} \quad (1)$$

Por lo tanto, es comprensible que el rendimiento cuántico esté directamente relacionado con las constantes de velocidad de desactivación radiativa (k_r) y no radiativa (k_{nr}) por la relación:

$$\phi_F = \frac{K_r}{(K_r + K_{rn})} \quad (2)$$

En consecuencia, el rendimiento cuántico se aleja de la unidad si los procesos de decaimiento no radiativos son relativamente rápidos ($k_{nr} > k_r$). De igual manera, debido al proceso de desplazamiento de Stokes esta jamás llega a ser 1.

La medición del rendimiento cuántico absoluto es complicada y requiere equipo especial. Es necesario saber con precisión la cantidad de luz recibida por la muestra. Las mediciones se realizan normalmente en esferas de integración que no suelen ser tan accesibles, por lo cual la mayor parte del tiempo se determina los rendimientos cuánticos relativos.

Para esto, se utiliza un estándar (una molécula con rendimiento cuántico bien definido) y se relaciona con una muestra desconocida bajo las mismas condiciones, siguiendo la ecuación 3.

$$\Phi_F(x) = \left(\frac{A_S}{A_x}\right) \left(\frac{F_x}{F_S}\right) \left(\frac{n_x}{n_S}\right)^2 \Phi_F(s) \quad (3)$$

Dónde:

s = estándar y x= muestra a estudiar

A = Absorbancia en la onda de longitud de excitación.

F = Área bajo la curva de emisión.

N = índice de refracción del disolvente utilizado

Φ_F = Rendimiento cuántico

2.2.2 Transferencia de energía

El fenómeno de transferencia de energía por resonancia FRET (acrónimo en inglés de Fluorescence Resonance Energy Transfer), ocurre cuando una especie excitada (D^*) transfiere su energía a una especie aceptora (A), la cual se encuentra en el estado basal. El resultado de este proceso es el apagamiento de la emisión de la especie donadora D, remplazada por la emisión de la especie A.

Este proceso se favorece cuando el espectro de emisión de la molécula donadora se superpone con el espectro de absorción de la molécula aceptora, como se muestra en la Figura 8. La transferencia de energía puede proceder mediante dos mecanismos: Dexter y Förster. ^(17, 18)

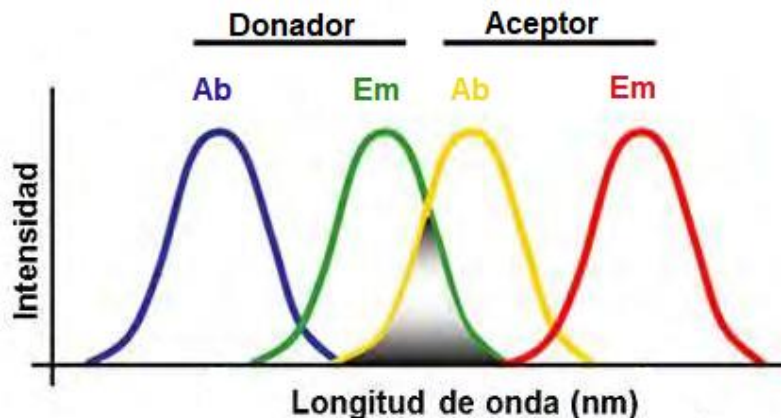


Figura 8. Espectros de absorción/emisión de un par de cromóforos donador-aceptor y su superposición espectral

En el mecanismo de **Dexter** debe existir una interacción electrónica fuerte entre la molécula donadora y la molécula aceptora. Es por esto que también se le conoce como interacción a través del enlace y tiene una dependencia muy fuerte con la distancia, por lo que generalmente sucede cuando las moléculas se encuentran a una distancia no mayor de 10 Å, y están conectados vía una cadena pi-conjugada. Este fenómeno consiste en un intercambio de electrones no radiativo, en el cual la velocidad de transferencia de energía decae rápidamente cuando se incrementa la distancia entre el donador y el aceptor.

En el mecanismo de **Förster**, también conocido como mecanismo a través del dipolo, la energía liberada por un donador en su estado excitado podría excitar simultáneamente al aceptor en su estado fundamental, a través de interacciones coulombicas. Según esta teoría, la velocidad de transferencia de energía depende de $1/R^6$ siendo R la distancia entre los centros de momento dipolar de ambas moléculas.

Se sigue este mecanismo cuando los dos cromóforos donador-aceptor están separados por una cadena flexible y la distancia entre los dos está comprendida en el rango entre 10-100 Å.

Un ejemplo de estos tipos de mecanismos se muestra en la Figura 9, en el cual están involucrados diferente tipo de estructuras y moléculas.

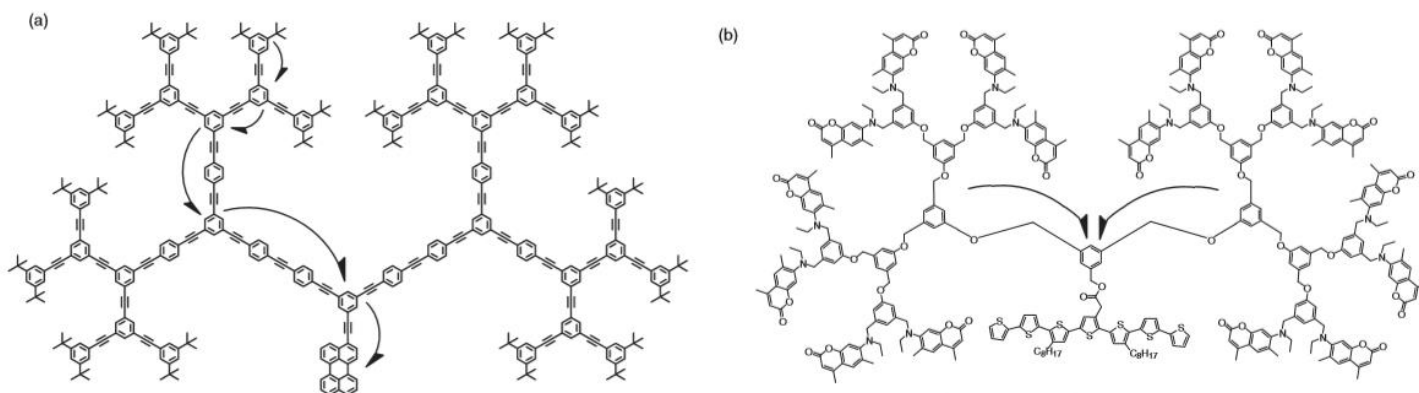


Figura 9. (a). Dendrímeros de fenilacetileno conjugados con un núcleo de perileno (Mecanismo de Dexter) (b). Dendrímero de benciléter que contiene cumarina ubicada en la periferia y un cromóforo a base de tiofeno en el núcleo (Mecanismo de Förster) ⁽¹⁹⁾

Para mejorar el fenómeno de transferencia de energía, los grupos donadores deben tener buenas habilidades para absorber y emitir fotones (un alto coeficiente de extinción y un alto rendimiento cuántico), debe de haber una gran superposición del espectro de emisión del donador y el espectro de absorción del aceptor. Esto para favorecer que el donador pueda transferir energía al aceptor. Y por último las orientaciones del aceptor y donador juegan un papel fundamental, por lo que está afectado por la estructura total de la molécula y por el medio en que se encuentre.

La eficiencia de transferencia de energía (E_{FRET}) es la fracción de energía que se transfiere del donador al aceptor, la cual está dada por:

$$E_{FRET} = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6} \quad (4)$$

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

Una manera más sencilla de poder obtener la E_{RET} es por medio de la siguiente relación ⁽²⁰⁾

$$E_{FRET} = 1 - \frac{I_{(D+A)}}{I_{(D)}} \quad (5)$$

Donde $I_{(D+A)}$ es la integral de la intensidad de fluorescencia del sistema donador-aceptor e $I_{(D)}$ es la integral de la intensidad de fluorescencia del donador en ausencia del aceptor.

2.3 Pireno

El pireno es una molécula que muestra excelentes propiedades ópticas y que puede ser utilizado como un buen donador para transferencia de energía, ya que presenta un tiempo de vida largo en el estado excitado y alto rendimiento cuántico. Además, su amplio estudio ha permitido el análisis a detalle de sus distintas bandas tanto de emisión como de absorción.

Estas propiedades permiten que sea muy utilizado para el diseño de sensores, en la construcción de diodos electroluminiscentes, entre otras aplicaciones. ⁽²¹⁾

El pireno tiene tres bandas de absorción en el rango del UV-vis alrededor de 249 nm, 275 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 10). La banda correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ (335 nm) presenta altos valores del coeficiente de extinción molar (ϵ_{py}), usualmente alrededor de 45,000 ($\pm 10,000$) $M^{-1}cm^{-1}$ ⁽²²⁾ y es la más usada para poder estudiar las propiedades fotofísicas del pireno.

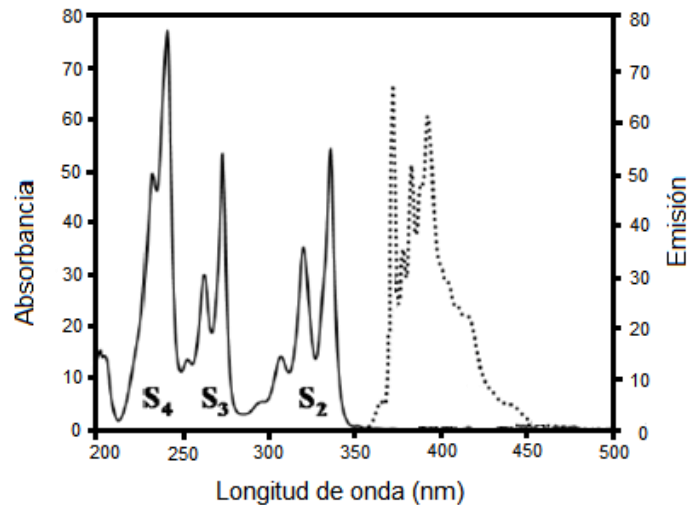


Figura 10. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del pireno

Una de las propiedades que confieren numerosas aplicaciones al pireno es su habilidad para formar excímeros.

Como se había mencionado con anterioridad los excímeros se obtienen cuando una molécula en estado excitado interactúa con otra molécula del mismo tipo que se encuentra en el estado fundamental. Para la formación de dicha especie, se requiere que una molécula de pireno en el estado basal interacte, con una molécula de pireno en el estado excitado. Para que este proceso se lleve a cabo las dos moléculas deben estar lo suficientemente separadas cuando se absorbe la luz. De modo que la excitación se localice en una de ellas. Además, que la formación de excímeros depende de una interacción entre dos moléculas, por lo cual se favorece con una alta concentración de monómero. Es decir, entre mayor sea la concentración de pireno existe una mayor interacción de excímero.

En función de la naturaleza de su formación, los excímeros se pueden clasificar en dos tipos diferentes: excímeros dinámicos y excímeros estáticos. ⁽²³⁾

El primero se forma debido a la colisión entre las dos moléculas, una en el estado excitado con otra en el estado basal (las moléculas se pueden acercar por difusión) y después de la emisión éstas se pueden separar. Por otro lado, se obtiene un excímero estático tras la excitación de un dímero del estado basal que ya se encontraba pre-asociadas formado por interacciones moleculares débiles.

Una manera de poder observar la presencia de un excímero es por su espectro de emisión. Esto debido a la aparición de una banda alrededor de 480 nm, cuya intensidad aumenta drásticamente, en comparación con las bandas convencionales de pireno, al aumentar la concentración, como se muestra en la Figura 11.

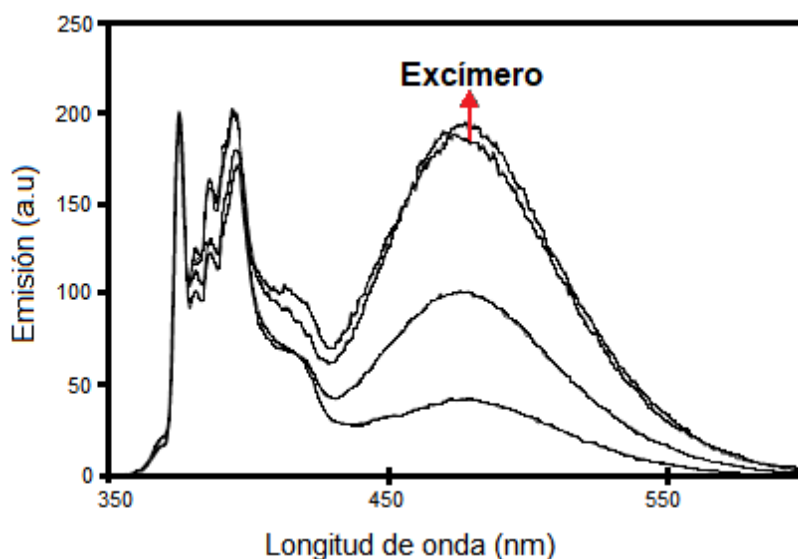


Figura 11. Aumento de la emisión del excímero conforme aumenta la concentración de pireno.

La clasificación de un excímero también se puede realizar en función de la naturaleza de la interacción entre sus unidades monoméricas. Es decir, un excímero intermolecular o un excímero intramolecular.⁽²⁴⁾ Entre los excímeros intramoleculares, se encuentran los que están favorecidos por una estructura dendrítica. Estos tienen ciertas ventajas, ya que es posible controlar el número y la distancia entre moléculas fotoactivas.

Gracias a sus características espectroscópicas, el pireno representa un buen candidato para aplicaciones de tipo FRET. En el grupo de investigación del Dr. Ernesto Rivera se han sintetizado una serie de moléculas que contienen unidades de pireno. Esto con la finalidad de estudiar el fenómeno de transferencia de energía; utilizando este cromóforo como grupo donador, observando muy buenos resultados. ^(25, 26, 27)

2.4 BODIPY

Los 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno, abreviados como BODIPY, representan una familia de fluoróforos extremadamente versátiles. Esto debido a su alto coeficiente de extinción, altos rendimientos cuánticos de fluorescencia y tiempos de vida media, en el estado excitado relativamente largos. Además de su buena solubilidad y estabilidad en diversos disolventes.⁽²⁸⁾ Adicionalmente, cabe resaltar, que el núcleo de BODIPY puede modificarse para modular sus propiedades de absorción y emisión, lo que ha llamado la atención de muchos investigadores.

2.4.1 Estructura molecular

La estructura básica de los BODIPYs consiste en dos anillos de pirrol unidos por un grupo metino y un grupo BF₂. Este tipo de estructura es comúnmente descrita como boradiazaindaceno por su analogía con el anillo tricíclico indaceno. La numeración IUPAC para los BODIPYs es diferente de los dipirrometenos de los que proviene, lo que puede generar confusión. Sin embargo, los términos α , β y meso, son usados de la misma manera para todos (Figura 12).⁽²⁹⁾

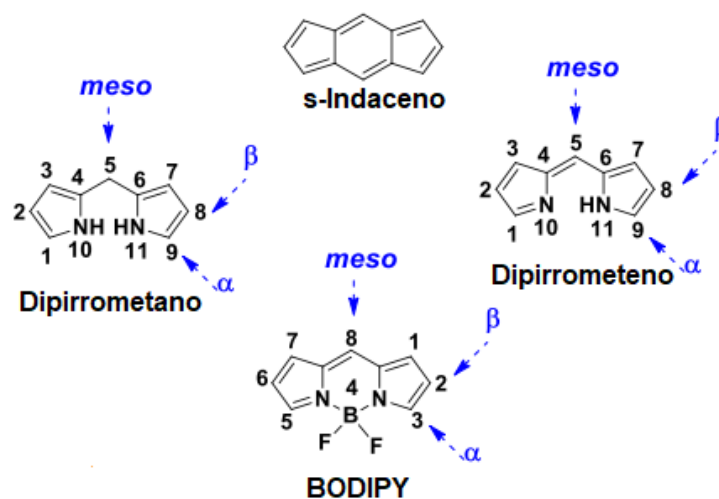


Figura 12. Nomenclatura utilizada para las estructuras de dipirrometano, dipirrometeno y BODIPY

2.4.2 Propiedades

Entre sus propiedades fotofísicas cabe destacar sus altos coeficientes de absorción y rendimientos cuánticos. Además, presentan buena estabilidad química, buena solubilidad y propiedades electroquímicas, que les permiten ser oxidados o reducidos.⁽³⁰⁾

Las propiedades de emisión y absorción del BODIPY no sustituido ya han sido estudiadas con anterioridad, por lo cual se sabe que tiene una fuerte banda de absorción, cuyo máximo se encuentra a 495 nm aproximadamente. Dicha banda es debida a la transición S_0-S_1 . Así mismo, el espectro de fluorescencia presenta un máximo de emisión a 510 nm, debido a la transición S_1-S_0 como se muestra en la figura 13, mientras el rendimiento cuántico se encuentra alrededor del 97%.⁽³¹⁾

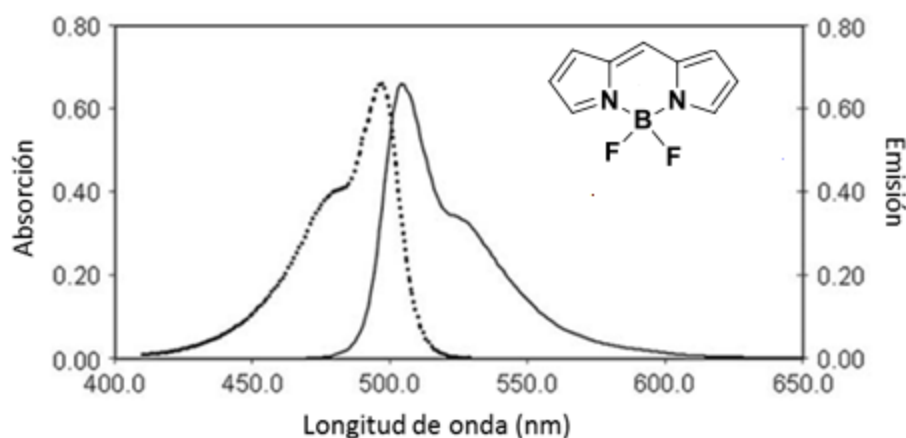
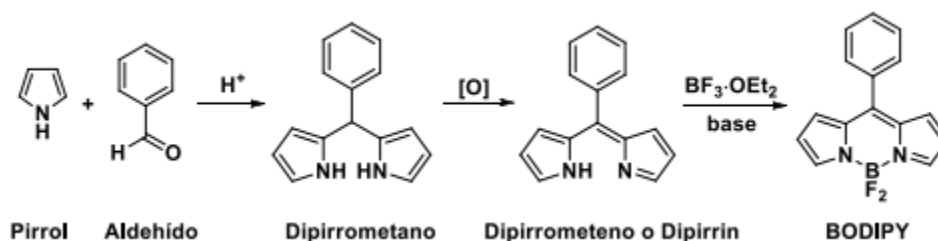


Figura 13. Espectro de absorción (línea punteada) y espectro de emisión (línea sólida) del BODIPY no sustituido.

La absorción y emisión de los BODIPYs son el resultado de la extensa deslocalización electrónica alrededor del fragmento central. La conjugación de los electrones π corre a lo largo del esqueleto y puede ser extendida por la introducción de grupos apropiados dentro de la periferia, o por la unión de unidades conjugadas a uno o ambos fragmentos de pirrol.⁽³²⁾

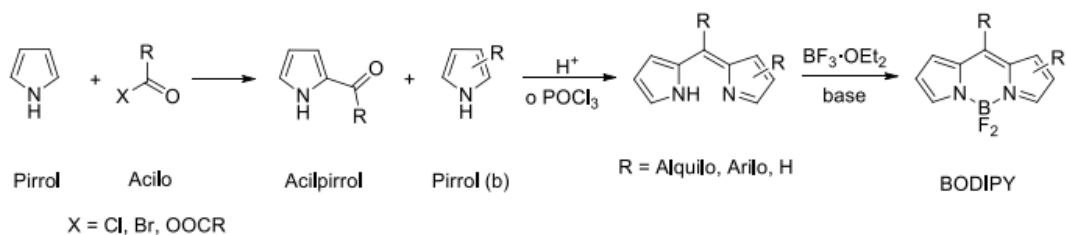
2.4.3 Síntesis

Los enfoques de síntesis del BODIPY están basados en gran parte en la química conocida, a partir de estudios de porfirinas. La condensación de aldehídos con pirrol, catalizada por ácido, proporciona **dipirrometanos**. Esta reacción fue originalmente desarrollada para la síntesis de ciertos tipos de porfirinas. El segundo paso es la oxidación del dipirrometano para producir **dipirrometeno**, también conocido como dipirrin. Esta oxidación puede llevarse a cabo con DDQ (2,3-dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona) o p-cloranil (2,3,5,6-tetracloro-p-benzoquinona). Una vez obtenido el dipirrin, se somete a condiciones básicas (Et_3N) y $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ para la coordinación con el boro para finalmente obtener la molécula de BODIPY, esta ruta está ilustrada en el esquema 1.⁽³³⁾



Esquema 1. Condensación de pirrol con benzaldehído, produciéndose el dipirrometano, su posterior oxidación y por último la formación del BODIPY.

Una alternativa para la síntesis del BODIPY es la condensación de pirrol con un equivalente acilo que puede ser un cloruro de ácido, un anhídrido ácido o un ortoéster. Una ventaja de este método radica en la síntesis de dipirrometenos asimétricos, porque al aislar el acilpirrol puede combinarse con un segundo pirrol en una condensación ácida, para posteriormente aplicando un exceso de base y $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, para la formación de un BODIPY asimétrico, como se muestra en el esquema 2.



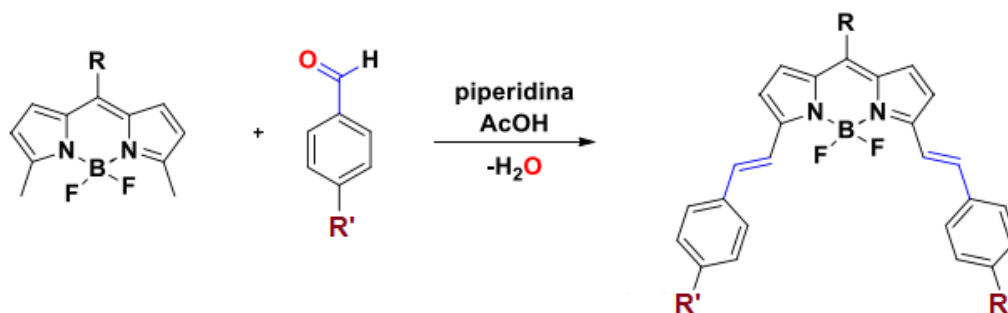
Esquema 2. Síntesis de BODIPY a través de la acilación del pirrol.

La ramificación de la posición 8 o meso, es una de las opciones más recurrentes para la construcción o extensión de la conjugación del BODIPY. Esto debido a que la síntesis es directa, la cual parte de aldehídos aromáticos o equivalentes acilo, utilizando las rutas ya mencionadas. ⁽³⁴⁾

2.4.4 Reactividad

La molécula de BODIPY puede sufrir una gran variedad de reacciones; por ejemplo: ataques electrofílicos ⁽³⁵⁾ adición nucleofílica, ⁽³⁶⁾ sustitución nucleofílica sobre BODIPYs ya halogenados ⁽³⁷⁾ o condensaciones a través de la desprotonación de grupos metilos en las posiciones 3 y 5 ⁽³⁸⁾ entre otras.

Esta última es de sumo interés. Dado que los protones del metilo en las posiciones 3 y 5 del BODIPY son relativamente ácidos, lo cual crea una oportunidad para extender el esqueleto conjugado de dicha molécula. Esto con el fin de desplazar las longitudes de onda de excitación y emisión hacia el rojo (desplazamiento batocrómico). Para este propósito, el enfoque sintético más comúnmente usado implica la condensación de BODIPY con un aril aldehído, utilizando una reacción de tipo Knoevenagel para formar un doble enlace, esta reacción está ilustrada en el esquema 3.



Esquema 3. Condensación de Knoevenagel en las posiciones 3 y 5 del BODIPY.

Un ejemplo de este tipo de compuestos es el descrito por el grupo de J. Tao, ⁽³⁹⁾ quienes estudiaron el efecto del número de sustituyentes de estirilo en las posiciones 1, 3, 5, 7 de una molécula de BODIPY. Esto mediante la condensación de Knoevenagel para poder estudiar sus propiedades fotofísicas.

En los resultados cabe resaltar que el compuesto **1** muestra la absorción clásica de BODIPY con la transición S_0-S_1 en 502 nm, con un alto coeficiente de extinción ($\epsilon = 8.82 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Los compuestos **2–5** exhiben bandas de absorción intensa (transición $S_0 \rightarrow S_1$ ($\pi - \pi^*$)) con un máximo en 570 nm, 643 nm, 663 nm y 688 nm respectivamente. Además, presentan bandas tipo “hombro” más débiles, aproximadamente en 530 nm, 592 nm, 607 nm y 627 nm resultante de la transición vibratoria 0-1. Finalmente, una banda de absorción amplia débil, asignada a las transiciones de S_0-S_n ($n \geq 2$) del resto del BODIPY.

Es particularmente notorio que el pico de absorción muestra un desplazamiento batocrómico (hacia el rojo) con el aumento de números de sustituyentes, debido al aumento de la conjugación del sistema. El cambio más grande se nota con la introducción de uno y dos grupos (Figura 14).

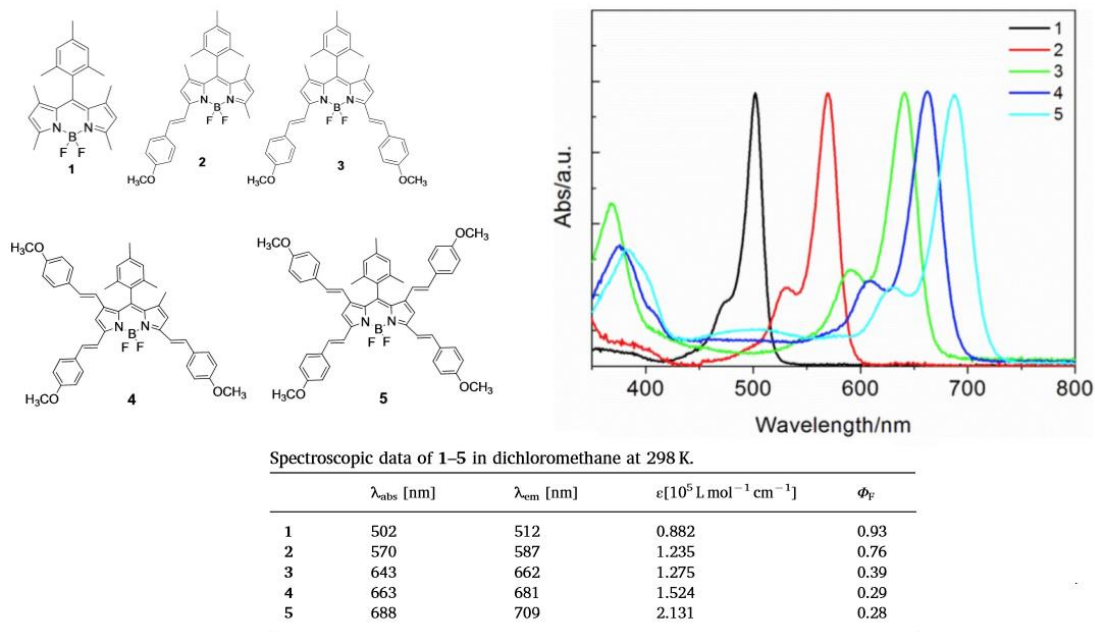
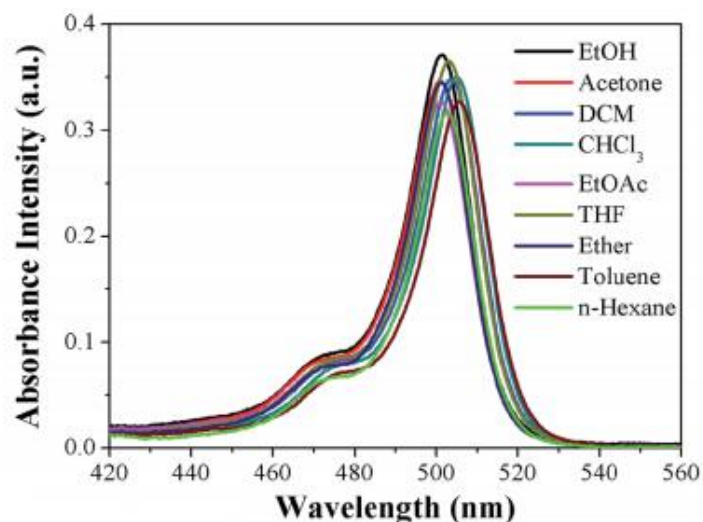
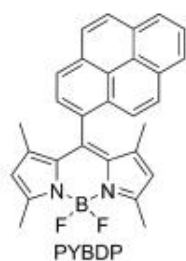


Figura 14. Resultados publicados en el artículo “Tuning the photo-physical properties of BODIPY dyes: Effects of 1, 3, 5, 7 substitutions on their optical and electro chemical behaviours”

Por el contrario, el rendimiento cuántico sufre una disminución significativa a medida que incrementa el número de grupos estirilo, en comparación con el compuesto **1** no sustituido, lo que se atribuye a la transferencia de carga intramolecular y la conversión interna de las moléculas más conjugadas.

Con este ejemplo se puede observar que el núcleo de BODIPY puede modificarse para modular sus propiedades de absorción y emisión. Tomando en cuenta esta característica, se ha reportado en la literatura diversas antenas moleculares para recolección de energía o “light harvesting”. Esto a base de derivados conjugados del BODIPY con grupos donadores tales como antraceno ⁽⁴⁰⁾, porfirinas, perilendiimidias y otros compuestos análogos.^(41, 42)

En el caso de estructuras con la combinación BODIPY-pireno se han estudiado moléculas pequeñas. Tal es el caso del grupo de Yang, quienes reportaron la síntesis de un BODIPY con un grupo pireno en la posición meso, el cual mostró una emisión intensa a 531 nm con un alto rendimiento cuántico (Figura 15).⁽⁴³⁾



Photophysical properties of PYBDP in different solvents

Solvent	λ_{abs} [nm]	ϵ_{max}	λ_{em} [nm]	Φ_F
Hexane	502.4	3.17	514.2	0.82
Toluene	505.4	3.27	517.4	0.78
Ether	501.2	3.45	512.4	0.91
THF	503.2	3.65	515	0.86
EtOAc	501.2	3.26	513	0.82
CHCl_3	505.2	3.50	517.2	0.84
CH_2Cl_2	503.6	3.48	515.6	0.77
Acetone	501.2	3.46	512.6	0.56
EtOH	501.4	3.71	513	0.59

Figura 15. Resultados publicados en el artículo Pyrene-based BODIPY: synthesis, photophysics and lasing properties under UV-pumping radiation.

Por otro lado, Ziessel y colaboradores reportaron la síntesis de una serie de BODIPYs conjugados con la incorporación de grupos pireno en las posiciones 3 y 5 del BODIPY, en unos casos obtenidos vía una reacción de condensación de Knoevenagel, y en otros con la introducción de unidades de 1-etilpireno vía una reacción de Sonogashira. ⁽⁴⁴⁾ En particular, un compuesto reportado por Ziessel que contiene dos unidades de pireno consecutivas conectadas a un BODIPY en posición meso, mostró una FRET mayor al 90%, estas estructuras se ilustran en la Figura 16. ⁽⁴⁵⁾

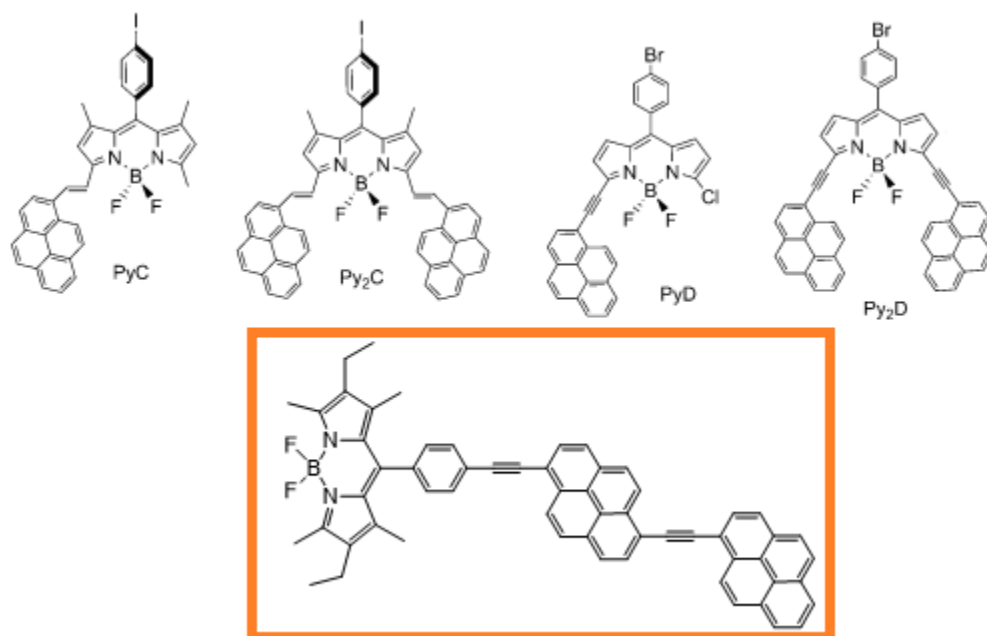


Figura 16. BODIPYs conjugados con grupos pireno reportados por Ziesel.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado el presente proyecto propone la síntesis de antenas moleculares dendríticas que contienen dendrones tipo Fréchet con grupos pireno (donador) y un grupo BODIPY (aceptor). Esto para estudiar sus propiedades fotofísicas y su transferencia de energía por el mecanismo tipo Förster.

3.0 Hipótesis

La síntesis de nuevos compuestos con grupos donador-aceptor a base de pireno-BODIPY podrán presentar una transferencia de energía eficiente, dado que el traslape del espectro de emisión del pireno con el espectro de absorción del BODIPY es significativo.

Además, al estar unidos mediante cadenas flexibles se estima que la transferencia de energía del pireno hacia el BODIPY tendrá lugar mediante mecanismo de Förster.

Por lo cual dichos compuestos presentarán propiedades prometedoras diferentes a su compuesto análogo sin sustituyentes.

4.0 Objetivos

4.2 Objetivos Generales

Sintetizar y caracterizar una serie de nuevos compuestos con grupos donador-aceptor pireno-BODIPY para estudiar sus propiedades ópticas y de transferencia de energía (FRET).

4.3 Objetivos Específicos

- Sintetizar una serie de derivados dendríticos con arquitectura donador-aceptor a base de pireno-BODIPY
- Caracterizar los compuestos finales y los intermediarios obtenidos, por ^1H -NMR, ^{13}C -NMR y espectroscopia de masas MALDI-TOF.
- Estudiar las propiedades de emisión y absorción de los compuestos finales a base de BODIPY.
- Calcular el coeficiente de extinción molar, rendimientos cuánticos y transferencia de energía de los compuestos finales.

5.0 Parte Experimental

5.1 Reactivos e instrumentación

Todos los reactivos fueron obtenidos de Sigma-Aldrich y fueron usados sin previa purificación, a excepción del 2,4-dimetilpirrol y $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ que fueron destilados antes de utilizarse.

Los disolventes empleados fueron purificados por destilación simple, a excepción del diclorometano que fue secado usando hidruro de sodio y el THF fue sometido a un proceso de secado por medio de una destilación, empleando Na^0 como agente desecante y benzofenona como indicador.

Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los intermediarios y productos se obtuvieron en solución de CDCl_3 , a temperatura ambiente en un instrumento Bruker Avance 400 Ultrashield™, a 400 MHz para hidrógeno y 100 MHz para carbono.

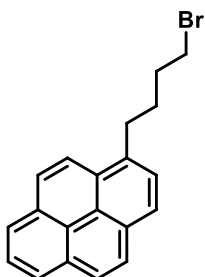
Asimismo, los espectros de masas fueron obtenidos en un instrumento Bruker Daltonics flexAnalysis, utilizando ditranol como matriz.

Los espectros de absorción UV-vis se registraron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Varian Cary 1 Bio UV/vis modelo 8452A, usando celdas de cuarzo de 1cm de espesor y THF grado HPLC como disolvente.

Los espectros de fluorescencia fueron adquiridos en un equipo Horriba Fluorolog3 steady-state system, con lámpara de Xenon como fuente de luz; la apertura de los monocromadores, tanto de excitación como de emisión, fue de 1 nm para cada uno. Se utilizó THF grado HPLC y la concentración de las disoluciones fue de 1×10^{-6} M.

5.2 Procedimiento

Py1G0Br (1)



En un matraz redondo de 100 mL se colocaron 25 mL de THF anhidro y se agregó 1-pirenbutanol (1.00g, 3.65 mmol) con atmósfera de argón. Esta solución se dejó en agitación por unos minutos en un baño de hielo.

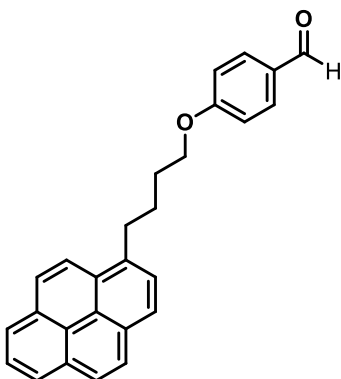
Posteriormente, se agregaron 1.4 equivalentes de CBr_4 (1.692g, 5.2mmol) y 1.4 equivalentes de PPh_3 (1.333g, 5.1mmol), la mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 0 °C por 1 hora hasta la aparición de un precipitado, después del cual se retiró el baño de hielo y se dejó en agitación por 13 horas más.

Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se lavó sobre un colchón de celita, al vacío con diclorometano, hasta que la celita dejara de fluorescer. El precipitado obtenido fue desechado y la solución fue concentrada.

La purificación se realizó por cromatografía en columna de SiO_2 , empleando inicialmente hexano como eluyente y posteriormente una mezcla de 8/2 hexano/diclorometano para la obtención de un sólido color blanco con una masa de 1.036 g que corresponde al 85% de rendimiento.

RMN ^1H [300 MHz, CDCl_3 , 25°C] (δ): 8.27 (d, 1H, $J = 9.3$ Hz), 8.18-8.10 (m, 4H), 8.03-7.96 (m, 3H), 7.86 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 3.49-3.45 (m, 2H), 3.40-3.35 (m, 2H), 2.06-2.0 (m, 4H). RMN ^{13}C [400 MHz, CDCl_3 , 25°C] (δ): 136.8, 131.8, 131.2, 131.0, 130.2, 129.0, 127.9, 127.6, 127.5, 126.9, 126.2, 125.4, 125.2, 125.1, 125.0, 123.7, 34.1, 33.5, 29.5, 28.5. MALDI-TOF m/z: Calculada para $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Br}$ $[\text{M}]^+$: 336.26 g/mol, encontrada $[\text{M}]^+$: 336.322 g/mol.

Py1G0CHO (2)



En un matraz redondo de 50 mL se colocó 1 equivalente de **Py1G0Br (1)** (0.403 g, 1.20 mmol), 1 equivalente de p-hidroxibenzaldehído (0.144 g, 1.18 mmol), 1.4 equivalentes de K_2CO_3 (0,234 g, 1.69 mmol) y 20 mL de DMF con atmosfera de argón.

Esta solución se dejó unos minutos en agitación hasta que todo estaba completamente disuelto, después se le agregó 18-corona-6 (cantidad catalítica) y se colocó a

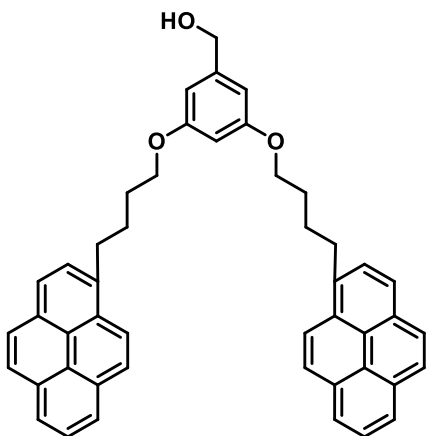
calentamiento a reflujo (110°C) manteniendo la agitación constante por 4 horas.

Una vez transcurrido el tiempo, el disolvente fue eliminado por completo por destilación a presión reducida. Posteriormente, se hicieron extracciones con agua/diclorometano. La fase acuosa fue desechada, la fase orgánica fue secada con $MgSO_4$, filtrada y concentrada.

La purificación se realizó por cromatografía en columna de SiO_2 , empleando inicialmente hexano como eluyente y posteriormente una mezcla de 6/4 hexano/acetato de etilo para la obtención de un sólido color blanco con una masa de 0.418 g que corresponde al 92% de rendimiento.

RMN 1H [400 MHz, $CDCl_3$, 25°C] (δ): 9.88 (s, 1H), 8.31-7.88 (m, 9H), 7.81 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 6.95 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 4.05 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz), 3.44 (t, 2H, $J = 7.5$ Hz), 2.14-1.93 (m, 4H). RMN ^{13}C [100 MHz, $CDCl_3$, 25°C] (δ): 191.2, 164.4, 136.6, 132.3, 131.8, 131.2, 130.3, 130.1, 129.0, 127.9, 127.7, 127.6, 127.0, 126.2, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 123.6, 115.0, 68.4, 33.5, 29.3, 28.4. MALDI-TOF m/z: Calculada para $C_{27}H_{22}O_2$ $[M]^+$: 378.47 g/mol, encontrada $[M]^+$: 378.505 g/mol.

Py2G1OH (3)



En un matraz de bola se colocó 100 mL de acetona anhidra, 2.2 equivalentes de **Py1G0Br (1)** (1.00g, 2.97 mmol), 1 equivalente de alcohol 3,5-dihidroxibencilico (0.189g, 1.35 mmol), 5 equivalentes de K_2CO_3 (0.932g, 6.74 mmol) y éter 18-corona-6 (cantidad catalítica), bajo atmosfera de argón y agitación hasta que todo estaba completamente disuelto. La mezcla de reacción se calentó a reflujo (60 °C), durante 72 horas con

agitación constante.

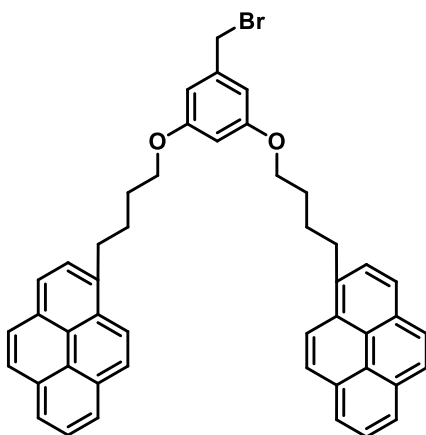
Transcurrido ese tiempo, se dejó que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente, manteniendo la agitación. El producto crudo fue extraído con agua/diclorometano, la fase acuosa fue desechada y la fase orgánica fue secada con $MgSO_4$ filtrada y concentrada.

La purificación se realizó por precipitación en una mezcla hexano/diclorometano para obtener un sólido blanco, se filtró y se secó al vacío.

Las aguas madres son concentradas y se purificaron por cromatografía en columna de SiO_2 , empleando inicialmente hexano como eluyente hasta llegar a diclorometano para la obtención de un sólido color blanco. Se obtuvo una masa de 0.662 g que corresponde al 68% de rendimiento.

RMN 1H [400 MHz, $CDCl_3$, 25°C] (δ): 8.27 (d, 2H, $J= 9.3$ Hz), 8.17-8.05 (m, 8H), 8.03-7.93 (m, 6H), 7.87 (d, 2H, $J= 7.8$ Hz), 6.48 (d, 2H, $J= 2.3$ Hz), 6.36 (t, 1H, $J= 2.3$ Hz), 4.59 (s, 2H), 3.98 (t, 4H, $J= 6.1$ Hz), 3.64 (s, 1H), 3.41 (t, 4H, $J= 7.5$ Hz), 2.08-1.90 (m, 8H). RMN ^{13}C [100 MHz, $CDCl_3$, 25°C] (δ): 160.8, 143.6, 136.9, 131.8, 131.2, 130.2, 129.0, 127.8, 127.6, 127.6, 126.9, 126.1, 125.5, 125.4, 125.2, 125.1, 125.0, 123.7, 105.5, 68.1, 65.7, 33.5, 29.5, 28.6. MALDI-TOF m/z : Calculada para $C_{47}H_{40}O_3$ $[M]^+$: 652.83 g/mol, encontrada $[M]^+$: 653.726 g/mol.

Py2G1Br (4)



A una mezcla de 5 equivalentes de PBr_3 (0.146 mL, 1.53 mmol) en 3 mL de DMF anhidra a $0\text{ }^\circ\text{C}$ en baño de hielo y bajo atmósfera de argón, se agregó una solución de 1 equivalente de **Py2G1OH (3)** (0.2 g, 0.307 mmol), en 2 mL de DMF anhidro. La mezcla de reacción se expuso a ultrasonido durante 10 minutos y se intercaló con calentamiento a $40\text{ }^\circ\text{C}$, durante el tiempo mencionado hasta que la mezcla pasara de un

aspecto transparente a turbio, se observa la formación de un sólido blanco.

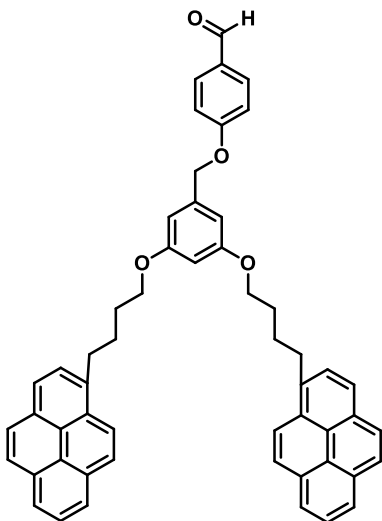
Para desactivar la reacción, se utilizó una solución saturada de NaHCO_3 , que fue agregada gota a gota, hasta que no se produjo espuma.

Posteriormente, se hicieron extracciones con agua/diclorometano. La fase acuosa fue desechada, la fase orgánica fue secada con MgSO_4 , filtrada y concentrada.

La purificación se realizó por cromatografía en columna de SiO_2 , empleando inicialmente hexano/diclorometano 1/1 como eluyente y posteriormente una mezcla de 4/6 hexano/diclorometano para la obtención de un sólido color amarillo con una masa de 0.148 g que corresponden al 68% de rendimiento.

RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$] (δ): 8.27 (d, 2H, $J= 9.3$ Hz), 8.18-8.06 (m, 8H), 8.04-7.93 (m, 6H), 7.87 (d, 2H, $J= 7.8$ Hz), 6.49 (d, 2H, $J= 2.2$ Hz), 6.35 (t, 1H, $J= 2.1$ Hz), 4.36 (s, 2H), 3.97 (t, 4H, $J= 6.1$ Hz), 3.41 (t, 4H, $J= 7.5$ Hz), 2.11-1.84 (m, 8H). RMN ^{13}C [100 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$] (δ): 160.2, 142.4, 136.4, 131.8, 131.2, 130.3, 129.0, 127.8, 127.7, 127.6, 127.0, 126.2, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 123.6, 105.3, 68.0, 34.0, 33.0, 30.1, 28.5. MALDI-TOF m/z: Calculada para $\text{C}_{47}\text{H}_{39}\text{BrO}_2$ $[\text{M}]^+$: 715.53 g/mol, encontrado $[\text{M}]^+$: 715.851 g/mol.

Py2G1CHO (5)



En un matraz redondo de 50 mL se colocó 1 equivalente de **Py2G1Br (4)** (0.871 g, 1.22 mmol), 1 equivalente de p-hidroxibenzaldehído (0.144 g, 1.18 mmol), 1.4 equivalentes de K_2CO_3 (0,233 g, 1.69 mmol) y 20 mL de DMF con atmósfera de argón.

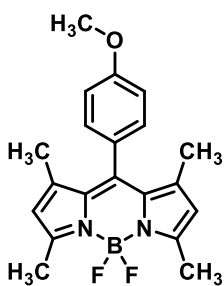
Esta solución se dejó unos minutos en agitación hasta que todo estuvo completamente disuelto, después se le agrego 18-corona-6 (cantidad catalítica) y se colocó a calentamiento a reflujo (110 °C), manteniendo la agitación constante por 4 horas.

Una vez transcurrido el tiempo el disolvente fue eliminado por completo por destilación a presión reducida. Posteriormente, se hicieron extracciones con agua/diclorometano. La fase acuosa fue desechada, la fase orgánica fue secada con $MgSO_4$, filtrada y concentrada.

La purificación se realizó por cromatografía en columna de SiO_2 , empleando inicialmente hexano como eluyente y posteriormente una mezcla de 6/4 hexano/acetato de etilo para la obtención de un sólido color blanco con una masa de 0.848 g que corresponden al 92% de rendimiento.

RMN 1H [400 MHz, $CDCl_3$, 25°C] (δ): 9.88 (s, 1H), 8.29 (d, 2H, $J= 9.2$ Hz), 8.20-8.08 (m, 8H), 8.06-7.97 (m, 6H), 7.89 (d, 2H, $J= 7.8$ Hz), 7.81 (d, 2H, $J= 8.8$ Hz), 7.04 (d, 2H, $J= 8.8$ Hz), 6.55 (d, 2H, $J= 2.2$ Hz), 6.43 (t, 1H, $J= 2.2$ Hz), 5.03 (s, 2H), 4.00 (t, 4H, $J= 6.2$ Hz), 3.43 (t, 4H, $J= 7.6$ Hz), 2.12-1.91 (m, 8H). RMN ^{13}C [100 MHz, $CDCl_3$, 25°C] (δ): 191.1, 164.0, 160.9, 142.2, 138.5, 136.8, 132.3, 131.7, 131.2, 130.2, 129.0, 127.9, 127.6, 127.0, 126.2, 125.5, 125.4, 125.2, 125.2, 125.1, 123.7, 115.5, 106.1, 70.5, 68.2, 33.5, 29.5, 28.6. MALDI-TOF m/z: Calculada para $C_{54}H_{44}O_4$ $[M]^+$: 756.94 g/mol, encontrada $[M]^+$: 757.260 g/mol.

BODIPY-Metoxilo (6)



En un matraz balón de 250 mL se colocaron 2 equivalentes de 2,4-dimetilpirrol* (286.2 mg, 3.01 mmol), 1 equivalente de 4-metoxibenzaldehído (204.3 mg, 1.50 mmol) y 100 mL de diclorometano anhidro en atmosfera inerte; el matraz se cubrió con papel aluminio para protegerlo de la luz. Se agregaron 2 gotas de ácido trifluoroacético (TFA) y se dejó en agitación por 4 horas.

Se preparó una solución de 1.5 equivalentes de tetraclorobenzoquinona (DDQ) (512.5 mg, 2.26 mmol) en 30 mL de diclorometano.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción se agregó la solución de DDQ y se dejó en agitación por 45 minutos más.

Posteriormente, se agregaron 2 mL de trietilamina y 15 minutos después se agregó 3 mL de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2^*$ y se dejó reaccionar por 30 minutos

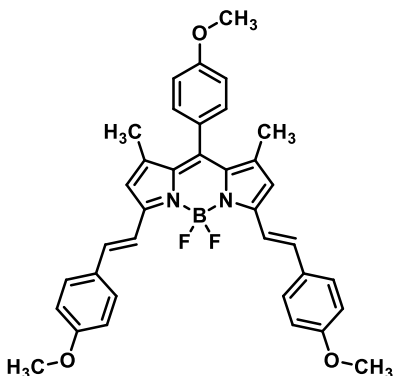
Una vez que transcurrió el tiempo de reacción se llevaron a cabo extracciones con diclorometano/agua. La fase acuosa se desechó y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 .

La purificación se realizó por cromatografía en columna de SiO_2 , empleando inicialmente hexano como eluyente y posteriormente una mezcla de 98/2 hexano/acetato de etilo para la obtención de una solución verde fluorescente y una vez seco, un sólido color rojo intenso con una masa 69.9 mg que corresponde al 14.7% de rendimiento.

RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3 , 25°C] (δ): 7.18 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.04 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 6.00 (s, 2H), 3.89 (s, 3H), 2.57 (s, 6H), 1.45 (s, 6H). RMN ^{13}C [100 MHz, CDCl_3 , 25°C] (δ): 160.5, 155.6, 143.5, 142.2, 132.3, 129.5, 127.4, 121.5, 114.9, 55.6, 14.9. MALDI-TOF m/z: Calculada para $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}]^+$: 354.17 g/mol, encontrada $[\text{M}]^+$: 354.145 g/mol.

*Los reactivos fueron previamente destilados a presión reducida justo antes de utilizarlos en la reacción.

BODIPY-Metoxilo-2M (7)



En un matraz balón de 50 mL se colocaron 3 equivalentes de 4-metoxibenzaldehído (0.15 mL, 1.23 mmol) 1 equivalente de **BODIPY-Metoxilo (6)** (78.4 mg, 0.22 mmol) y 30 mL de tolueno en atmósfera inerte.

Se agregaron 0.5 mL de piperidina y se dejó en baño de hielo por unos minutos.

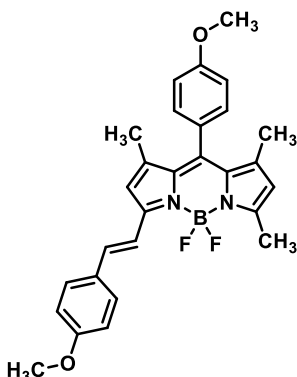
Se agregaron 0.5 mL de ácido acético glacial gota a gota sin retirar del baño de hielo, se dejó ahí hasta que no salió más gases.

Se colocó una trampa de Dean-Stark a reflujo (110 °C) por 12 horas (la reacción comenzó con un color verde fluorescente característico del BODIPY y terminó con un color azul oscuro). Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se destiló el tolueno a presión reducida y se hicieron extracciones con diclorometano/agua hasta que la fase acuosa dejó de fluorescer. La fase acuosa fue desechada y la fase orgánica se secó con Na₂SO₄.

La purificación se realizó por cromatografía en columna de SiO₂, empleando inicialmente hexano como eluyente y posteriormente una mezcla 98/2 hexano/acetato de etilo, de la cual se obtiene el BODIPY que no reacciona. Posteriormente, en 96/4 hexano/acetato de etilo se obtiene una solución de color rosa intenso, el cual es el BODIPY-monosustituido. Finalmente, con 80/20 hexano/acetato de etilo eluyó una solución de color azul intenso y una vez seco un sólido color azul-dorado con una masa 37.3 mg que corresponde al 28.5 % de rendimiento.

RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃, 25°C] (δ): 7.62 (d, 2H, J= 15.5 Hz), 7.58 (d, 4H, J= 8.8 Hz), 7.21 (d, 2H, J= 8.7 Hz), 7.20 (d, 2H, J= 16.3 Hz), 7.03 (d, 2H, J= 8.7 Hz), 6.94 (d, 4H, J= 8.8 Hz), 6.61 (s, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.85 (s, 6H), 1.49 (s, 6H). RMN ¹³C [100 MHz, CDCl₃, 25°C] (δ): 160.7, 160.4, 152.9, 142.2, 138.6, 136.0, 133.9, 130.1, 130.0, 129.4, 127.7, 117.7, 117.7, 114.8, 114.6, 55.7, 55.7, 15.2. MALDI-TOF m/z: Calculada para C₃₆H₃₄BF₂N₂O₃ [M]⁺: 591.263 g/mol, encontrada [M]⁺: 590.717 g/mol.

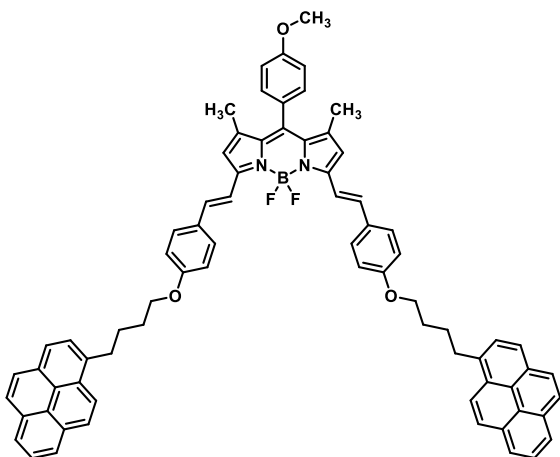
BODIPY-Metoxilo-1M (8)



En un matraz balón de 50 mL se colocó 1 equivalente de 4-metoxibenzaldehído (35 mg, 0.1 mmol) 1 equivalente de **BODIPY-Metoxilo (6)** (14.7 mg, 0.11 mmol) y 30 mL de tolueno en atmosfera inerte. Se agregaron 3 mL de piperidina y se dejó en baño de hielo por unos minutos. Se agregaron 25 mL de ácido acético glacial gota a gota sin retirar del baño de hielo, se dejó ahí hasta que no saliera más gases. Se colocó la trampa de Dean-Stark y a reflujo a 110 °C por 12 horas (la reacción comenzó con un color verde fluorescente característico del BODIPY y terminó en un color rosa). Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se destiló el tolueno a presión reducida y se hicieron extracciones con diclorometano/agua hasta que la fase acuosa dejó de fluorescer. La fase acuosa fue desechada y la fase orgánica se secó con Na₂SO₄. La purificación se realizó por cromatografía en columna de SiO₂, empleando inicialmente hexano como eluyente y posteriormente una mezcla de 98/2 hexano/acetato de etilo, en la cual se obtiene el BODIPY que no reacciona. Posteriormente con 96/4 hexano/acetato de etilo se obtuvo una solución de color rosa intenso que una vez seco fue un aceite color rosa con el cual no se le pudo calcular rendimiento.

RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃, 25°C] (δ): 7.55 (d, 1H, J= 15.4 Hz), 7.54 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.19 (d, 2H, J= 8.7 Hz), 7.19 (d, 1H, J= 15.9 Hz), 7.00 (d, 2H, J= 8.7 Hz), 6.91 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 6.58 (s, 1H), 5.99 (s, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.44 (s, 3H). RMN ¹³C [100 MHz, CDCl₃, 25°C] (δ): 160.4, 160.1, 153.3, 145.2, 141.5, 136.0, 132.1, 131.3, 130.0, 129.5, 129.0, 127.2, 121.7, 117.4, 117.1, 114.5, 114.2, 55.4, 55.3, 14.9, 14.2, 14.1. MALDI-TOF m/z: Calculada para C₂₈H₂₇BF₂N₂O₂ [M]⁺: 472.21 g/mol, encontrada [M]⁺: 472.518 g/mol.

BODIPY-Metoxilo-2G0 (9)



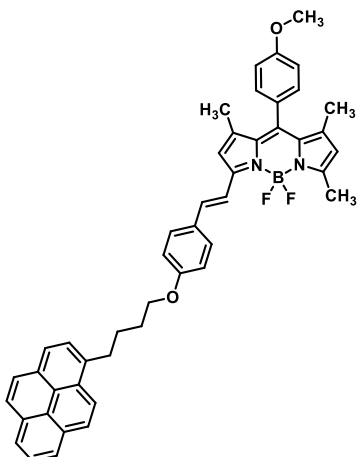
En un matraz redondo de 50 mL se colocó 3 equivalentes de **Py1G0CHO (2)** (330.6 mg, 0.87 mmol), 1 equivalente de **BODIPY-Metoxilo (6)** (76.7 mg, 0.22 mmol) y 30 mL de tolueno, en atmósfera inerte Se agregaron 5 mL de piperidina y se dejó en baño de hielo por unos minutos. Se agregaron 5 ml de ácido acético glacial gota a gota sin retirar del

baño de hielo y se dejó ahí hasta que no saliera más gases. Se colocó una trampa de Dean-Stark a reflujo (110 °C) por 12 horas (la reacción comenzó con un color verde fluorescente característico del BODIPY y terminó en un color azul oscuro). Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se destiló el tolueno a presión reducida y se hicieron extracciones con diclorometano/agua hasta que la fase acuosa dejó de fluorescer. La fase acosa fue desechada y la fase orgánica se secó con Na₂SO₄. La purificación se realizó por cromatografía en columna de SiO₂, empleando inicialmente hexano como eluyente y posteriormente una mezcla de 98/2 hexano/acetato de etilo en la cual se obtiene el BODIPY que no reaccionó; posteriormente en 96/4 hexano/acetato de etilo eluyó una solución de color rosa intenso el cual es el BODIPY-mono-sustituido; finalmente con 80/20 hexano/acetato de etilo eluyó una solución de color azul intenso que una vez seco fue un sólido color azul-dorado con una masa 33.2 mg que corresponde al 14.27% de rendimiento.

RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃, 25°C] (δ): 8.29-7.89 (m, 18H), 7.59 (d, 2H, *J*= 16.3 Hz), 7.54 (d, 4H, *J*= 8.0 Hz), 7.20 (d, 2H, *J*= 7.2 Hz), 7.19 (d, 2H, *J*= 16.7 Hz), 7.01 (d, 2H, *J*= 7.0 Hz), 6.89 (d, 4H, *J*= 7.1 Hz), 6.60 (s, 2H), 4.03 (t, 4H, *J*= 6.2 Hz), 3.87 (s, 3H), 3.42 (t, 4H, *J*= 7.6 Hz), 2.09-1.94 (m, 8H), 1.48 (s, 6H). RMN ¹³C [100 MHz, CDCl₃, 25°C] (δ): 160.1, 159.9, 152.6, 141.8, 136.5, 135.7, 133.6, 131.4, 130.9, 130.7, 129.9, 129.8, 129.5, 129.0, 128.8, 128.7, 127.5, 127.4, 127.3, 126.6, 125.8, 125.1, 125.1, 124.9, 124.8, 124.7, 123.4, 117.4, 117.2, 114.8, 114.4, 67.8,

55.3, 33.2, 29.2, 28.2, 14.8. MALDI-TOF m/z: Calculada para C₇₄H₆₁BF₂N₂O₃ [M]⁺: 1075.12 g/mol, encontrada [M]⁺: 1075.533 g/mol.

BODIPY-Metoxilo-1G0 (10)

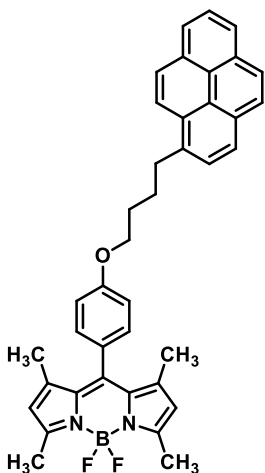


En un matraz balón de 50 mL se colocaron 1 equivalente de **Py1G0CHO (2)** (39.5 mg, 0.11 mmol) 1 equivalente de **BODIPY-Metoxilo (6)** (35 mg, 0.1 mmol) y 30 mL de tolueno en atmosfera inerte. Se agregaron 3 mL de piperidina y se dejó en baño de hielo por unos minutos. Se agregaron 25 mL de ácido acético glacial gota a gota sin retirar del baño de hielo, se dejó ahí hasta que no salieron más gases. Se colocó la trampa de Dean-Stark y a reflujo a 110 °C por 12 horas (la reacción comenzó con un color verde fluorescente característico del BODIPY y terminó en un color rosa). Una vez transcurrido el tiempo de reacción se destiló el tolueno a presión reducida y se hicieron extracciones con diclorometano/agua hasta que la fase acuosa dejó de fluorescer. La fase acosa fue desechada y la fase orgánica se secó con Na₂SO₄. La purificación se realizó por cromatografía en columna de SiO₂, empleando inicialmente hexano como eluyente y posteriormente una mezcla de 98/2 hexano/acetato de etilo, en la cual se obtuvo el BODIPY que no reaccionó; posteriormente en 96/4 hexano/acetato de etilo eluyó una solución de color rosa intenso que una vez seco fue un aceite color rosa cuya masa no puede ser pesada, por lo cual no se pudo obtener un rendimiento.

RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃, 25°C] (δ): 8.29-7.89 (m, 9H), 7.82 (d, 1H, J= 16.0 Hz) 7.51 (d, 2H, J= 16.0 Hz), 7.19 (d, 2H, J= 8.2 Hz), 7.16 (d, 1H, J= 15.8 Hz), 7.03 (d, 2H, J= 8.9 Hz), 6.93 (d, 2H, J= 8.5 Hz), 6.54 (s, 1H), 5.97 (s, 1H), 4.11 (t, 2H, J= 6.5 Hz), 3.83 (s, 3H), 3.45 (t, 2H, J= 7.7 Hz), 2.53 (s, 3H), 2.05-1.97 (m, 4H), 1.47 (s, 3H), 1.45 (s, 3H). RMN ¹³C [100 MHz, CDCl₃, 25°C] (δ): 161.4, 161.1, 154.4, 146.8, 142.7, 135.2, 131.4, 130.9, 130.2, 130.0, 130.0, 129.7, 129.5, 129.0, 128.7, 128.1, 127.9, 127.5, 127.3, 126.9, 126.7, 125.9, 125.1, 124.8, 124.1, 123.9, 117.7,

117.5, 114.9, 114.7, 67.9, 54.7, 33.5, 29.3, 28.2, 16.2, 14.1. MALDI-TOF m/z: Calculada para $C_{47}H_{41}BF_2N_2O_2$ $[M]^+$: 714.66 g/mol, encontrada $[M]^+$: 714.945 g/mol.

BODIPY-Pireno (11)



En un matraz balón de 250 mL se colocaron 2 equivalentes de 2,4- dimetilpirrol* (93.04 mg, 0.978 mmol), 1 equivalente de *Py1G0CHO* (2) (195.03 mg, 0.495 mmol) y 100 mL de diclorometano en atmosfera inerte. El matraz se cubrió con papel aluminio para protegerlo de la luz. Se agregaron 2 gotas de ácido trifluoroacético (TFA) y se dejó en agitación por 4 horas. Se preparó una solución de 1.5 equivalentes tetraclorobenzoquinona (DDQ) (335.53 mg, 1.48 mmol) en 30 mL de diclorometano. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se agregó la solución de DDQ y se dejó en agitación por 45 minutos más. Posteriormente, se agregaron 3 mL de trietilamina y 15 minutos después se agregó 3 mL de $BF_3 \cdot OEt_2^*$ y se dejó reaccionar por 30 minutos

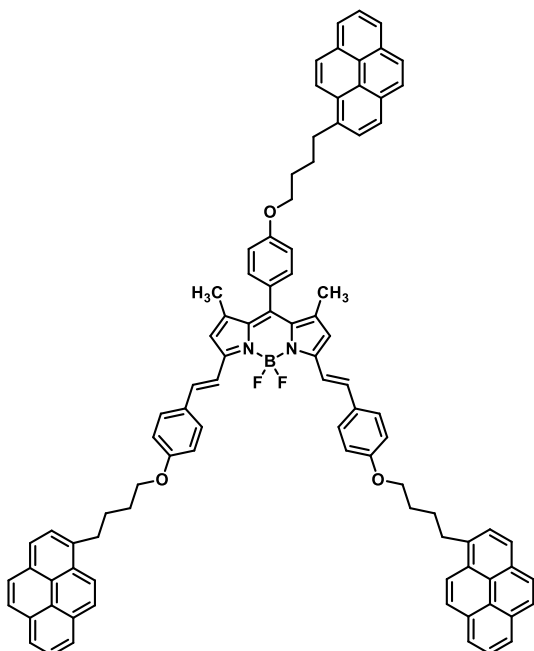
Una vez que transcurrió el tiempo de reacción, se hicieron extracciones con diclorometano/agua, la fase acuosa se desechó y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 . La purificación se realizó por cromatografía en columna de SiO_2 , empleando inicialmente hexano como eluyente y posteriormente una mezcla de 98/2 hexano/acetato de etilo para la obtención de una solución verde fluorescente que una vez seco fue un sólido color rojo intenso con una masa 73.53 mg que corresponde al 12.6% de rendimiento.

RMN 1H [400 MHz, $CDCl_3$, 25°C] (δ): 8.34-7.87 (m, 9H), 7.14 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 6.99 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 5.96 (s, 2H), 4.08 (t, 2H, $J = 6.0$ Hz), 3.45 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz), 2.55 (s, 6H), 2.10-1.96 (m, 4H), 1.41 (s, 6H). RMN ^{13}C [100 MHz, $CDCl_3$, 25°C] (δ): 159.6, 155.2, 143.2, 141.9, 136.4, 131.9, 131.4, 130.9, 129.9, 129.2, 128.7, 127.5, 127.3, 127.3, 126.9, 126.7, 125.9, 125.0, 125.0, 124.8, 124.7, 123.3,

121.1, 115.1, 67.9, 33.2, 29.2, 28.3, 14.6. MALDI-TOF m/z: Calculada para $C_{39}H_{35}BF_2N_2O$ $[M]^+$: 596.51 g/mol, encontrado $[M]^+$: 597.165 g/mol.

*Los reactivos fueron previamente destilados a presión reducida justo antes de utilizarlos en la reacción

BODIPY-Pireno-2G0



En un matraz balón de 50 mL se colocaron 3 equivalentes de *Py1G0CHO* (2) (68.5 mg, 0.18 mmol) 1 equivalente de BODIPY-Pireno (15) (35.7 mg, 0.059 mmol) y 30 mL de tolueno en atmosfera inerte

Se agregaron 3 mL de piperidina y se dejó en baño de hielo por unos minutos.

Se agregaron 25 mL de ácido acético glacial gota a gota sin retirar del baño de hielo, se dejó ahí hasta que no salieron más gases.

Se colocó la trampa de Dean-Stark y a reflujo a 110 °C por 12 horas (la reacción comenzó con un color verde fluorescente característico del BODIPY y terminó en un color azul oscuro).

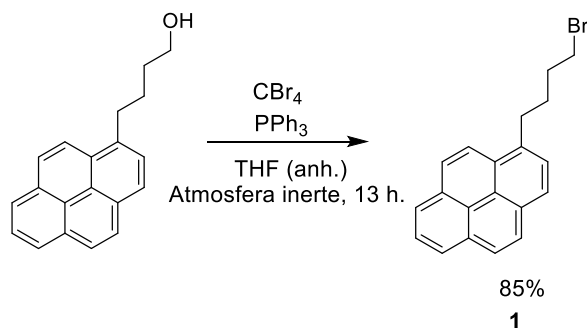
Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se destilo el tolueno a presión reducida y se hicieron extracciones con diclorometano/agua hasta que la fase acuosa dejó de fluorescer. La fase acosa fue desechada y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4

La purificación del producto aún no está completada, por lo cual su caracterización aún no está reportada. Solo se han realizado estudios de masas MALDI-TOF m/z: para la molécula mono-sustituida, calculada para $C_{66}H_{55}BF_2N_2O_2$: 956.43 g/mol, encontrada: 956.958 g/mol mientras que para la molécula di-sustituida calculada para $C_{93}H_{75}BF_2N_2O_3$: 1317.44 g/mol, encontrada: 1317.926 g/mol.

6.0 Resultados y Discusiones

6.1 Síntesis y caracterización

Para la síntesis de los compuestos propuestos, se siguió una estrategia convergente, por lo cual como primer paso se propuso la síntesis de los dendrones tipo Fréchet a base de pireno, comenzando con el dendrón de generación cero (*G0*). Para ello, se inició la síntesis realizando una bromación del compuesto 1,4-pirenbutanol (reactivo comercial). Las condiciones de reacción se muestran en el Esquema 4. Esta reacción se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento ya reportado en la literatura. ⁽²⁰⁾



Esquema 4. Bromación de 1,4-pirenbutanol

El compuesto obtenido (*Py1G0Br (1)*), fue un sólido de color blanco con un rendimiento del 85%. Su caracterización comenzó con el espectro de RMN-¹H (Figura 17), que muestra la presencia de 7 señales que integran correctamente para los hidrógenos del compuesto, en las cuales destacan los 4 multipletes en la zona de 8.28-7.84 ppm, que corresponden a los protones del pireno, tres grupos de señales para la cadena alifática. Los protones vecinos al pireno se encuentran en 3.49-3.45 ppm. Los protones vecinos al bromo se encuentran en 3.40-3.35 ppm y finalmente los protones de la cadena interna en un multiplete en 2.03 ppm.

En el espectro de RMN- ^{13}C (Anexo: Figura 38) se puede observar la presencia de veinte señales; siendo la de mayor importancia la que se encuentra en 34.1 ppm, la cual corresponde al carbono unido al bromo. Además, las dieciséis señales del pireno aparecen entre 136.8-123.7 ppm y las correspondientes a la cadena alifática, 33.5 ppm para el carbono unido al pireno y en 29.5, 28.5 ppm para los carbonos de la cadena interna. También se realizó espectroscopia de masas mediante la técnica de MALDI-TOF: m/z calculada para $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Br}$, 336.265 g/mol, encontrada: 336.322 g/mol. Por lo tanto, se puede confirmar la bromación del 1,4-pirenbutanol.

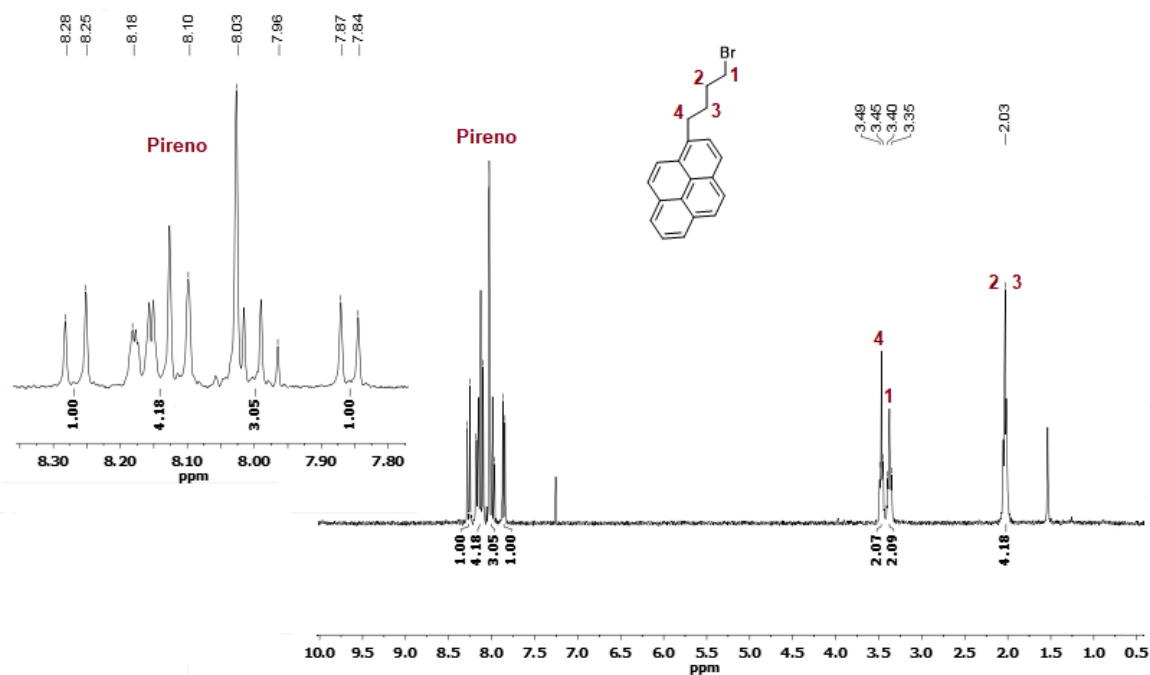
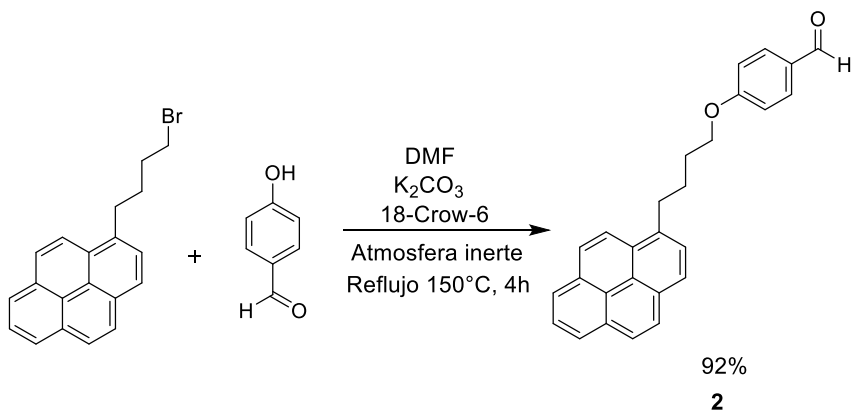


Figura 17. Espectro de RMN- ^1H [400 MHz, CDCl_3] de *Py1G0Br* (1**)**

Como siguiente paso se propuso la síntesis del aldehído de generación cero (*Py1G0CHO* (**2**)), para lo cual se realizó una sustitución nucleofílica entre el 4-hidroxibenzaldehído y el *PyG0Br* (**1**), con carbonato de potasio y éter corona, tal y como se muestra en el Esquema 5.



Esquema 5. Síntesis de aldehído generación cero Py1G0CHO (2)

Para esta reacción el compuesto obtenido (*Py1G0CHO* (**2**)) fue un sólido blanco-amarillo con muy buenos rendimientos del 92%. Éste se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas. El espectro de RMN-¹H (Figura 18), mostró diez señales, las características del pireno y la cadena alifática. Además de nuevas señales como son; dos dobletes en 7.81 y 6.95 ppm con una $J = 8.8$ Hz para ambas señales (tienen el mismo valor de J , esto nos confirma que están acoplados), que fueron asignados a los 4 protones del anillo. La señal en 9.88 ppm que integra para un protón que fue asignado al aldehído.

En el espectro de RMN-¹³C (Anexo: Figura 40) se puede observar la presencia de veinticinco señales que coinciden con el compuesto, siendo de mayor importancia la señal de 191.2 ppm, que corresponden al carbono del aldehído. En 164.4 ppm aparece una señal asignada al carbono del anillo unido al oxígeno, en 136.6 ppm la señal para el carbono del anillo unido al aldehído, además de las señales de pireno y la cadena alifática. También se realizó espectroscopia de masas mediante la técnica de MALDI-TOF: m/z calculada para $C_{27}H_{22}O_2$, 378.47 g/mol, encontrado: 378.505 g/mol.

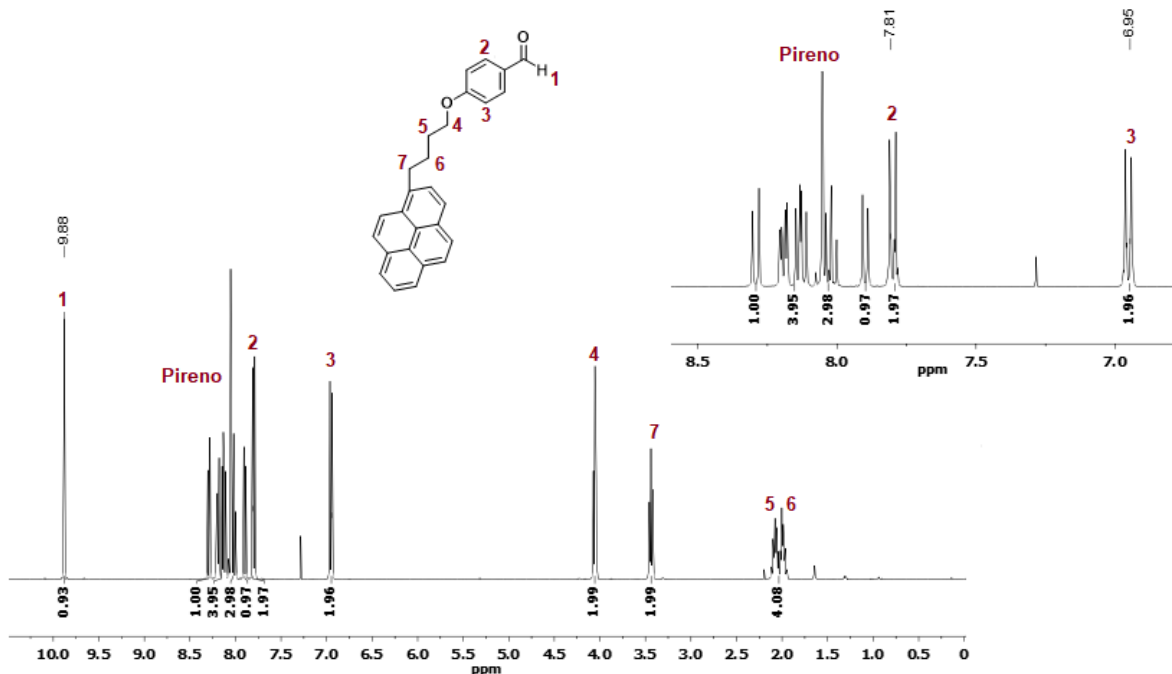
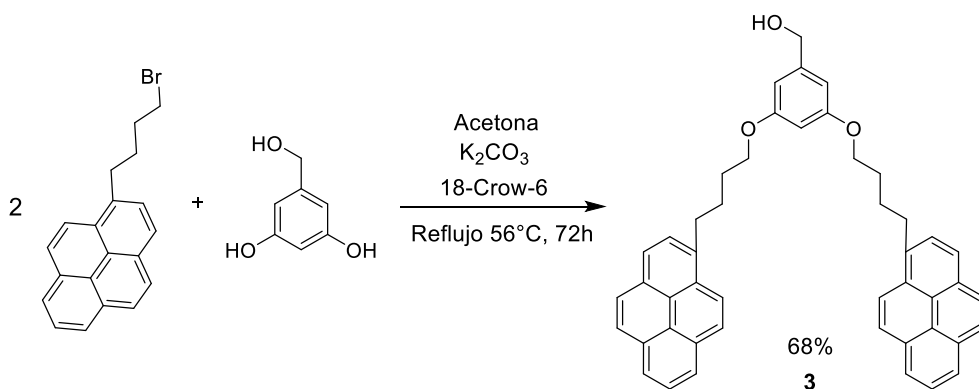


Figura 18. Espectro de RMN-¹H [400 MHz, CDCl₃] de *Py1G0CHO* (**2**)

Posteriormente, se comenzó la síntesis del dendrón de primera generación (*G1*) a partir del compuesto *Py1G0Br* (**1**) y el alcohol 3,5-dihidroxibenzil con una reacción similar a la de compuesto *Py1G0CHO* (**2**), como se muestra en el Esquema 6.



Esquema 6. Síntesis del intermediario para el dendrón de primera generación *Py2G1OH* (**3**)

El producto obtenido (*Py2G1OH* (**3**)) fue un sólido color blanco, y se obtuvo con un rendimiento del 68%. En el espectro de RMN-¹H (Figura 19), se observó la aparición de un singulete característico del hidrógeno del OH en 3.64 ppm. Además, la aparición de una señal simple en 4.59 ppm asignada a la cadena que une el grupo hidroxilo con el anillo aromático, además de un triplete en 3.98 ppm que integra para dos hidrógenos correspondientes al metileno unida al oxígeno, además de las señales ya conocidas.

En el espectro de RMN-¹³C (Anexo: Figura 42), se puede observar la presencia de veinticinco señales que corresponden con el compuesto, donde se puede observar la desaparición de la señal del carbono unido al Br y la aparición de una señal en 65.8 ppm que corresponde al carbono del nuevo enlace formado entre el carbono (de la cadena alifática del pireno) y el oxígeno (del alcohol 3,5-dihidroxibenzil), además de una señal en 68.1 ppm que pertenece al carbono unido al OH. Aparecen también las dieciséis señales de los pírenos y las 4 señales de las cadenas alifáticas. También, se realizó espectroscopia de masas mediante la técnica de MALDI-TOF: m/z calculada para C₄₇H₄₀O₃, 652.835 g/mol, encontrada: 653.726 g/mol.

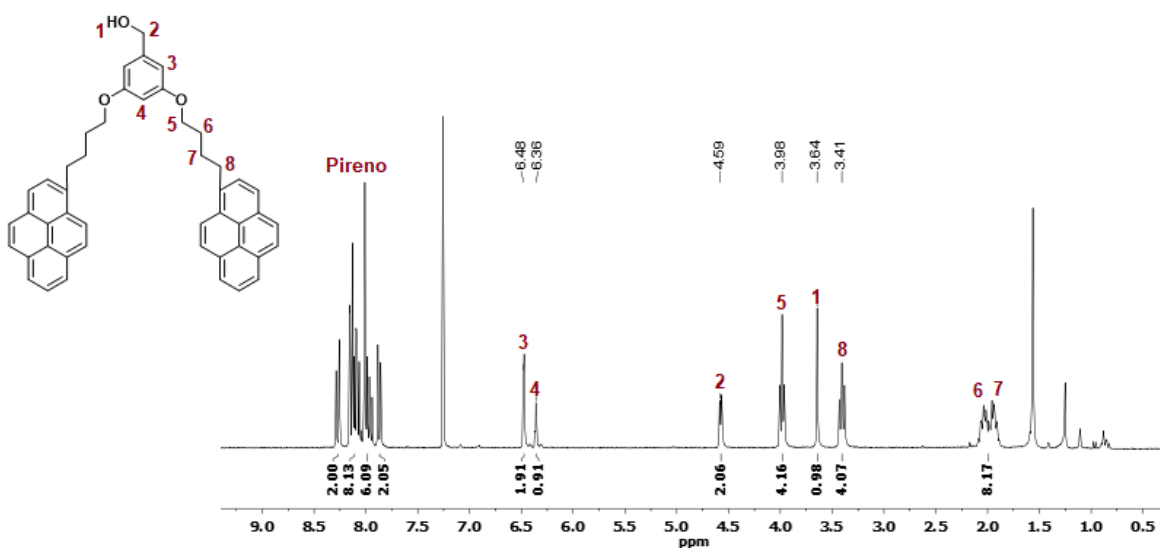
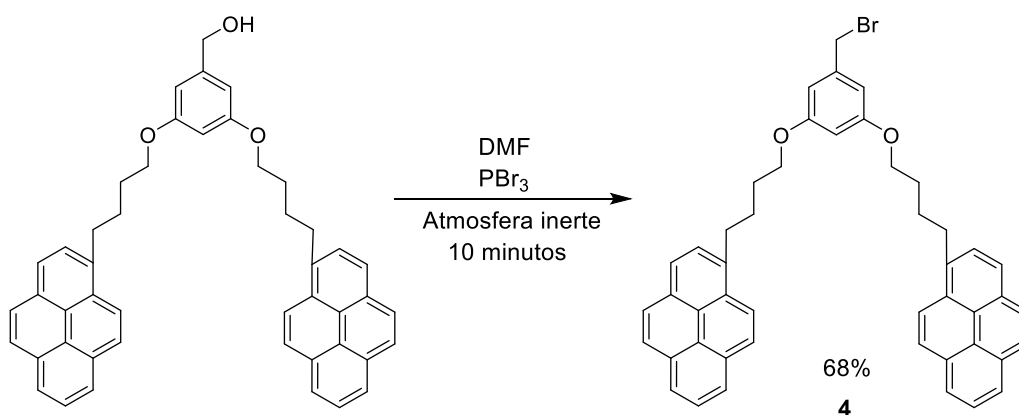


Figura 19. Espectro de RMN-¹H [400 MHz, CDCl₃] de *Py2G1OH* (**3**)

Una vez obtenido el intermediario *Py1G1OH* (**3**), se realizó una bromación del mismo para poder obtener el segundo intermediario. Esta se realizó con tribromuro de fosforo a temperatura ambiente, como se muestra en Esquema 7. La síntesis del dendrón de primera generación comienza a tener problemas de solubilidad, por lo cual la purificación de este producto debe de ser muy rápida porque comienza a precipitarse dentro de la columna y esto conlleva a tener un bajo rendimiento.



Esquema 7. Síntesis del intermediario para el dendrón de primera generación *Py2G1Br* (4**)**

Después de la bromación, el compuesto obtenido (*Py2G1Br* (**4**)) resulto ser un sólido de color blanco-amarillo y se aisló en un buen rendimiento del 68%. Al caracterizarlo mediante espectroscopía de RMN-¹H (Figura 20), se pueden observar las señales características del compuesto que ya se han analizado anteriormente, siendo la más importante la desaparición de la señal simple relacionado al protón del OH, y el desplazamiento de la señal de los protones que ahora son vecinos al bromo en 4.36 ppm, lo que es una prueba de que la bromación se llevó a cabo con éxito.

La formación de producto bromado también se puede corroborar con el espectro de RMN-¹³C (Anexo: Figura 44), con la señal en 34.0 ppm que pertenece al carbono que está unido directamente al bromo, junto con veinticuatro señales más que corresponden al compuesto. Además, se realizó espectroscopia de masas

mediante la técnica de MALDI-TOF: m/z calculada para $C_{47}H_{39}BrO_2$: 715.53 g/mol, encontrada: 715.85 g/mol.

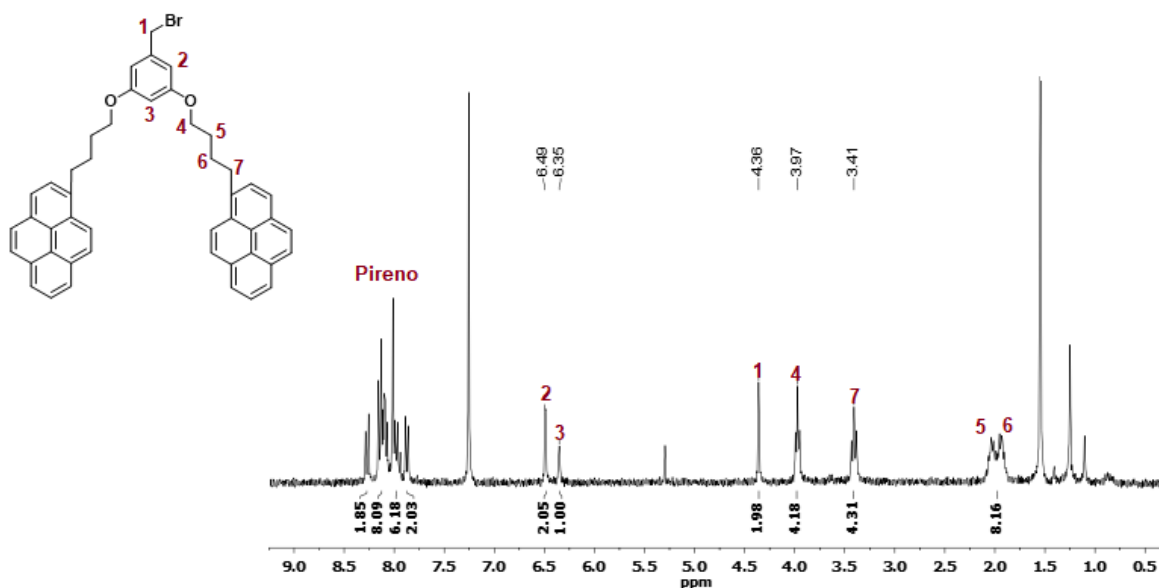
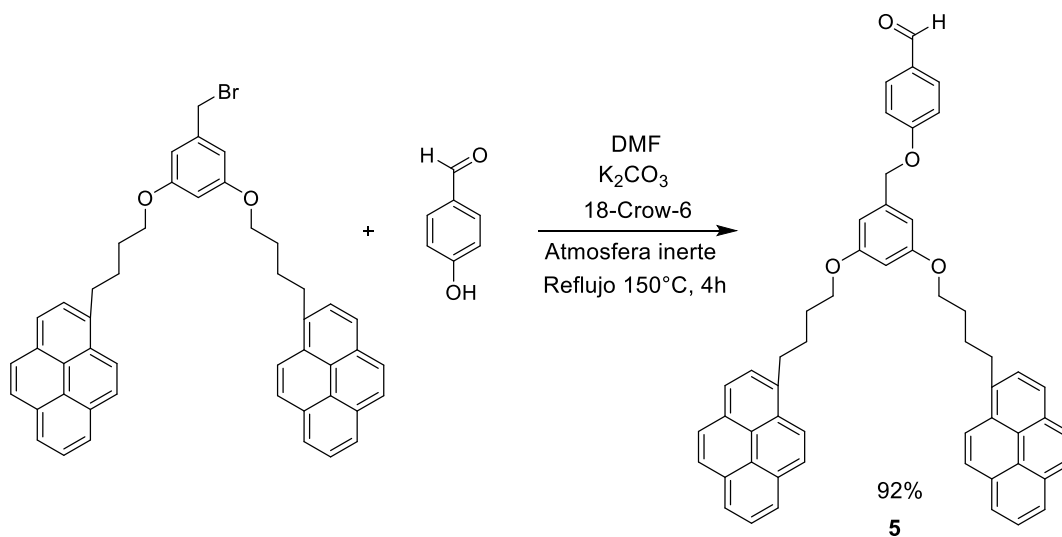


Figura 20. Espectro de RMN- 1H [400 MHz, $CDCl_3$] de *Py2G1Br* (**4**)

Finalmente, al igual que el compuesto *Py1G0CHO* (**2**) el último paso para la síntesis del dendrón de primera generación es una sustitución nucleofílica entre el 4-hidroxibenzaldehído y el *Py2G1Br* (**4**) como se muestra en el Esquema 8.



Esquema 8. Síntesis de *Py2G1CHO* (**5**)

El producto se aisló como un sólido de color amarillo (*Py2G1CHO* (**5**)), con un muy buen rendimiento del 92%. En su caracterización en el espectro de RMN-¹H (Figura 21) se pueden observar las señales características del compuesto, además de un singulete en 5.03 ppm que integra para dos protones; que corresponden a la cadena alifática del enlace formado. En la zona de aromáticos se puede observar la aparición de dos nuevos dobletes; en 7.04 y 7.81 ppm con una J = 8.8 Hz para ambas señales, (tienen el mismo valor de J, esto nos confirma que están acoplados), que se pueden adjudicar al anillo aromático del aldehído y 9.88 ppm del protón del aldehído. En el espectro de RMN-¹³C (Anexo: Figura 46) se pueden observar treinta señales que concuerdan con el compuesto, destacando la señal en 191.1 ppm que pertenece el carbono del aldehído, en 164.0 y 160.9 ppm que corresponden a carbonos unidos a oxígenos, por lo cual se confirma el enlace formado, al tener dos carbonos diferentes unidos a oxígeno. También, se realizó espectroscopia de masas mediante la técnica de MALDI-TOF: m/z calculada para C₅₄H₄₄O₄: 756.941 g/mol, encontrada: 757.260 g/mol.

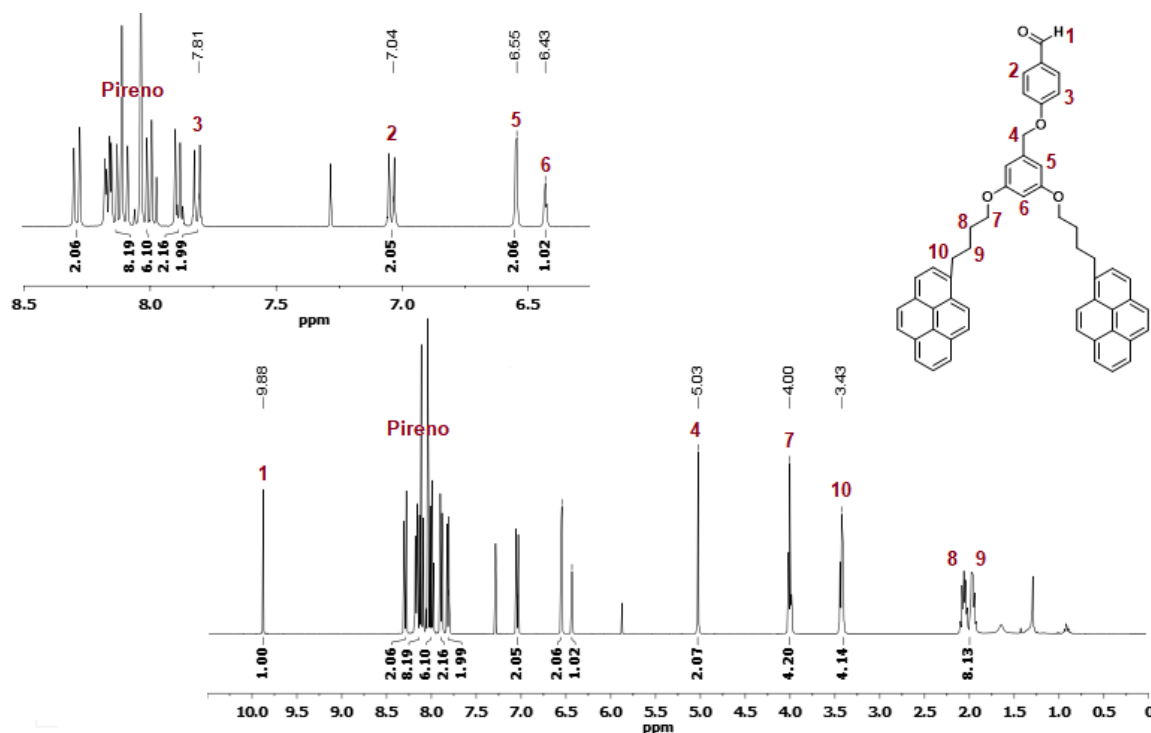


Figura 21. Espectro de RMN-¹H [400 MHz, CDCl₃] de *Py2G1CHO* (**5**)

En el espectro de RMN-¹H (Figura 23), se muestra la presencia de seis señales que integran correctamente para los hidrógenos del compuesto. Tres señales en la zona de alifáticos, correspondientes a los tres tipos de metilos que contiene la molécula y en la zona de aromáticos dos dobletes en 7.18 y 7.04 ppm con J= 8.5 Hz para ambas señales, que pertenecen a los protones del anillo aromático y un singulete en 6.00 ppm, correspondiente a los hidrógenos del anillo pirrólico. En el espectro de RMN-¹³C (Anexo: Figura 48) se puede observar la presencia de doce señales que corresponden a las esperadas para la molécula, debido a su simetría, tres en la zona de alifáticos y 9 en la zona de aromáticos. También, se realizó espectroscopia de masas mediante la técnica de MALDI-TOF: m/z calculada para C₂₀H₂₁BF₂N₂O: 354.174 g/mol, encontrada: 354.145 g/mol.

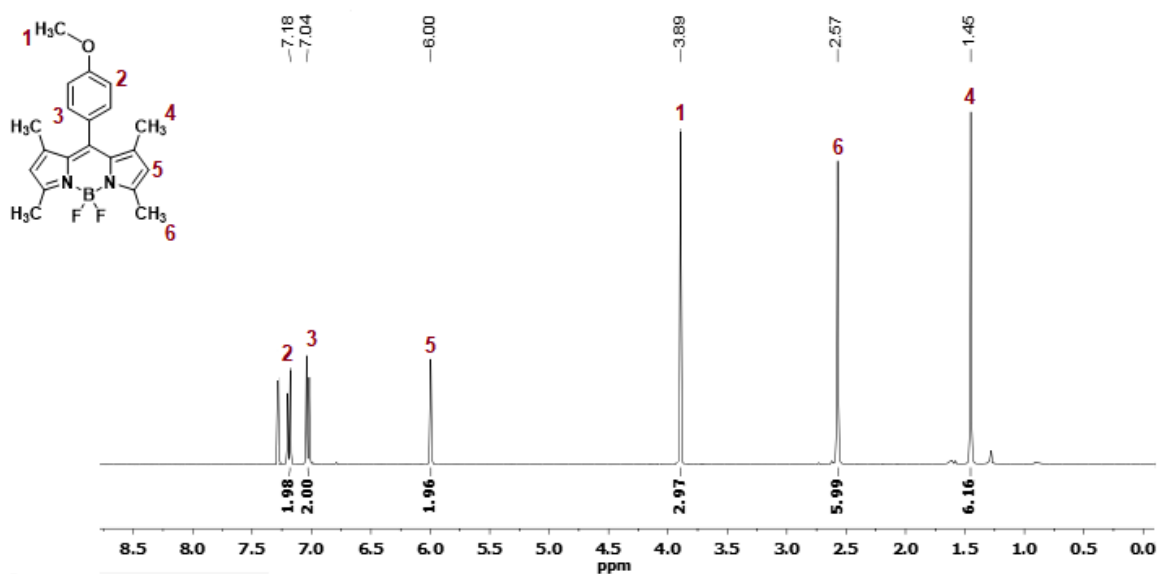
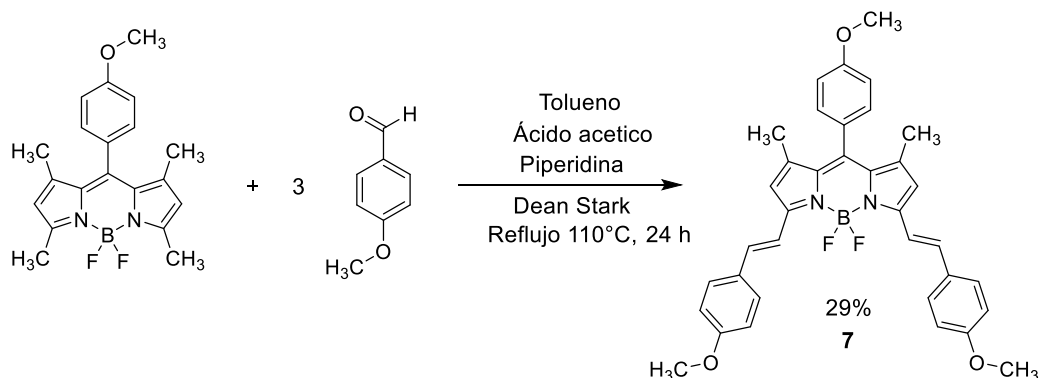


Figura 23. Espectro de RMN-¹H [400 MHz, CDCl₃] de *BODIPY-Metoxilo (6)*

Una vez obtenido el compuesto *BODIPY-Metoxilo (6)* lo primero que se planteo fue la síntesis de una molécula base. Es decir, una que no tuviera pireno en su estructura, para así poder estudiar sus propiedades y poder conocer mejor la influencia de los dendrones a base de pireno en este tipo de moléculas. Para ello, se realizó una reacción de condensación de Knoevenagel entre el *BODIPY-Metoxilo (6)* y p-hidroxibenzaldehído en presencia de piperidina y ácido acético.

La reacción se siguió según lo reportado en la literatura ⁽⁴⁶⁾ y se ilustra en el Esquema 10.



Esquema 10. Síntesis de BODIPY-Metoxilo-2M (7)

El principal problema para la obtención del compuesto (*BODIPY-Metoxilo-2M (7)*) fue su purificación, ya que se contaba con la presencia de impurezas que tenían características muy similares (también presentaban fluorescencia), lo cual perjudicaría los posteriores experimentos de fluorescencia. Una de estas impurezas fue la molécula mono-sustituída (de la cual se hablará posteriormente). Así, encontrar las condiciones de purificación fue complicado, pero finalmente se optó por una purificación por cromatografía en columna, con una columna de diámetro pequeño y bastante alta para hacer una purificación lenta. Se obtuvo un sólido dorado, que en disolución presenta un color azul marino intenso (Figura 24), con un rendimiento del 29%.



Figura 24. *BODIPY-Metoxilo-2M (7)* en estado sólido y en solución

En el espectro de RMN-¹H (Figura 25) se pueden observar ocho señales, siendo las de mayor importancia: la que se encuentra en 7.6 y 7.2 ppm que corresponde a los protones del alqueno del nuevo enlace formado. Estas señales se encuentran superpuestas con las señales de los anillos aromáticos, pero se puede comprobar que corresponden a los alquenos. Esto gracias a su constante de acoplamiento que es de J= 16.3 y 15.5 Hz respectivamente, que corresponde a los protones de un alqueno en posición *trans*⁽⁴⁷⁾. Se observa también un singulete en 6.61 ppm que corresponde a los protones del anillo pirrólico y tres señales en la zona alifática. En el espectro de RMN-¹³C (Anexo: Figura 50) se puede observar la presencia de dieciocho señales, que concuerdan con la simetría de la molécula, siendo las más importantes las de 117.7 y 117.6 ppm que pertenecen a los carbonos del alqueno. También se realizó espectroscopia de masas mediante la técnica de MALDI-TOF: m/z calculada para C₃₆H₃₄BF₂N₂O₃: 591.239 g/mol, encontrada: 591.265 g/mol.

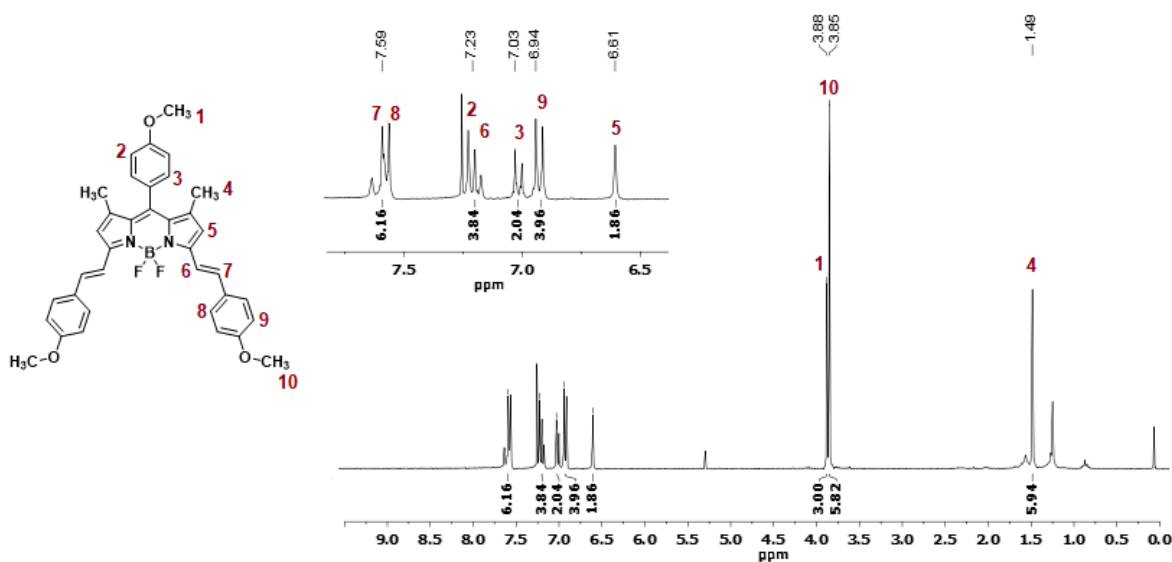


Figura 25. Espectro de RMN-¹H [400 MHz, CDCl₃] de *BODIPY-Metoxilo-2M* (7)

Como se mencionó anteriormente, uno de los subproductos de la reacción es el BODIPY mono sustituido *BODIPY-Metoxilo-1M* (8) (Figura 26). La purificación de este producto fue complicada, debido a que no se pudo obtener un sólido. Al

realizar su caracterización se pudo observar la presencia de una gran cantidad de grasa, por lo cual se intentó recristalizar con varias combinaciones de disolventes. Sin embargo, no fue posible, ya que el compuesto es muy soluble en la mayoría de los disolventes y cuando no es soluble se separa como un aceite y no precipita como un sólido. Por esto, la caracterización de este compuesto fue complicada, no se pudo obtener un rendimiento del producto y algunos estudios no se pudieron realizar para esta molécula.

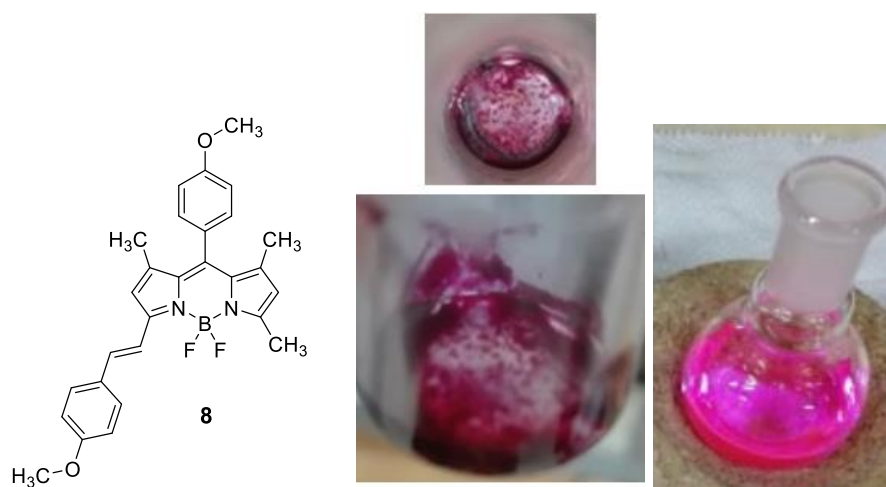


Figura 26. BODIPY-Metoxilo-1M (8) en estado sólido y en solución

La simetría en esta molécula se pierde por lo cual aparece una mayor cantidad de señales. En el espectro de RMN-¹H (Figura 27) se pueden observar cinco señales en la zona alifática debido a la presencia de cinco tipos de metilos diferentes. En 7.5 y 7.2 ppm se encuentran las señales correspondientes al alqueno y finalmente en 5.99 y 6.58 ppm los protones del anillo pirrólico. En el espectro de RMN-¹³C (Anexo: Figura 52) se puede observar veintidós señales, de las cuales cabe destacar la que se encuentra en 14.2 ppm que pertenece al metilo que no reaccionó y en 117.4 y 117.1 las señales correspondientes a los alquenos. También, se realizó espectroscopia de masas mediante la técnica de MALDI-TOF: m/z calculada para C₂₈H₂₇BF₂N₂O₂: 472.214 g/mol, encontrada: 472.518 g/mol.

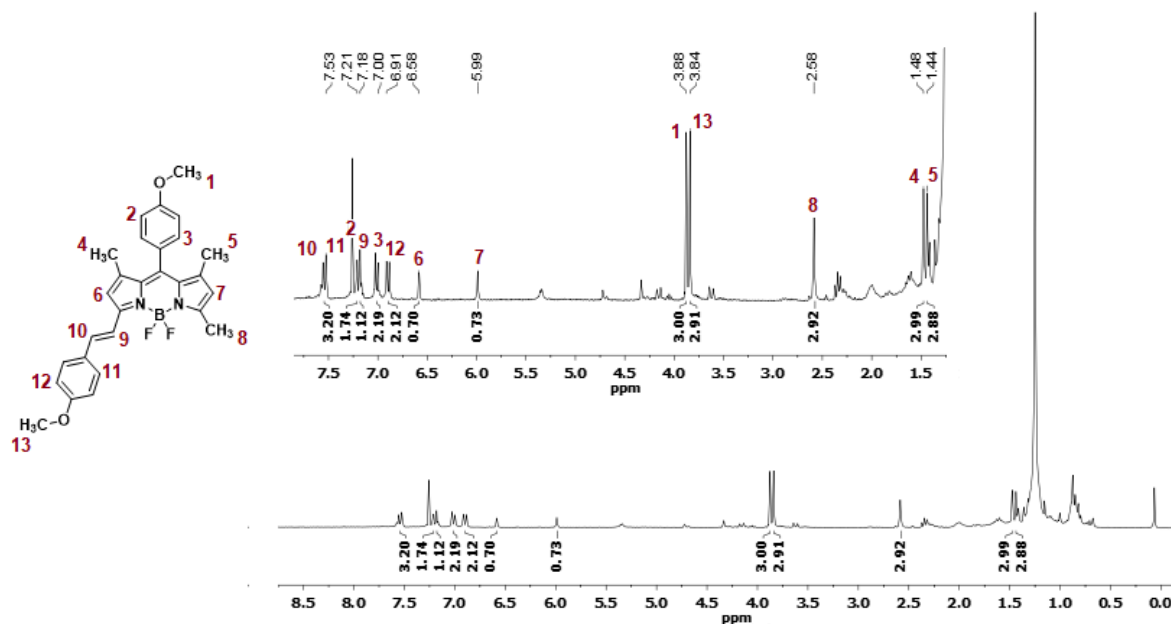
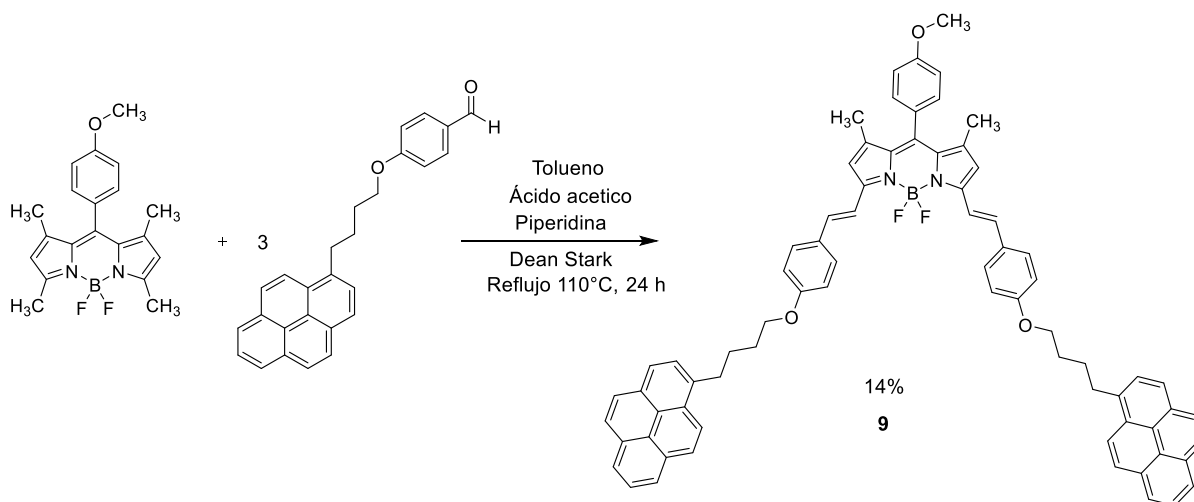


Figura 27. Espectro de RMN-¹H [400 MHz, CDCl₃] de *BODIPY-Metoxilo-1M* (8)

Una vez obtenida y caracterizada la molécula base, el siguiente paso fue la síntesis de BODIPY-Metoxilo con pireno en su estructura. Para ello, se utilizó el dendrón de generación cero (*Py1GOCHO* (2)), para lo cual se siguió un procedimiento similar al anterior, a través de una condensación de Knoevenagel. La ruta de síntesis utilizada se puede observar en el Esquema 11.



Esquema 11. Síntesis de *BODIPY-Metoxilo-2G0* (9)

Para la obtención de esta molécula se tuvieron problemas parecidos a la molécula BODIPY-Metoxilo-2M (7), una difícil purificación que conllevó a un bajo rendimiento de apenas el 14 %. Finalmente, se obtuvo un compuesto (*BODIPY-Metoxilo-2G0* (9)) de color dorado, que en disolución presenta un color azul marino intenso. La caracterización del compuesto comenzó con el espectro de RMN-¹H (Figura 28), donde se puede observar los cuatro multipletes característicos del pireno. En 7.59 ppm se observa un doblete con una J=16.3 Hz y otro en 7.19 ppm con una J=16.7 Hz (superpuesta con las señales del anillo aromático) que son las dos señales correspondientes a los protones del alqueno. Aparece también un singulete en 6.60 ppm que pertenece a los protones del anillo pirrólico. Finalmente, dos señales en la zona alifáticas para los dos tipos de metilos presentes en la molécula. En el espectro de RMN-¹³C (Anexo: Figura 54) se pueden observar la presencia de treinta y seis señales que concuerdan con la simetría de la molécula, siendo las más importantes las de 117.4 y 117.2 ppm que pertenecen a los carbonos del alqueno. También se realizó espectroscopia de masas mediante la técnica de MALDI-TOF: m/z calculada para C₇₄H₆₁BF₂N₂O₃: 1075.126 g/mol, encontrada: 1075.533 g/mol.

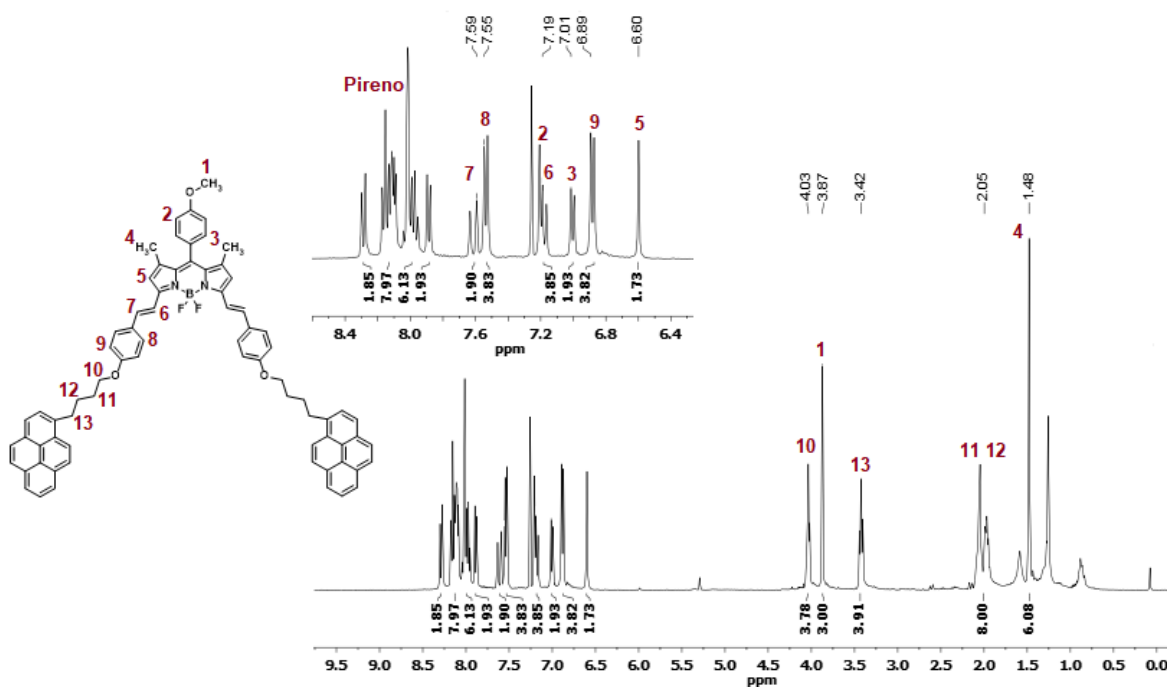


Figura 28. Espectro de RMN-¹H [400 MHz, CDCl₃] de *BODIPY-Metoxilo-2G0* (9)

En el espectro de RMN-¹³C (Anexo: Figura 56) se puede observar treinta y siete señales, entre ellas se encuentran las señales correspondientes a los alquenos en 117.8 y 117.4 ppm, las señales del pireno entre 130.2 y 123.9 ppm y siete señales en la zona alifática. Además, se realizó espectroscopia de masas con la técnica de MALDI-TOF: m/z calculada para C₄₇H₄₁BF₂N₂O₂: 714.662 g/mol, encontrada: 714.945 g/mol.

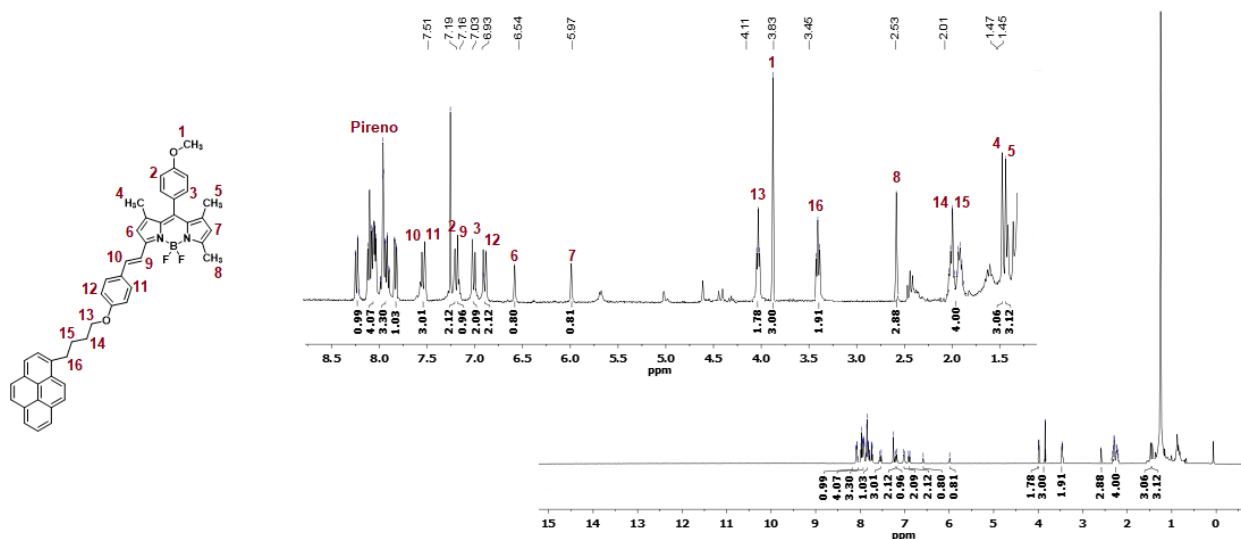


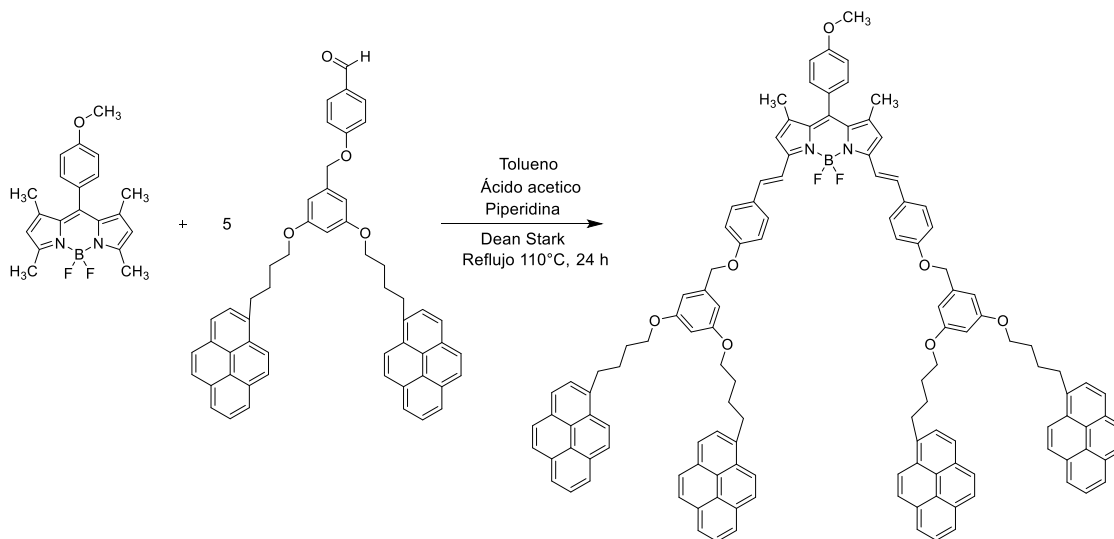
Figura 30. Espectro de RMN-¹H [400 MHz, CDCl₃] de *BODIPY-Metoxilo-1G0* (10)

La siguiente molécula para sintetizar, fue la que contiene el dendrón de primera generación *Py2G1CHO* (5), para la cual se siguió una ruta semejante a las moléculas anteriores (Esquema 12).

La síntesis de esta molécula se intentó en varias ocasiones. En un principio se recuperó la mayor parte del BODIPY, ya que éste prácticamente no reaccionaba. Esto debido a que el aldehído se descomponía antes de reaccionar, por lo cual se decidió hacer un calentamiento más suave para evitar la pérdida del aldehído.

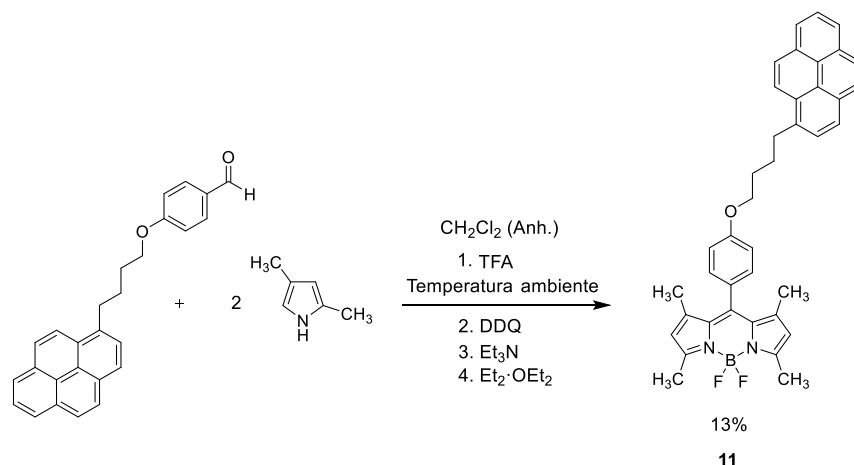
Al agregar tres equivalentes del aldehído contra uno de BODIPY solo se obtuvo en poca cantidad de la molécula mono-sustituida, por lo cual se decidió agregar un mayor exceso de aldehído (cinco equivalentes). Se pudo observar la presencia de la molécula di-sustituida (característica por su color azul y emisión en rojo, como

sus moléculas análogas), pero su purificación fue sumamente complicada; nunca se pudo obtener el compuesto puro y las cantidades obtenidas fueron mínimas al comparar con la cantidad de BODIPY y aldehído empleado para la reacción. Por esta razón se decidió no continuar con la síntesis de estos compuestos, dado que se perdía una gran cantidad de reactivos y el tiempo empleado era demasiado para poder obtener cantidades mínimas del compuesto final.



Esquema 12. Síntesis de BODIPY-Metoxilo-2G1

Con base en lo anterior se decidió sintetizar una nueva molécula para poder introducir más grupos donadores a la molécula de BODIPY. Por lo tanto, se hizo una modificación al BODIPY agregando un pireno en la posición meso. Para ello, el primer paso fue la síntesis del BODIPY funcionalizado en la posición 8. Por esto se siguió una ruta sintética similar a la mencionada para el compuesto *BODIPY-Metoxilo (6)*, utilizando esta vez el aldehído de generación cero (*Py1G0CHO (2)*). La ruta sintética se muestra en el Esquema 13.



Esquema 13. Síntesis de BODIPY-Pireno (11)

La purificación de este compuesto fue más complicada que la de su análogo el *BODIPY-Metoxilo (6)*, ya que al purificarlo por columna éste se cristalizó dentro de la misma. Esto hizo que la cantidad de *BODIPY-Pireno (11)* puro resultara en poca cantidad, lo que llevó a realizar varias columnas para poder obtenerlo puro. Esto a su vez hizo que su rendimiento bajara, obteniendo solo el 13%. Finalmente, se obtuvo un sólido color rojo que en disolución presenta un color verde característico del BODIPY.

En el espectro de RMN-¹H (Figura 31), se muestra la presencia de doce señales que integran correctamente para los hidrógenos del compuesto; cinco señales en la zona de alifáticos correspondiente a los metilos y la cadena alifática que contiene la molécula. En la zona de aromáticos aparecen los cuatro multipletes característicos del pireno, dos dobletes en 7.14 y 6.99 ppm con una J= 8.7 Hz (para ambas señales) que pertenecen a los protones del anillo aromático y un singulete en 5.96 ppm correspondiente a los hidrógenos del anillo pirrólico.

En el espectro de RMN-¹³C (Anexo: Figura 58), se pueden observar la presencia de treinta y un señales, que corresponden a las esperadas para la molécula, destacando las dieciséis del pireno que se encuentran entre 131.9 y 123.3 ppm y las señales de los metilos en 14.6 ppm. Por último, se realizó espectroscopia de masas mediante la técnica de MALDI-TOF: m/z calculada para C₃₉H₃₅BF₂N₂O: 596.513 g/mol, encontrada: 597.165 g/mol.

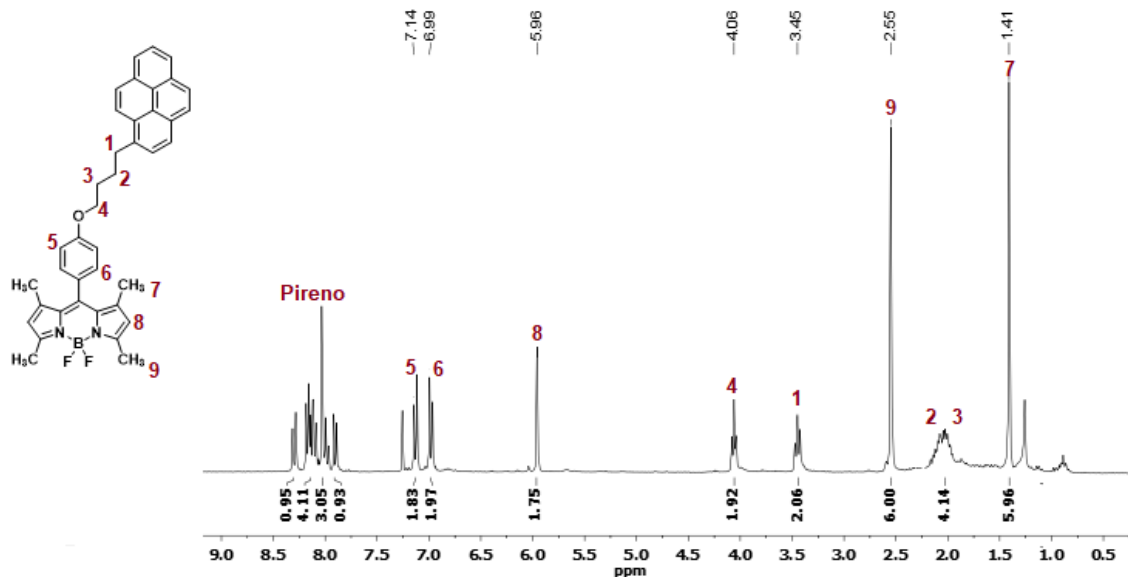
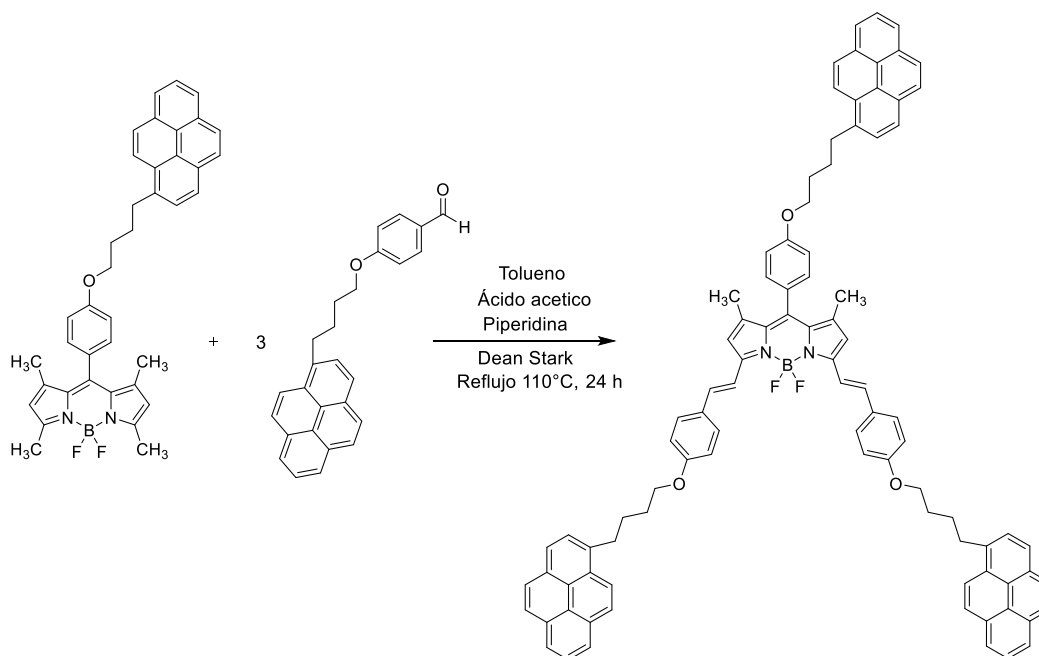


Figura 31. Espectro de RMN-H¹ [400 MHz, CDCl₃] de BODIPY-Pireno (11)

Una vez obtenido y caracterizado el compuesto anterior, se realizó una condensación de Knoevenagel, (Esquema 14) entre el BODIPY-Pireno (11) y el Py1G0CHO (2) para así poder obtener una molécula que contiene tres pírenos en las posiciones 3, 5, 8.



Esquema 14. Síntesis de BODIPY-Pireno-2G0

La síntesis de *BODIPY-Pireno-2G0* se realizó, pero la purificación de la molécula mono-sustituida como di-sustituida no se pudo llevar a cabo por completo debido a la presencia de impurezas que presentan características similares a los compuestos de interés. Finalmente, el tiempo no permitió continuar con el estudio de este compuesto, solo se logró realizar una espectroscopia de masas en la cual se puede corroborar la presencia de ambas moléculas, para la molécula mono-sustituida con la técnica de MALDI-TOF: m/z calculada para $C_{66}H_{55}BF_2N_2O_2$: 956.437 g/mol, encontrada: 956.958 g/mol mientras que para la molécula di-sustituida calculada para $C_{93}H_{75}BF_2N_2O_3$: 1317.484 g/mol, encontrada: 1317.926 g/mol.

6.2 Estudio de las propiedades ópticas (UV-vis)

Las propiedades ópticas de los compuestos a base de BODIPY, se caracterizaron por las espectroscopias de absorción y emisión electrónica, en la región del UV-Visible. Los espectros se realizaron en THF grado HPLC con el fin de evitar la presencia de contaminantes que pudiesen interferir con las propiedades ópticas de dichos compuestos.

La primera serie que se analizó fue aquella que no contiene grupos pireno en su estructura. Para ello, se comparó la absorción de los compuestos mono y di-sustituidos con grupos metoxilo (**8** y **7**) con la absorción del BODIPY sin sustituyentes (**6**).⁽²⁶⁾

El espectro de absorción del compuesto **6** muestra la banda de absorción característica de los BODIPYs en una λ_{max} = 501 nm que corresponde a la transición de $S_0 \rightarrow S_1$ del BODIPY y una pequeña banda entre $\lambda=320$ y 370nm correspondiente a la transición $n \rightarrow \pi^*$ de los electrones libres del grupo metoxilo.⁽⁴⁸⁾

Al compararlos con los compuestos **7** y **8** (Figura 32), se puede observar un desplazamiento batocrómico muy evidente debido al aumento de la conjugación

del sistema. Así pues, para el compuesto **8** y **7** se obtiene una λ_{\max} = 570 y 640 nm respectivamente, debido a la transición de $S_0 \rightarrow S_1$ del BODIPY, además la aparición de bandas “hombro” en λ = 532 y 590 nm resultante de la transición entre los modos vibracionales 0-1. Finalmente, una banda de absorción amplia débil en λ = 335 y 369 nm asignada a las transiciones de S_0-S_n ($n \geq 2$) del resto del BODIPY⁽³⁹⁾, que se superpone a la banda de transición correspondiente al grupo metoxilo.

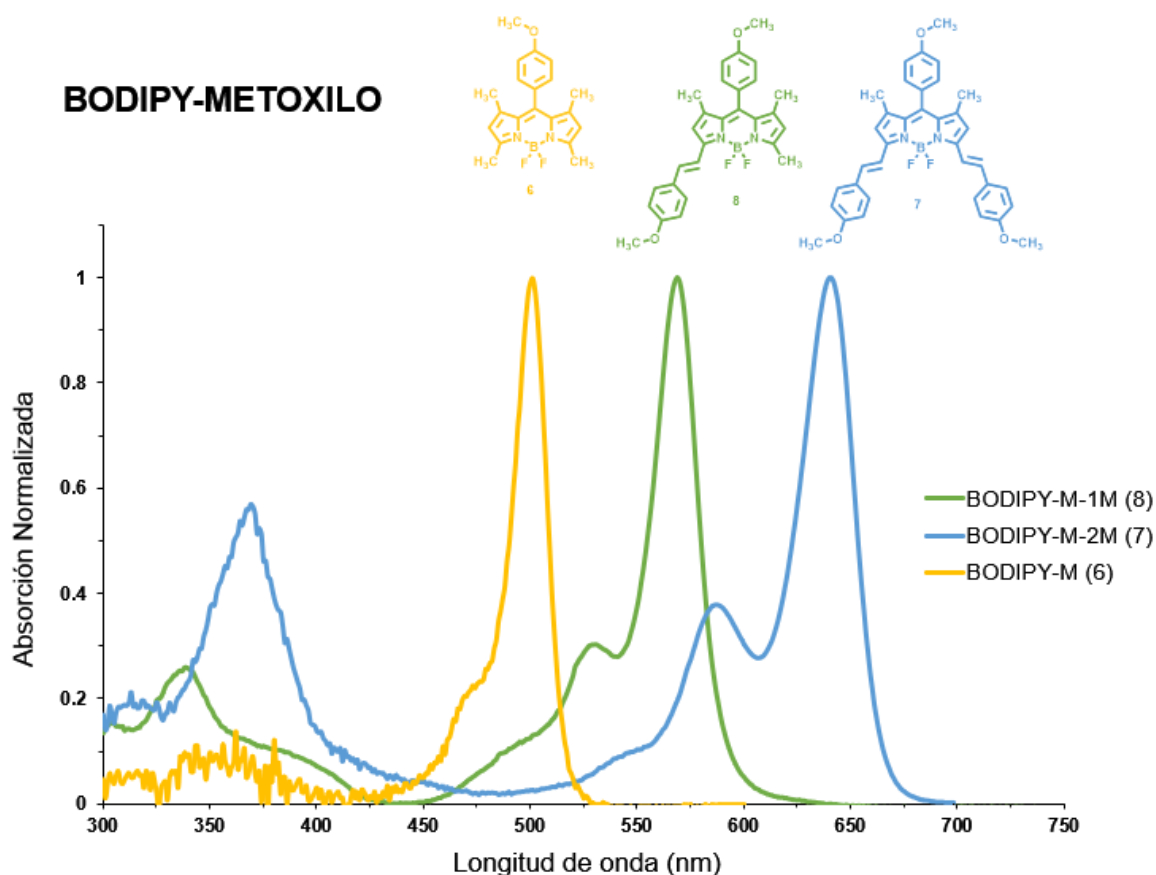


Figura 32. Espectros de absorción normalizados para los compuestos a base de BODIPY sin pireno

La siguiente serie que se estudio fue aquella que cuenta con grupos pireno en su estructura. Para ello, se tomó como base dos moleculas de BODIPY que contienen dendrones de generación cero (BODIPY-G0 (**11**)) y primera generacion (BODIPY-G1) a base de pireno en la posicion meso, para los cuales las propiedades de absorcion y emisión ya han sido reportadas anteriormente.⁽²⁶⁾

Para los compuestos BODIPY-G0 y BODIPY-G1 se puede observar que tienen la misma banda característica del BODIPY en $\lambda_{\max}=501$ nm, pero también muestra las señales características de pireno. Se pueden identificar dos diferentes transiciones: la primera a $\lambda=277$ nm, la cual es la transición $S_0 \rightarrow S_3$ y la otra con longitud de absorción $\lambda=344$ nm, debida a la transición $S_0 \rightarrow S_2$. Como se puede observar en la Figura 33, los espectros de absorción son prácticamente iguales, solo difieren en la intensidad de las bandas. Esto se debe a que en ambas moléculas existe una proporción diferente de BODIPY y pireno (1:1 o 1:2), y no existe un desplazamiento de la longitud de onda porque la introducción del dendrón de generación cero o primera, no afecta en la estructura conjugada del BODIPY.

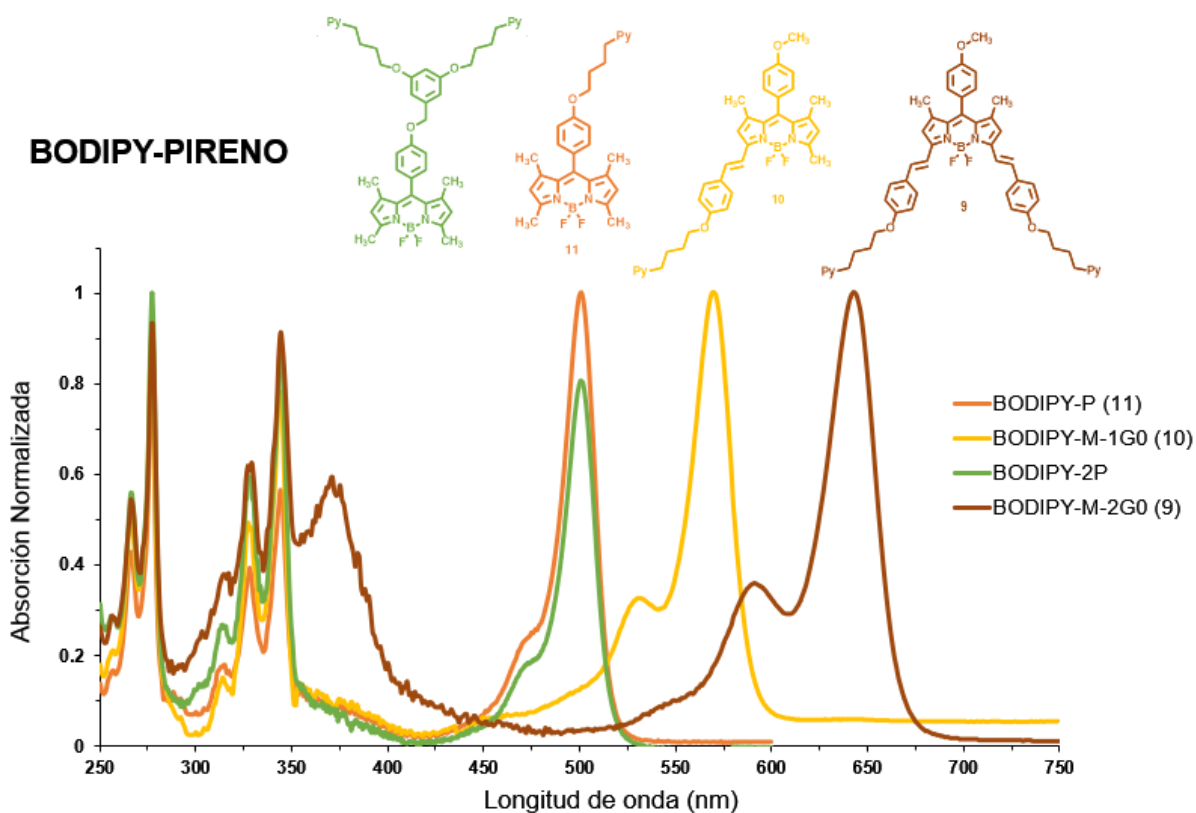


Figura 33. Espectros de absorción normalizados para los compuestos a base de BODIPY-pireno

Al compararlos con los compuestos **10** y **9**, se puede observar que al aumentar la conjugación de BODIPY ocurre un desplazamiento batocrómico muy notorio, por lo cual para los compuestos **10** y **9** se obtiene una $\lambda_{\max}= 569$ y 642 nm

respectivamente, debido a la transición de $S_0 \rightarrow S_1$ del BODIPY, además de la aparición de bandas “hombro” en $\lambda = 530$ y 591 nm resultante de la transición entre los modos vibracionales 0-1. Para el compuesto **9**, se puede observar una banda en $\lambda = 370$ nm que puede ser asignada a las transiciones de S_0-S_n ($n \geq 2$) del resto del BODIPY. Finalmente, en ambos compuestos se pueden observar las señales características de pireno, debidas a dos diferentes transiciones: la primera a $\lambda = 277$ nm, la cual es la transición $S_0 \rightarrow S_3$ y la otra con longitud de onda de absorción en $\lambda = 344$ nm, debida a la transición $S_0 \rightarrow S_2$.

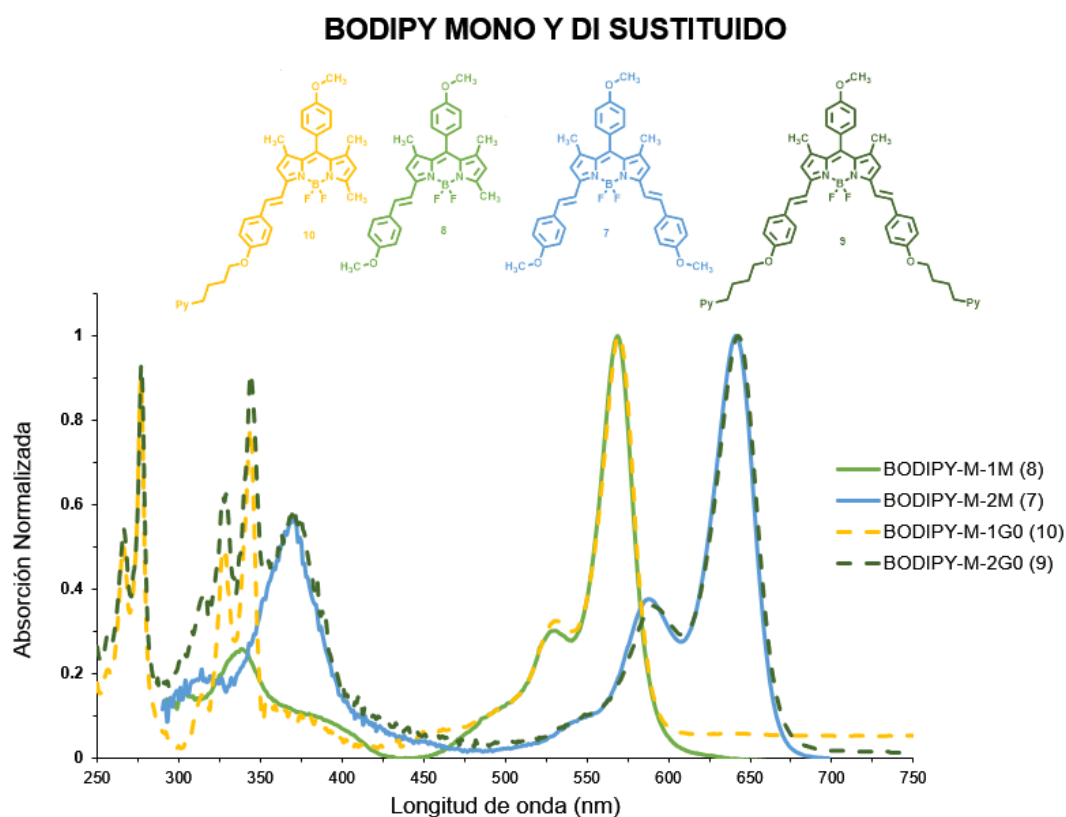


Figura 34. Espectros de absorción normalizados para los compuestos de BODIPY mono y di sustituidos

Al hacer una comparación entre los cuatro nuevos compuestos (Figura 34), se puede observar que el comportamiento de las moléculas mono-sustituidas (**8** y **10**) presentan un espectro de absorción prácticamente igual con una $\lambda_{\max} = 570$ nm y un “hombro” en $\lambda = 532$ nm, solo difieren en la presencia de las señales de pireno.

Así mismo, los compuestos disustituidos (**7** y **9**) presentan una banda con $\lambda_{\text{max}}=640$ nm y un “hombro” en $\lambda=590$ nm, además de una banda en $\lambda=369$ nm.

Teniendo en cuenta esto, cabe destacar que la adición del grupo pireno en la molécula de BODIPY no afectó la longitud de onda de absorción. Esto es de esperarse, porque al igual que las moléculas BODIPY-G0 y BODIPY-G1, el grupo pireno no está conjugado con el BODIPY, por lo cual no afecta el desplazamiento. Esto, se ve reflejado al comparar los compuestos mono y di sustituidos, ya que al aumentar la conjugación (el número de sustituyentes) se consigue un desplazamiento batocrómico (hacia el rojo).

Otro estudio importante que se realizó fue el cálculo del coeficiente de extinción molar (ϵ), el cual se realizó por medio de curvas de calibración. Utilizando la ley de Beer-Lambert, se trazó una curva de concentración en función de la absorbancia y por medio del cálculo de la pendiente, se determinó el valor del coeficiente de extinción molar de los productos. Estas curvas se realizaron, utilizando el coeficiente de extinción molar del pireno ($4400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) para el compuesto **9** y BODIPY- M (**6**) ($77,500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) para el compuesto **7**, como referencia para aproximar la concentración necesaria para que la absorbancia se encontrara en valores entre 0 y 1.

Dado que para la determinación del coeficiente de extinción molar (ϵ), es necesario conocer con exactitud las concentraciones de las disoluciones. Para los compuestos **8** y **10** no se logró obtener dicho parámetro, ya que los compuestos no pueden ser pesados con exactitud debido al problema de retención de grasa que se discutió anteriormente.

Los resultados obtenidos para los compuestos **7** y **9** se muestran en la tabla 1. Como se puede observar, los coeficientes de extinción molar no se ven afectados de manera significativa por la presencia de pireno en las moléculas, por lo que no se presenta una interacción electrónica fuerte entre ambos cromóforos.

Tabla 1. Coeficientes de extinción molar (ϵ), para la serie de compuestos derivados de BODIPY con sus correspondientes bandas de absorción

Compuesto	λ (nm)	ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)
BODIPY-M-2M	369	39,000
	590	25,500
	640	70,000
BODIPY-M-2G0	344	84,500
	369	40,000
	590	26,500
	642	71,000

Asimismo, al compararlo con las moléculas BODIPY-G0 y BODIPY-G1 (tabla 2), se puede observar que en la banda perteneciente al BODIPY todas cuentan con un coeficiente de 70,000 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ aproximadamente, mientras que para aquellos que cuentan con pireno es su estructura se puede observar que, si en la molécula hay un pireno, se tiene un coeficiente de 47,500 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹; mientras que si se tiene dos grupos pireno es de aproximadamente 90,000 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹, lo cual es razonable ya que el número de unidades de pireno es mayor.

Tabla 2. Coeficientes de extinción molar (ϵ), para una serie de compuestos derivados de BODIPY sustituidos en la posición meso con sus correspondientes bandas de absorción ⁽²⁶⁾

Compuesto	λ (nm)	ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)
BODIPY-M	501	77,500
BODIPY-G0	344	47,500
	501	75,000
BODIPY-G1	344	88,000
	501	70,000

6.3 Estudio de propiedades luminiscentes (Fluorescencia)

Los estudios de fluorescencia se realizaron para los compuestos **7** y **9**. Las excitaciones se realizaron a $\lambda = 344$ nm para la banda de pireno y 640 nm para el BODIPY. Las mediciones se realizaron por triplicado con una absorbancia aproximada de 0.05 en THF a temperatura ambiente.

El espectro de fluorescencia para el compuesto **7**, cuando la excitación se realiza a 640 nm se puede observar un máximo a 652 nm que representa la transición de $S_1 \rightarrow S_0$ del BODIPY. Asimismo, como se puede observar en la Figura 35 se presenta un ligero desplazamiento de Stokes de 12 nm.

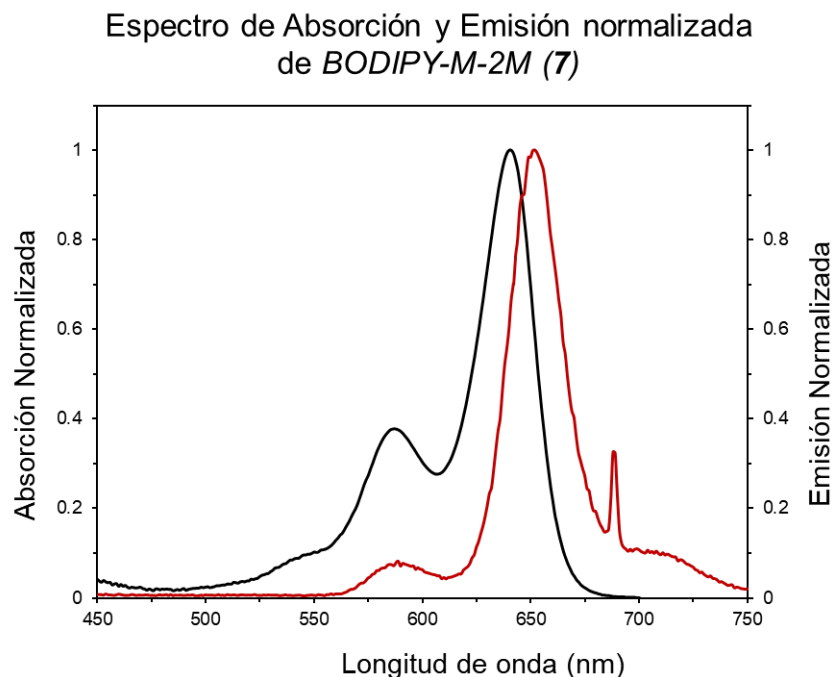


Figura 35. Espectro de absorción y emisión normalizada para el compuesto 7

Para el compuesto **9** cuando la molécula es excitada a 344 nm, se puede observar emisión residual de pireno a 375 nm, al igual que la emisión del BODIPY a 655 nm. Esta emisión del BODIPY es un claro ejemplo del fenómeno de transferencia de energía que se está generando entre el pireno y el BODIPY, ya que excitando a 344 nm el BODIPY debería de presentar una emisión de menor intensidad a la que se observa en presencia de grupos pireno.

El pireno se encuentra en el estado excitado y cede su energía al BODIPY. Dicho fenómeno es tan rápido que en el fluorímetro solo se logra observar la desaparición de las bandas del pireno y la banda intensa de emisión correspondiente al BODIPY, como se muestra en la Figura 36.

Espectro de Absorción y Emisión normalizada de *BODIPY-M-2G0* (9)

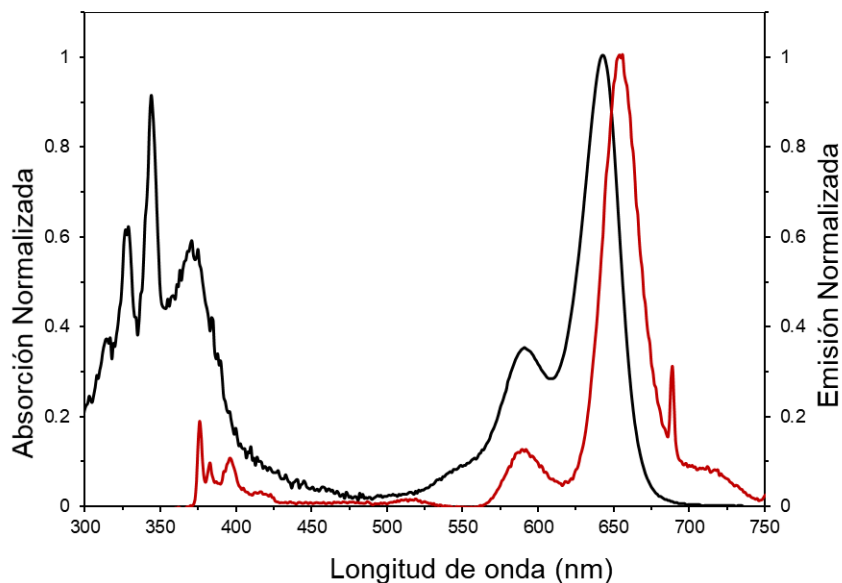


Figura 36. Espectro de absorción y emisión normalizada por el compuesto 9

Un aspecto importante que se determinó fue el rendimiento cuántico relativo, el cual se calculó utilizando la ecuación 3.

Para conocer el rendimiento cuántico en el caso del pireno, se utilizó quinina como estándar en una solución 1M de H₂SO₄. El comportamiento espectrofotométrico que presenta la quinina es similar al que presenta el pireno, con un rendimiento cuántico de 0.55. El estándar utilizado para el núcleo del BODIPY fue la Rhodamina B en agua, con un rendimiento cuántico de 0.81. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Rendimientos cuánticos de los compuestos 8 y 10

Compuesto	Φ_{pireno} $\lambda_{\text{ex}}=344$	Φ_{bodipy} $\lambda_{\text{ex}}=344$	Φ_{bodipy} $\lambda_{\text{ex}}=590$
BODIPY-M-2M	-	0.13	0.31
BODIPY-M-2G0	0.018	0.28	0.32

Para poder entender mejor los resultados obtenidos es necesario recordar que al excitar una molécula de pireno a 375 nm, esta tiene un valor de rendimiento cuántico de 0.6, en solución de ciclohexano. ⁽²³⁾

Además, también es importante mencionar las propiedades fotofísicas del precursor de pireno (*Py1G0CHO* (**2**)). En el espectro de absorción (Figura 37) se puede observar las típicas bandas de absorción del pireno a 280 nm, debida a la transición $S_0 \rightarrow S_3$, seguida de la segunda a 344 nm debida a la transición $S_0 \rightarrow S_2$. Finalmente, también fue reportado su coeficiente de extinción molar (ϵ) a 344 nm, que es de $54,000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y su rendimiento cuántico $\Phi_{\text{pireno}}: \lambda_{\text{ex}}=344$ es 0.3. ⁽²⁶⁾

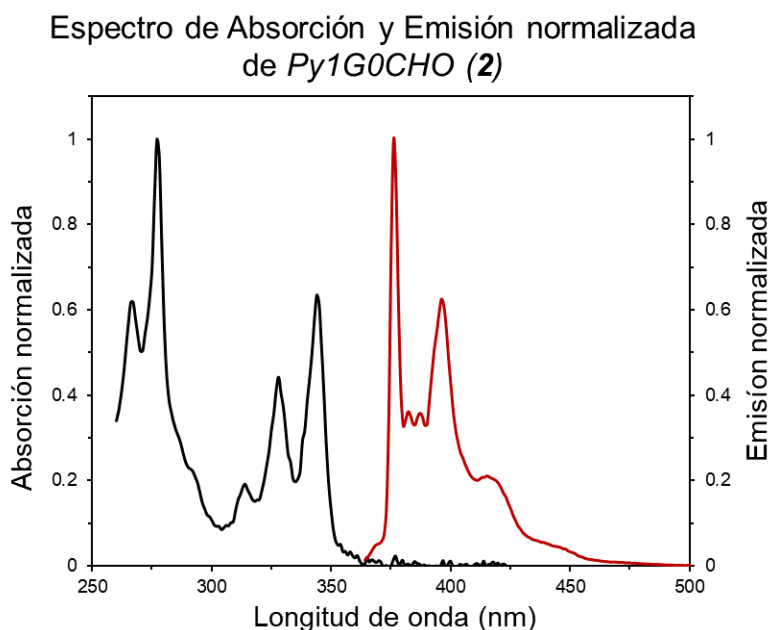


Figura 37. Espectro de absorción y emisión normalizada por el compuesto 2

Para el compuesto **7** se puede observar que, al excitar la molécula a 344 nm, el BODIPY presenta un rendimiento cuántico inferior en comparación con el valor obtenido al excitarlo a 590 nm.

Para el compuesto *BODIPY-Metoxilo-2G0* (**9**), se puede observar que el rendimiento cuántico obtenido a una $\lambda_{\text{ex}}=344$ es de 0.018, mientras que para el compuesto *Py1G0CHO* (**2**) es de 0.3, lo cual implica que el pireno, en el caso del compuesto **9** está actuando como donador de energía a la molécula de BODIPY.

Esto con base a que el rendimiento cuántico para el BODIPY es del 0.28, lo cual es mayor que el de su molécula análoga sin pírenos (*BODIPY-Metoxilo-2M (7)*). Esto es una prueba más de la presencia de transferencia de energía.

Tabla 4. Rendimientos cuánticos derivados de BODIPYs ⁽²⁶⁾

Compuesto	Φ_{pireno} $\lambda_{\text{ex}}=344$	Φ_{bodipy} $\lambda_{\text{ex}}=344$	Φ_{bodipy} $\lambda_{\text{ex}}=475$
BODIPY-M	-	0.32	0.71
BODIPY-G0	0.0085	0.48	0.65
BODIPY-G1	0.0097	0.49	0.71

Al comparar los compuestos **7** y **9** con los BODIPYs sin sustitución (Tabla 4), se puede observar una disminución significativa al introducir dos grupos sustituyentes, lo que posiblemente se atribuye a la transferencia de energía y la conversión interna de las moléculas más conjugadas.

6.4 Estudio de la transferencia de energía (E_{FRET})

Para calcular la eficiencia de transferencia de energía E_{FRET} se emplea la Ecuación 5.

$$E_{\text{FRET}} = 1 - \frac{I_{(D+A)}}{I_{(D)}} \dots\dots\dots (5)$$

Para el compuesto **9** se obtiene un % $E_{\text{FRET}}= 96.2\%$ con esto podemos concluir que existe un proceso de transferencia de energía muy eficiente del donador (pireno) al aceptor (BODIPY) después de excitar al donador a $\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$.

Como se mencionó previamente la eficiencia FRET depende mucho de la distancia entre los cromóforos. En este caso las moléculas fueron diseñadas para tener una estructura flexible que permite el acercamiento e interacción de los cromóforos. Esto provoco que la transferencia de energía sea muy eficiente, lo cual se ve reflejado en los resultados obtenidos.

No se observó la presencia del excímero, por lo que el proceso de transferencia de energía es dominante.

7.0 Conclusiones

- Se realizó exitosamente la síntesis de una serie de compuestos conjugados con grupos donador-aceptor pireno-BODIPY
- Se caracterizaron cada uno de estos compuestos y sus intermediarios, utilizando las técnicas de RMN, espectroscopia de masas.
- Para los compuestos finales se realizaron estudios de espectroscopia UV-vis y fluorescencia.
- Se pudo observar que a medida que se aumentó el grado de conjugación (número de sustituyentes) del BODIPY el desplazamiento batocrómico es mayor, pasando de una $\lambda_{\max} = 501 \text{ nm}$ a $\lambda_{\max} = 642 \text{ nm}$, para los compuestos di sustituidos
- Se obtuvo el coeficiente de extinción molar para los compuestos **8** y **10**, para los cuales se observaron valores comparables con los reportados en la literatura para compuestos similares
- Se calcularon los rendimientos cuánticos para los compuestos **8** y **10**. Se observó que el BODIPY tiene un rendimiento cuántico inferior cuando el pireno no está presente en la estructura, al excitar la molécula en 344nm, confirmando así la transferencia de energía.
- Se obtuvo la eficiencia de transferencia de energía (E_{FRET}), mostrando valores de eficiencia del 96%, para el compuesto **10**, lo cual confirma que es un proceso altamente eficiente.

8.0 Perspectivas

Los compuestos a base de pireno-BODIPY tiene un gran potencial debido a su eficiente transferencia de energía tal como se pudo observar en los resultados de este proyecto.

Por lo cual la profundización de este proyecto es de gran interés, así que se continuara con la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades fotofísicas del compuesto BODIPY-P-2G0 para poder estudiar el efecto de otro grupo pireno unido a la molécula de BODIPY.

Asimismo, se desea sintetizar una serie de compuestos análogos utilizando como núcleo la molécula de BODIPY sustituida con un dendrón de primera generación en la posición meso. Esto para poder estudiar con mayor profundidad este tipo de compuestos Donador-Aceptor a base de pireno-BODIPY. Las estructuras de dichas moléculas se ilustran en la Figura 38.

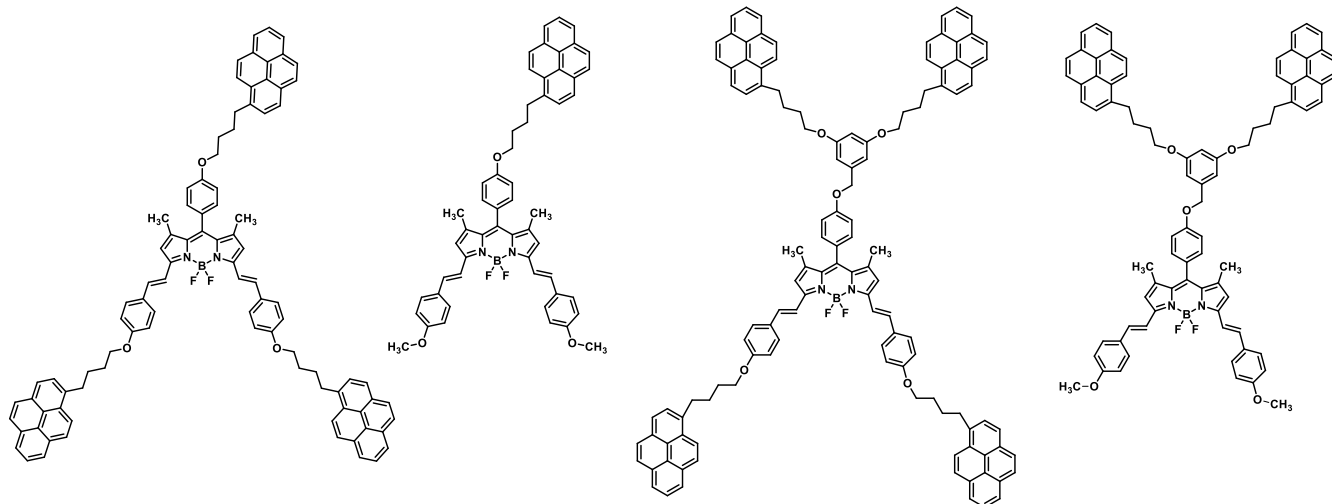


Figura 38. Estructura de una nueva familia de compuestos a base de pireno-BODIPY

9.0 Referencias

1. Buhleier, E., Wehner, W., Vögtle, F. *Synthesis (Stuttg)*. **1978**, 2, 155-158. doi: 10.1055/s-1978-24702.
2. Caminare, A.-M., Laurent, R., Zablocke, M., Majoral, J.-P. *Molecules*. **2012**, 17, 13605-13621. doi: 10.3390/molecules171113605.
3. Tomalia, A. D., Fréchet, J. M. J. *J Polym Sci A Polym Chem*. **2002**, 40, 2719-2728 doi: 10.1002/pola.10301.
4. Hawker, C. J., Fréchet, J. M. J. *Macromolecules*. **1990**, 23, 4726-4729. doi: 10.1021/ma00223a036.
5. D' Emanuele, A., Attwood, D. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, 57, 2147-2162. doi: 10.1016/j.addr.2005.09.012.
6. González-Méndez, I., Solano, J. D., Porcu P., Ruiu, A., Rojas-Aguirre, Y., River, E., *J. Mol. Struct.* **2019**, 1177, 143-15. doi: 10.1016/j.molstruc.2018.09.044.
7. Román, A., Flores, J. C. *New J. Chem.* **2007**, 31, 1161-1191. doi: 10.1039/b615761k.
8. Peng, X., Pan, Q., Rempel, G. L. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1619-1628. doi: 10.1039/b716441f.
9. Balzani, V., Ceroni, P., Maestri, M., Vicineli, V. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2003**, 7, 657-665. doi: 10.1016/j.cbpa.2003.10.001.
10. Ceroni, P., Bergamini, G., Marchioni, F., Balzani, V. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 453-473. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2005.01.003.
11. Szent-Gyorgyi, C., Schmidt, B. F., Fitzpatrick, J. A. J., Bruchez, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11103-11109. doi: 10.1021/ja9099328.
12. Balzani, V., Bergamini, G., Ceroni, P., Marchi, E. *New J. Chem.* **2011**, 35, 1944-1954. doi: 10.1039/c1nj20142e
13. Lakowicz, J. R. *Principles for Fluorescence Spectroscopy*. **2006**, ISBN: 0387312781.
14. Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. **2001**, ISBN: 3-527-29919-X

15. Valle Lazaro, J. C. D.C., Catalan Sierra, F. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 19, 15-21. doi: 10.1039/C9CP00739C.
16. Fery-Forgues, S., Lavebre, D. *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 1260-1264. doi: 10.1021/ed076p1260.
17. Medintz, I. L., Hildebrandt, N., *FRET-Förster resonance energy transfer: from theory to applications.* **2014**, ISBN 9783527656028.
18. Fan, L.-J., Jones, W. E. *Photochem Photophysics Polym Mater.* **2010**, 1-39. doi: 10.1002/9780470594179.ch1
19. Della-Pelle, A.-M., Thayumanavan, S. *Bioinspiration and Biomimicry in Chemistry: Reverse-Engineering Nature, capitulo 13.* **2012**, ISBN: 978-0-470-56667-1.
20. Zaragoza-Galán, G., Fowler, M. A., Duhamel, J., Rein, R., Solladié, N., Rivera, E. *Langmuir.* **2012**, 28, 11195-11205, doi:10.1021/la301284v.
21. Figueira-Duarte, T. M., Müllen, K. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7260-7314. doi: 10.1021/cr100428a.
22. Duhamel, J. *Polymers.* **2012**, 4, 211-239. doi:10.3390/polym4010211.
23. Winnik, F. M. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 587-614. doi:10.1021/cr00018a001.
24. Kumar, V., Bahadur, S., Kundu, S., Patra, A. *J. Mater. Chem. C.* **2018**, 6, 12086-12094. doi: 10.1039/c8tc03035a.
25. Rodríguez-Alba, E., Ortíz-Palacios, J., Vonlanthen, M., Rojas-Montoya, S. M., Porcu, P., Ruiu, A., Rivera, E. *J. Mol. Struct.* **2019**, 1183, 28-36. doi: 10.1016/j.molstruc.2019.01.078.
26. Porcu, P., Vonlanthen, M., Ruiu, A., González-Méndez, I., Rivera, E. *Molecules.* **2018**, 10, 1062-1086. doi:10.3390/polym10101062.
27. Cevallos-Valejo, A., Vonlanthen, M., Porcu, P., Ruiu, A., Rivera, E. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 1319-1323. doi: 10.1016/j.tetlet.2017.02.054.
28. Treibs, A., Kreuzer, F.-H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 718, 208-223. doi: 10.1002/jlac.19687180119.
29. Ulrich, G., Ziesel, R., Harriman, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1184-12. doi: 10.1002/anie.200702070.
30. Loudet, A., Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4891-4932. doi: 10.1021/cr078381n.

31. Karolin, J., Johansson, L. B.-A., Strandberg, L., Ny, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7801-7806. doi: 10.1021/ja00096a042.
32. Tram, K., Yan, H., Jenkins, H. A., Vassiliev, S., Bruce, D. *Dyes Pigment.* **2009**, 82, 392-395. doi: 10.1016/j.dyepig.2009.03.001.
33. Boens, N., Leen, V., Dehaen, W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1130-1172. doi: 10.1039/c1cs15132k.
34. Leen, V., Yuan, P., Wang, L., Boens, N., Dehaen, W. *Org. Lett.* **2012**, 14, 6150-6153. doi: 10.1021/ol3028225.
35. Wang, L., Wang, J.-W., Cui, A., Cai, X.-X., Wan, Y., Chen, Q., He, M.-Y., Zhang, W. *RSC Adv.* **2013**, 3, 9219-9222. doi: 10.1039/c3ra41298a.
36. Rohand, T., Baruah, M., Qin, W., Boens, N., Dehaen, W. *Chem. Commun.* **2006**, 266-268. doi: 10.1039/b512756d.
37. Krumova, K., Cosa, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17560-17569. doi: 10.1021/ja1075663.
38. Dost, Z., Atilgan, S., Akkaya, E.U. *Tetrahedron.* **2006**, 62, 8484-8488. doi: 10.1016/j.tet.2006.06.082.
39. Tao, J., Sun, D., Sun, L., Li, Z., Fu, B., Liu, J., Zhang, L., Wang, S., Fang, Y., Xu, H. *Dyes Pigment.* **2019**, 168, 166-174. doi: 10.1016/j.dyepig.2019.04.054.
40. Goze, C., Ulrich, G., Ziesel, R. *Org. Lett.* **2006**, 8, 4445-4448. doi: 10.1021/ol061601j.
41. Liu, J.-Y., Yeung, H.-S., Xu, W., Li, X., Ng, D. K. P. *Org. Lett.* **2008**, 10, 5421-5424. doi: 10.1021/ol8023677.
42. Gotor, R., Costero, A. M., Gaviña, P., Gil, S., Parra, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 8, 1515-1520. doi: 10.1002/ejoc.201201504.
43. Yang, Y., Zhang, L., Gao, C., Xu, L., Bai, S., Liu, X. *RSC Adv.* **2014**, 4, 38119-38123. doi: 10.1039/c4ra04759a.
44. Ziesel, R., Rihn, S., Harriman, A. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11942-11953. doi: 10.1002/chem.201001142.
45. Ziesel, R., Goze, C., Ulrich, G., Césarío, M., Retailleau, P., Harriman, A., Rostron, J. P. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 7366-7378.
46. Donuru, V. R., Zhu, S., Green, S., Liu, H. *Polymer.* **2010**, 51, 5359-5368.

doi: 10.1016/j.polymer.2010.09.029.

47.Pretsch, E., Bühlmann, P., Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds*, **2009**, ISBN 978-3-540-93809-5.

48.Kumar-Trivedi, M., Branton, A., Trivedi, D., Nayak, G., Saikia, G., Jana, S. *Org Chem Curr Res*. **2015**, 4, 152-157. doi: 10.4172/2161-0401.1000152.

10.0 ANEXOS

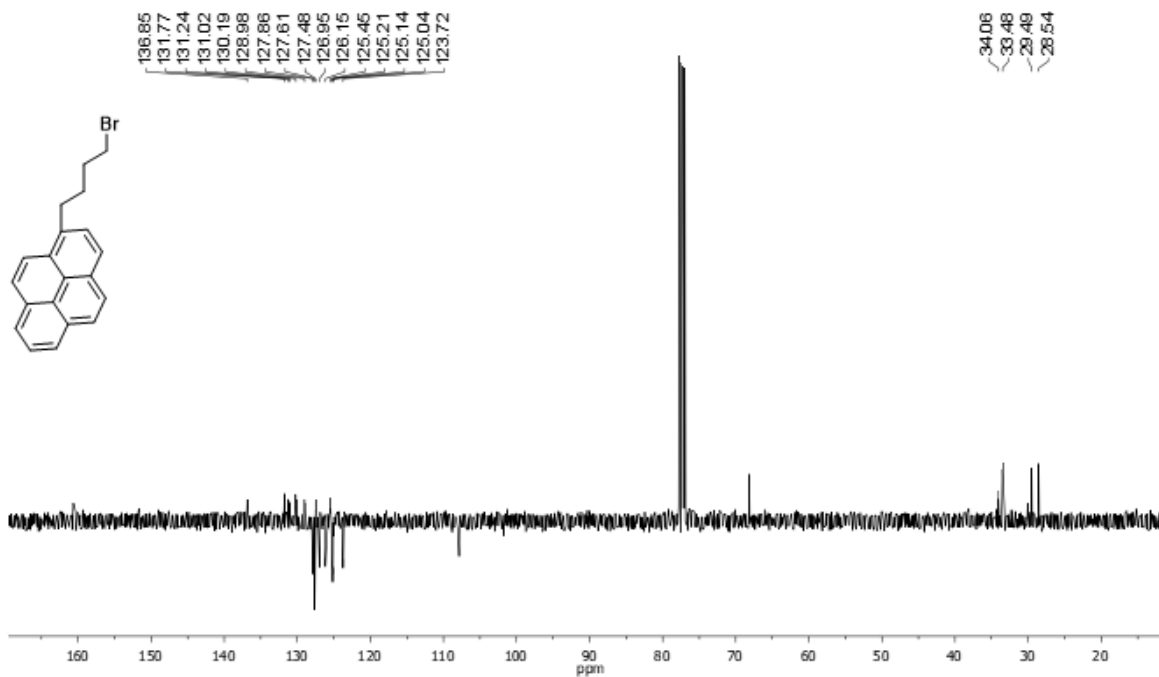


Figura 39. Espectro de RMN-¹³C APT [100 MHz, CDCl₃] de *Py1G0Br* (1)

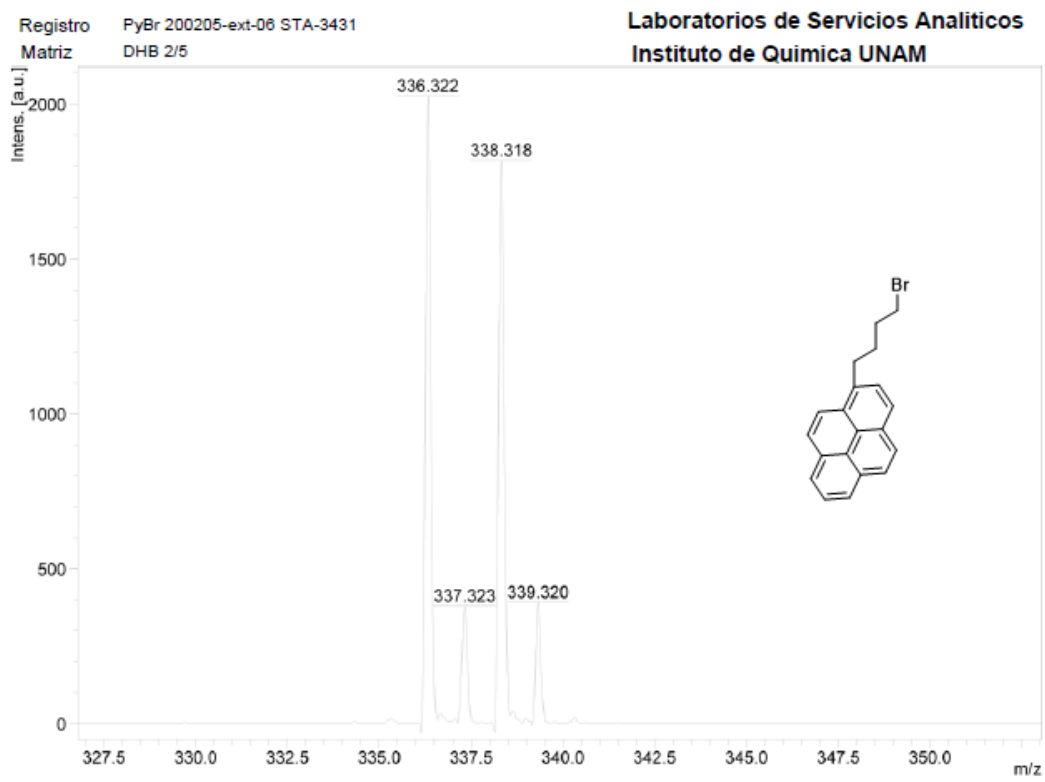


Figura 40 Espectro de MALDI-TOF de *PyG0Br* (1)

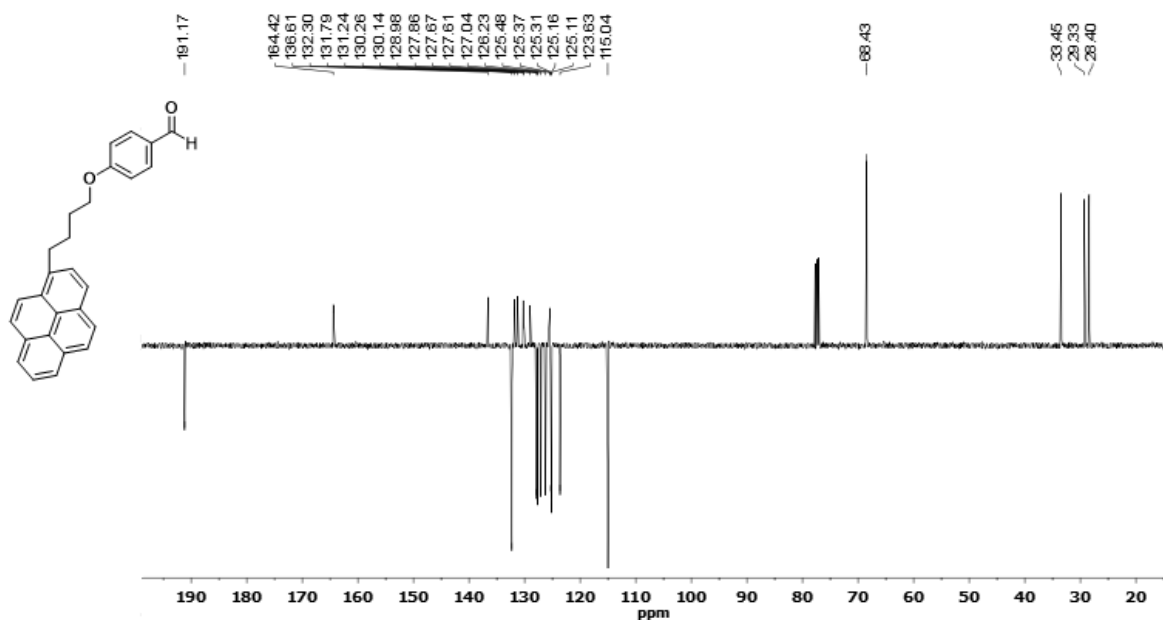


Figura 41. Espectro de RMN-¹³C APT [100 MHz, CDCl₃] de *PyGOCHO* (2)

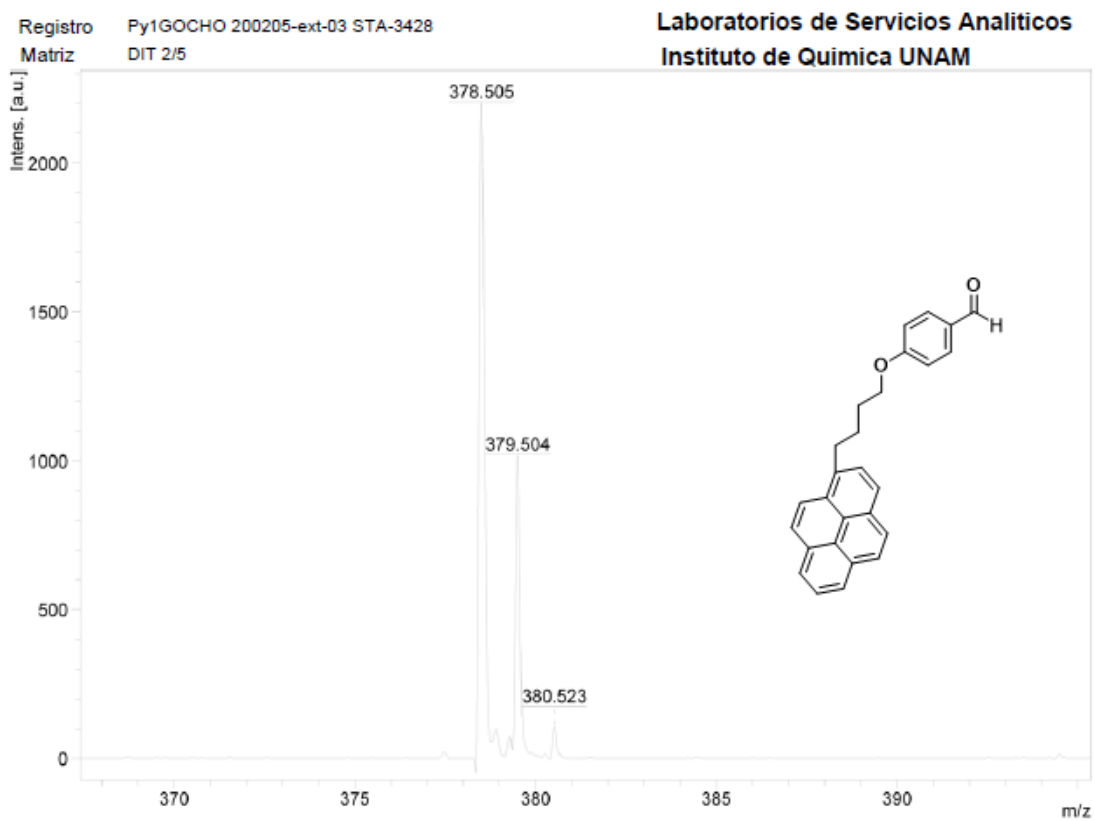


Figura 42. Espectro de MALDI-TOF de *PyGOCHO* (2)

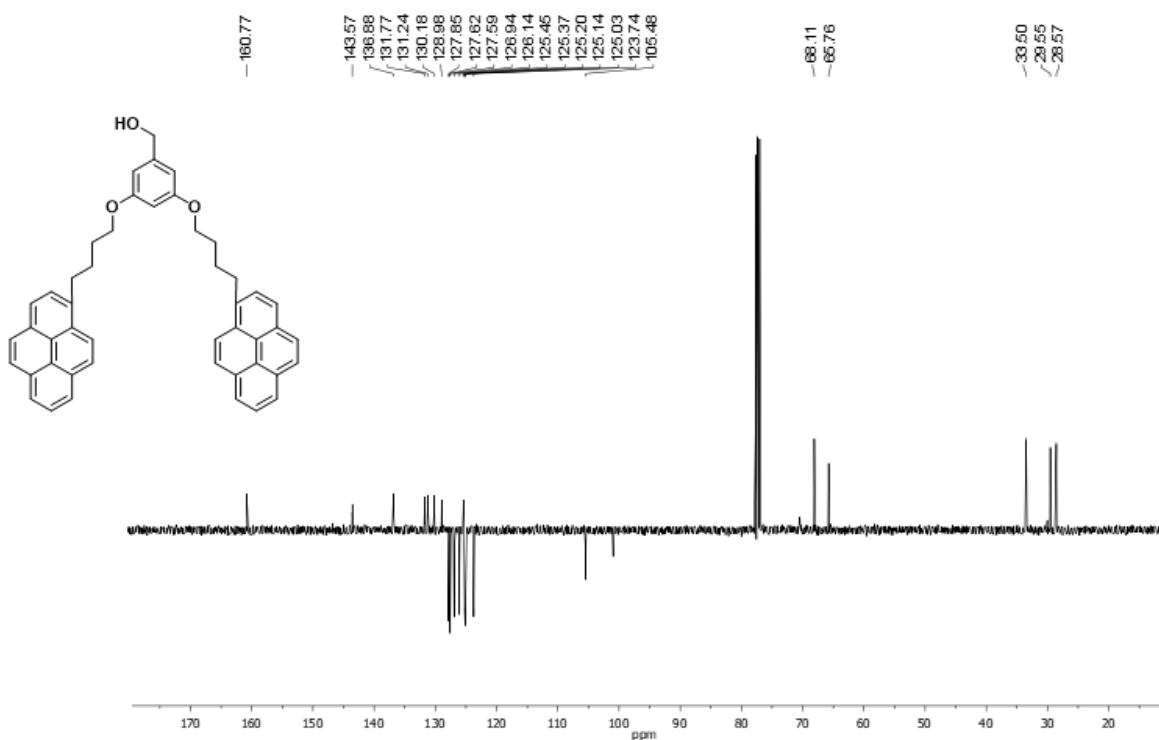


Figura 43. Espectro de RMN-¹³C APT [100 MHz, CDCl₃] de *Py2G1OH* (3)

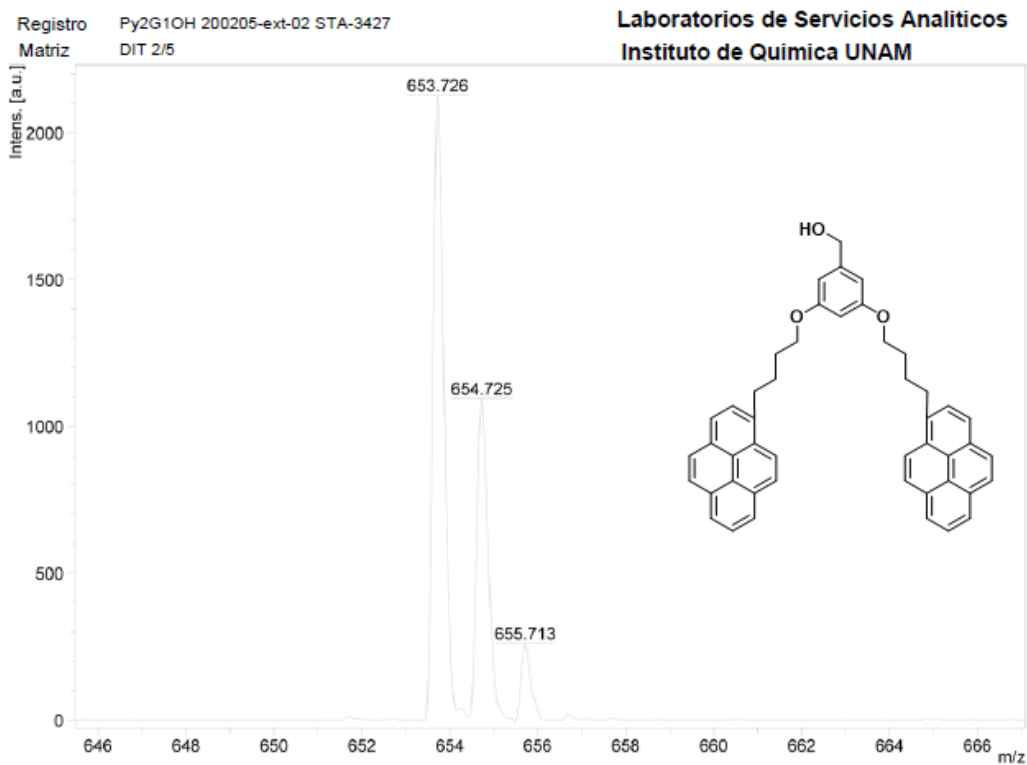


Figura 44. Espectro de MALDI-TOF de *Py2G1OH* (3)

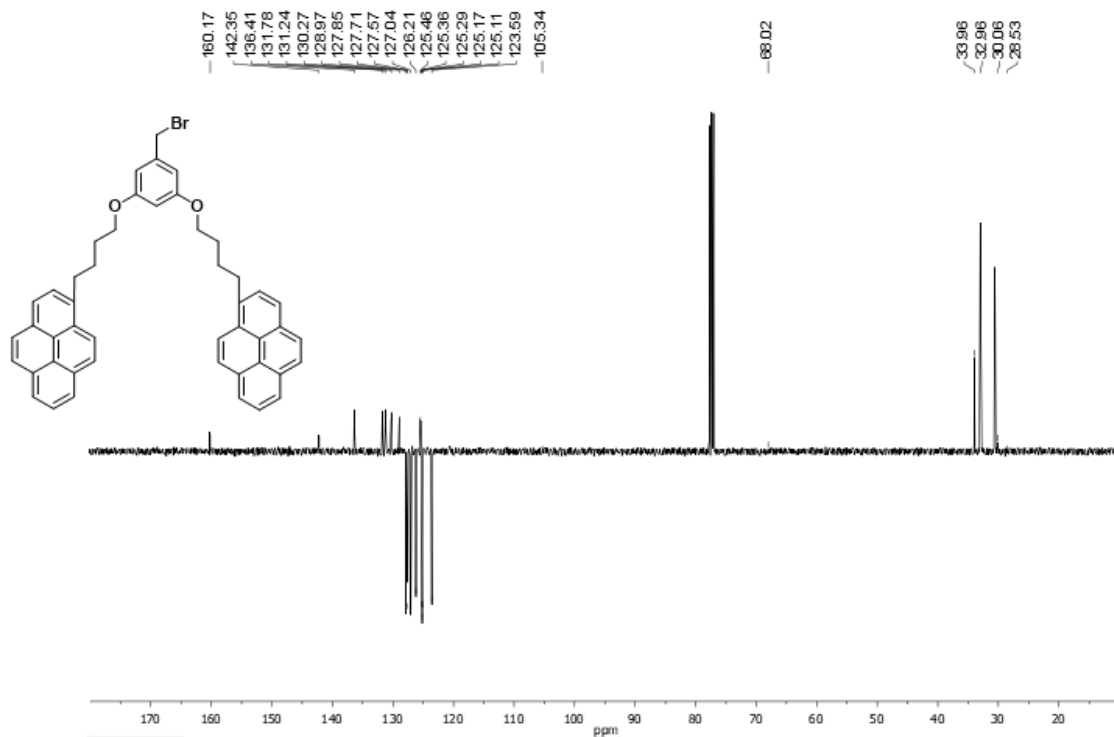


Figura 45. Espectro de RMN-¹³C APT [100 MHz, CDCl₃] de *PyG1Br* (4)

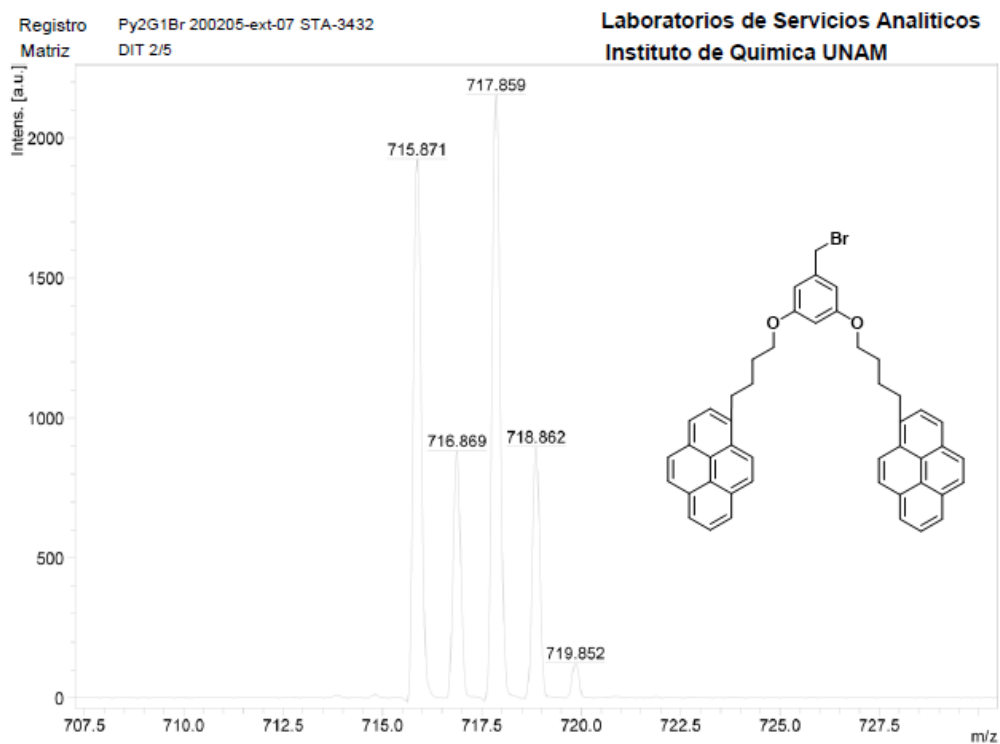


Figura 46. Espectro de MALDI-TOF de *Py2G1Br* (4)

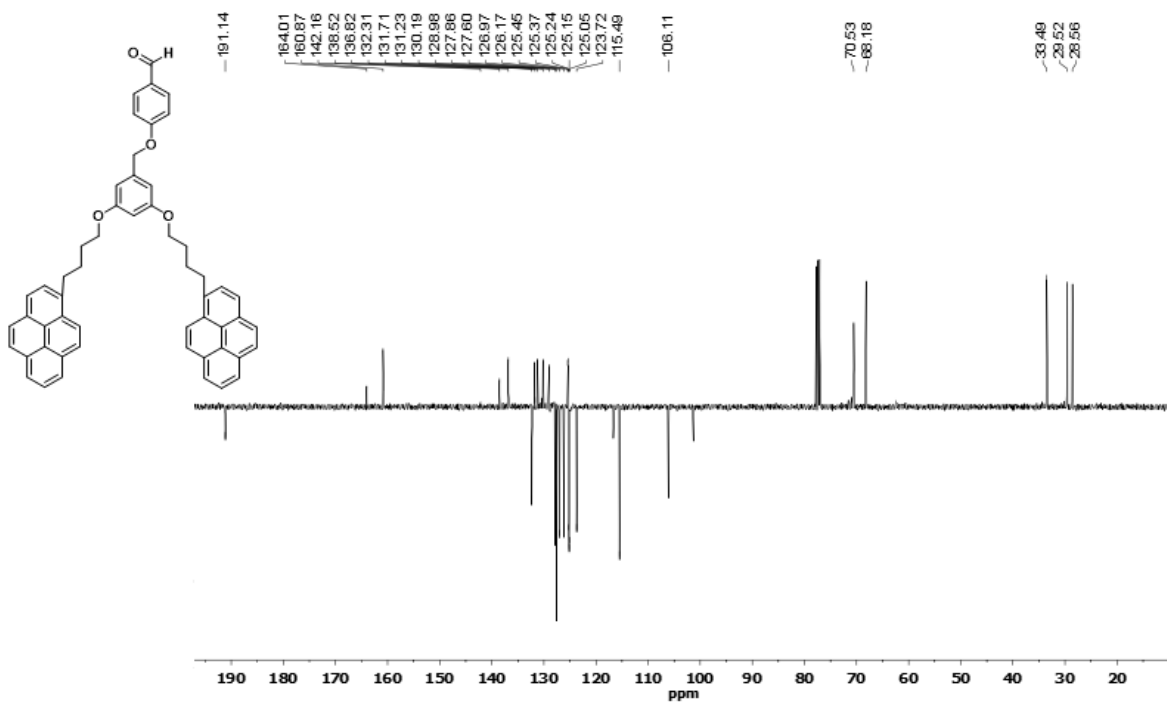


Figura 47. Espectro de RMN-¹³C APT [100 MHz, CDCl₃] de *Py2G1CHO* (5)

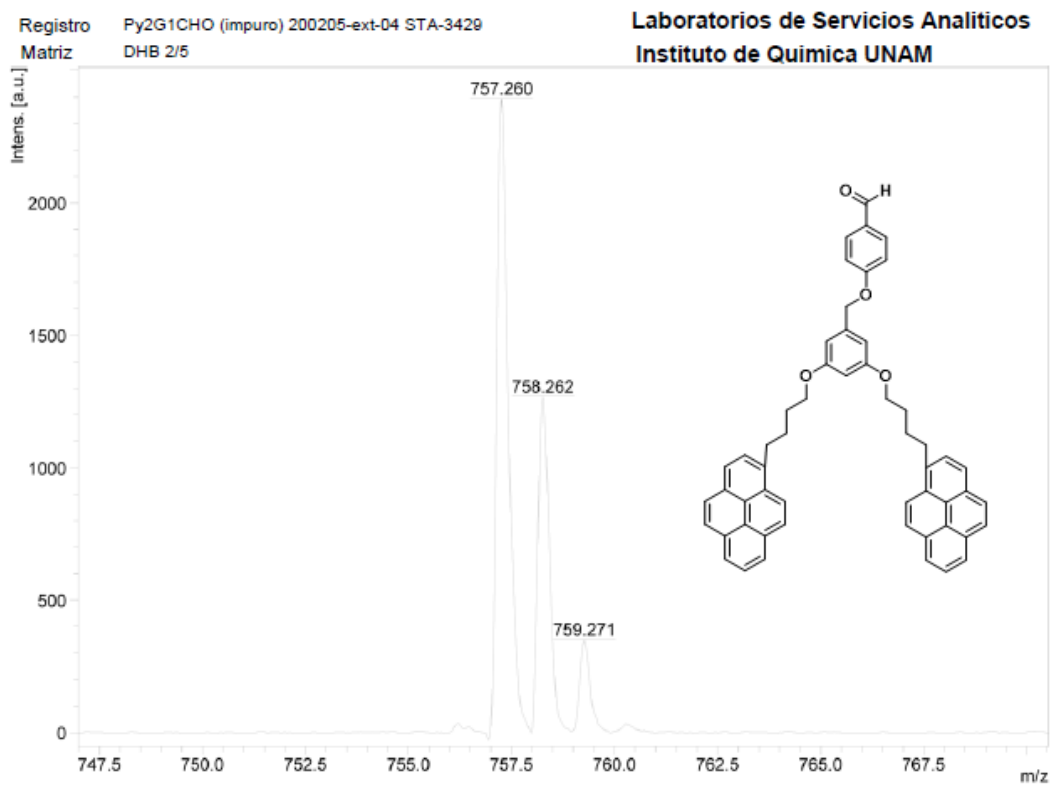


Figura 48. Espectro de MALDI-TOF de *Py2G1CHO* (5)

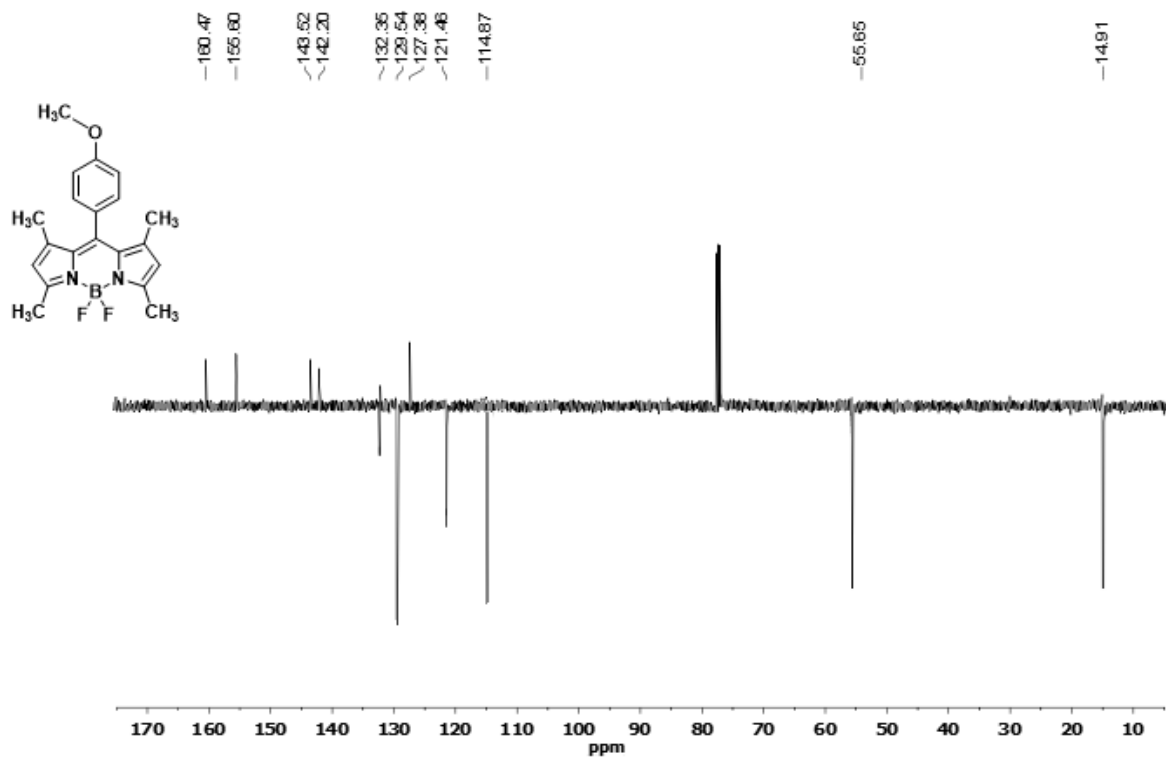


Figura 49. Espectro de RMN-¹³C APT [100 MHz, CDCl₃] de BODIPY-Metoxilo (6)

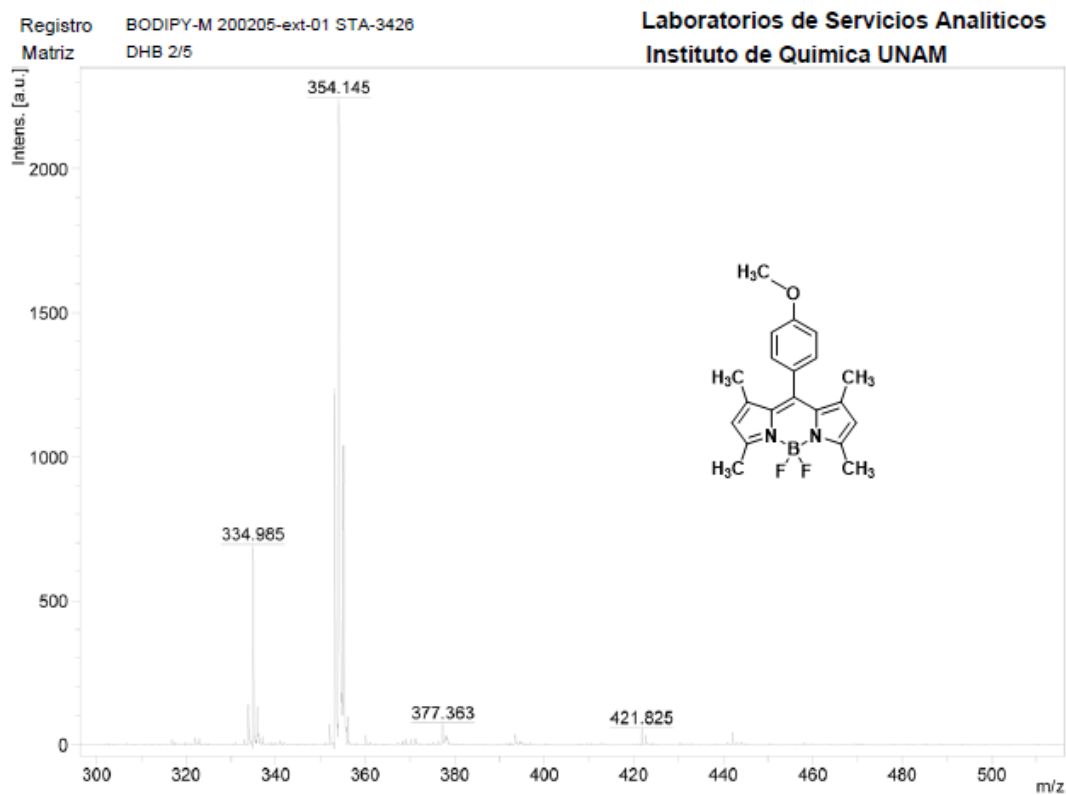


Figura 50. Espectro de MALDI-TOF de BODIPY-Metoxilo (6)

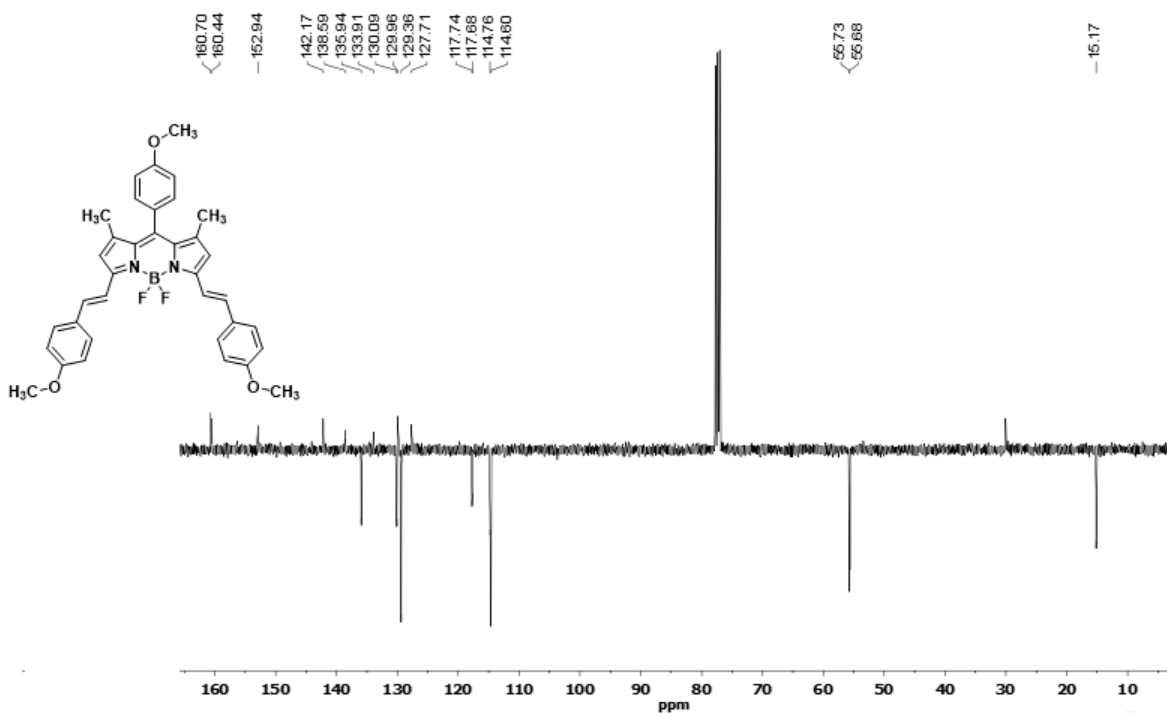


Figura 51. Espectro de RMN-¹³C APT [100 MHz, CDCl₃] de *BODIPY-Metoxilo-2M* (7)

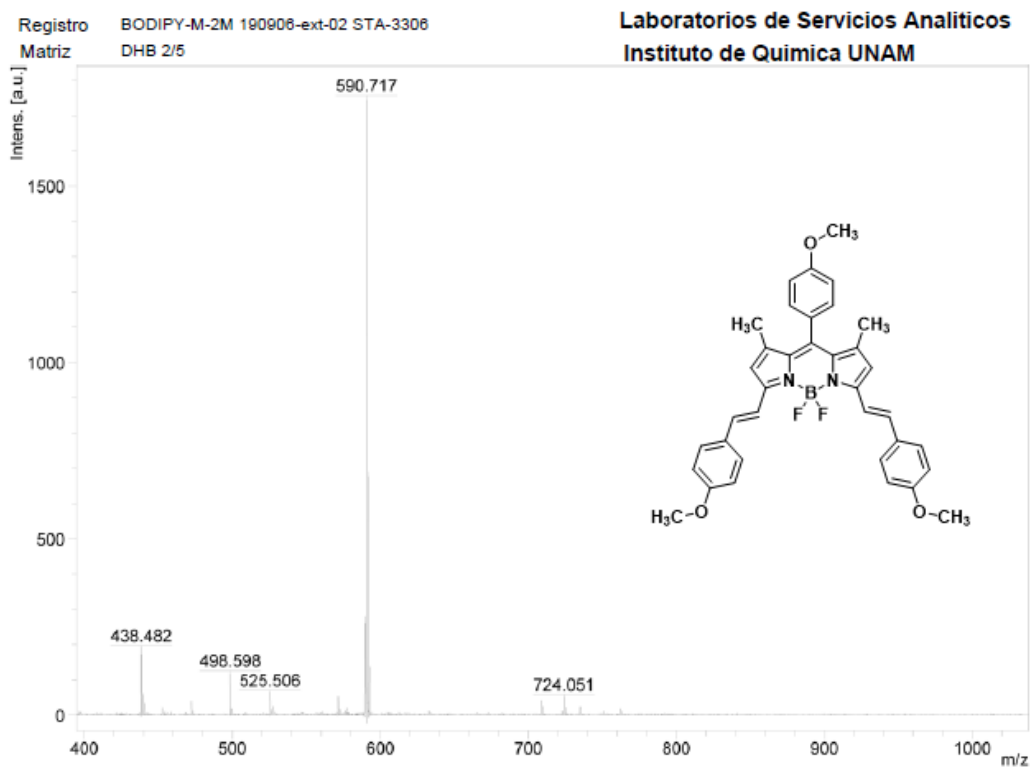


Figura 52. Espectro de MALDI-TOF de *BODIPY-Metoxilo-2M* (7)

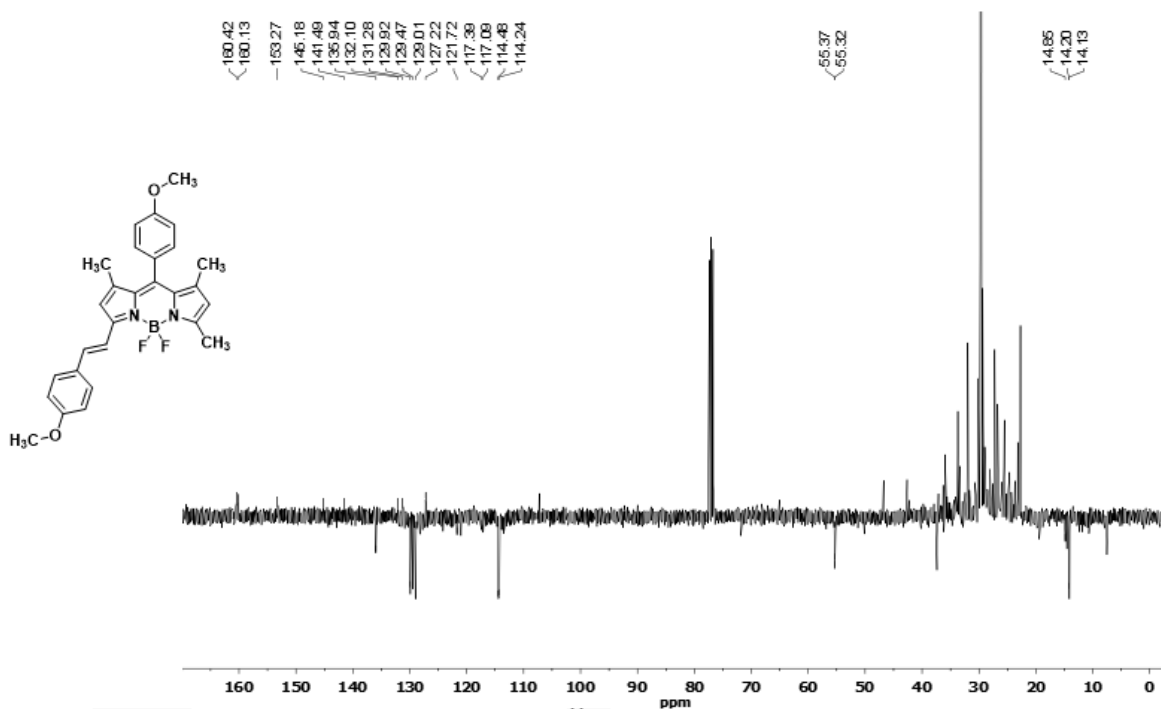


Figura 53. Espectro de RMN- ^{13}C APT [100 MHz, CDCl_3] de *BODIPY-Metoxilo-1M* (8)

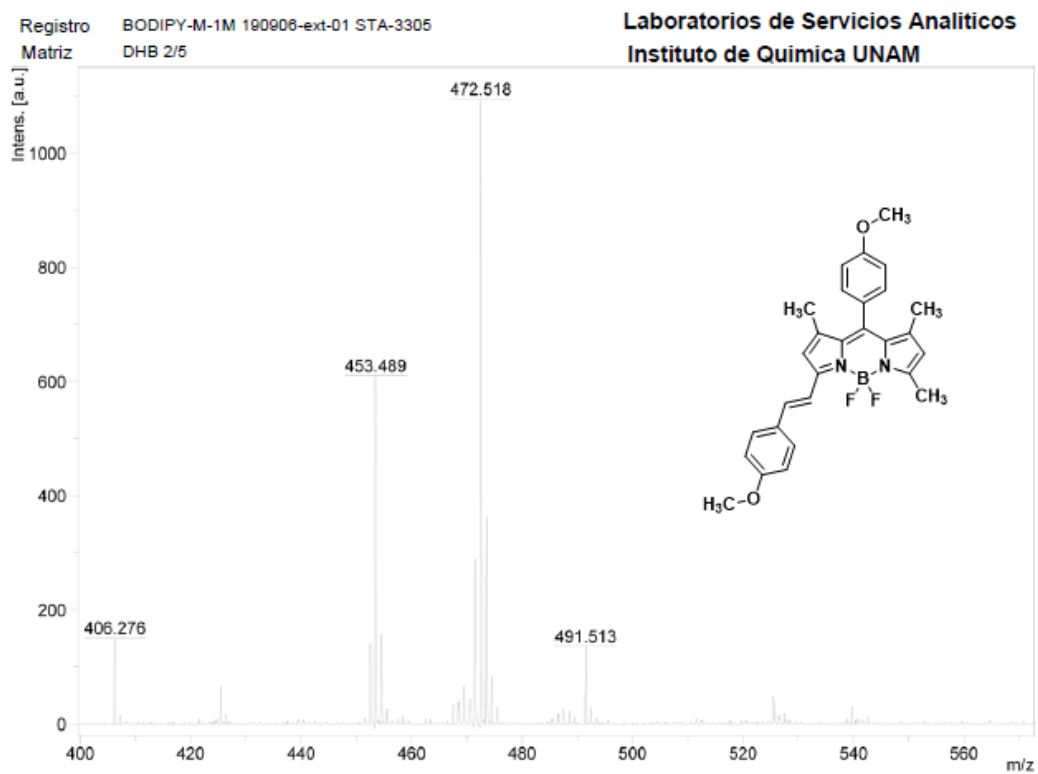


Figura 54. Espectro de MALDI-TOF de *BODIPY-Metoxilo-1M* (8)

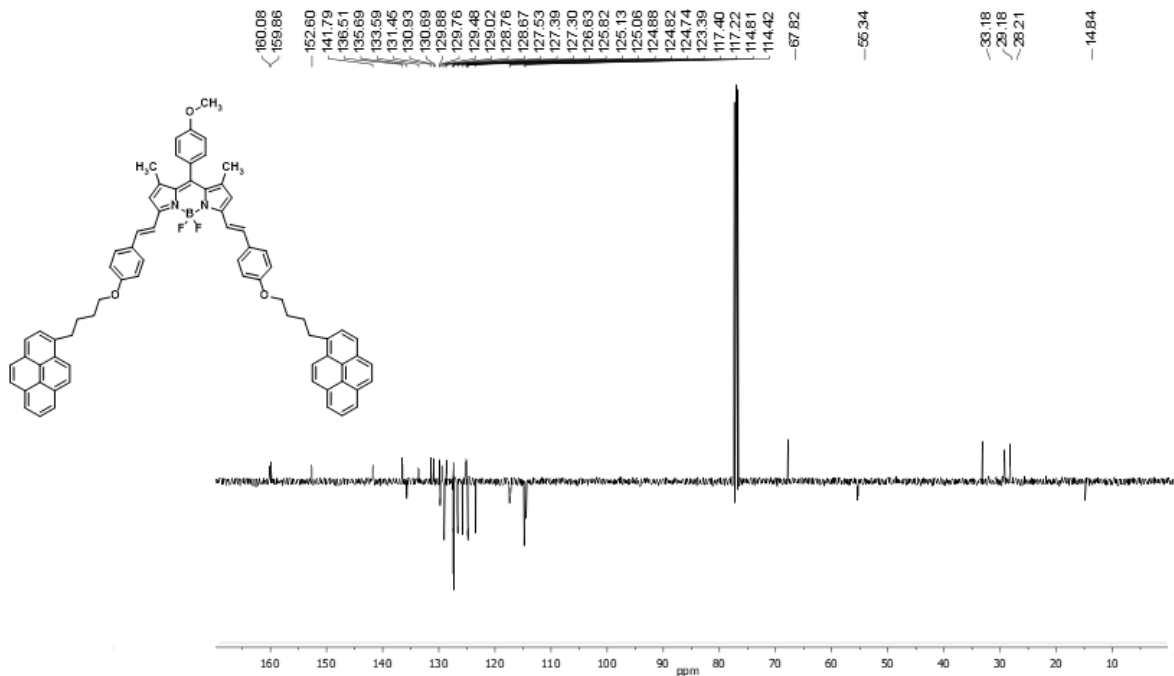


Figura 55. Espectro de RMN-¹³C APT [100 MHz, CDCl₃] de BODIPY-Metoxilo-2G0 (9)

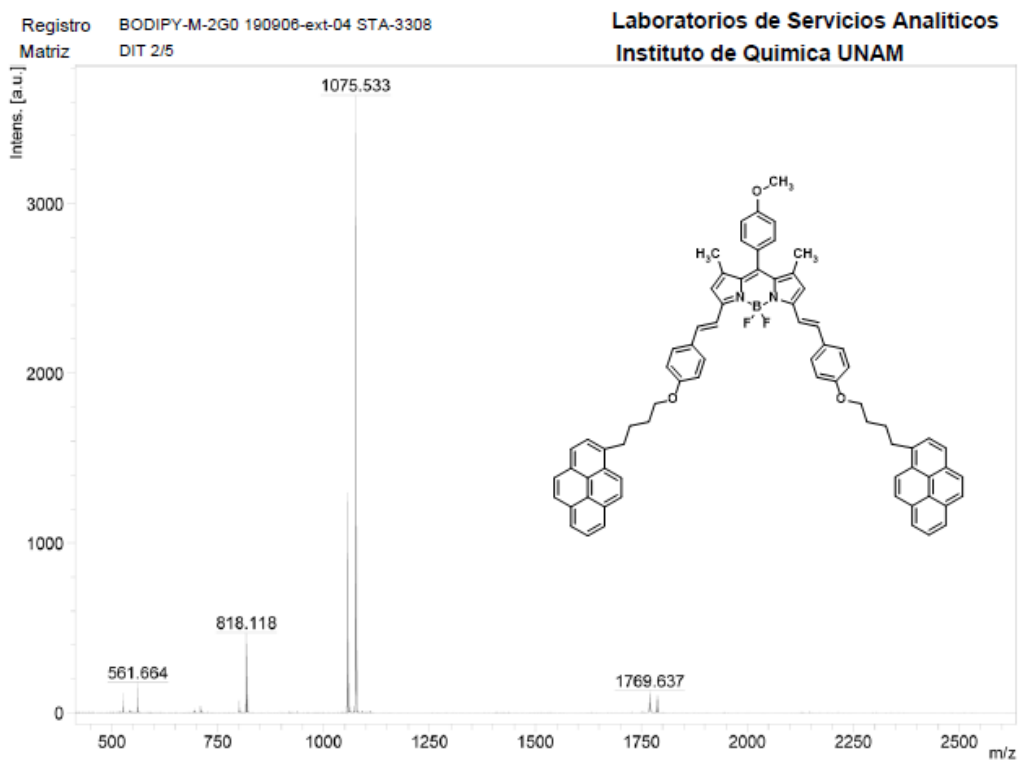


Figura 56. Espectro de MALDI-TOF de BODIPY-Metoxilo-2G0 (9)

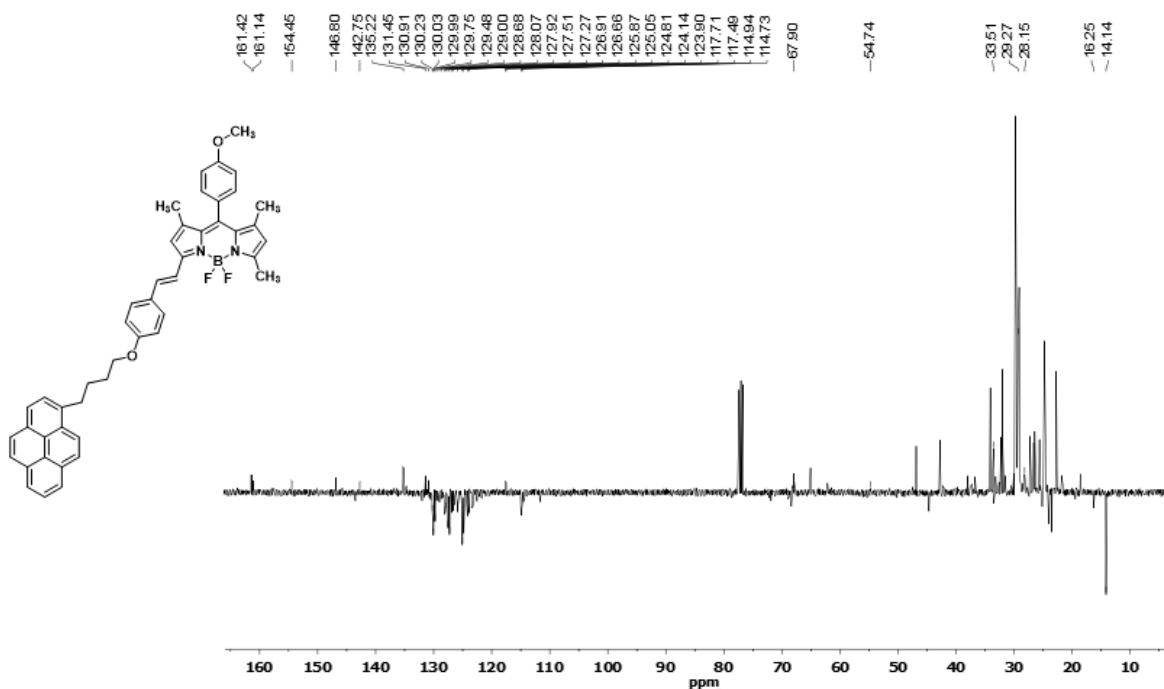


Figura 57. Espectro de RMN-¹³C APT [100 MHz, CDCl₃] de BODIPY-Metoxilo-1G0 (10)

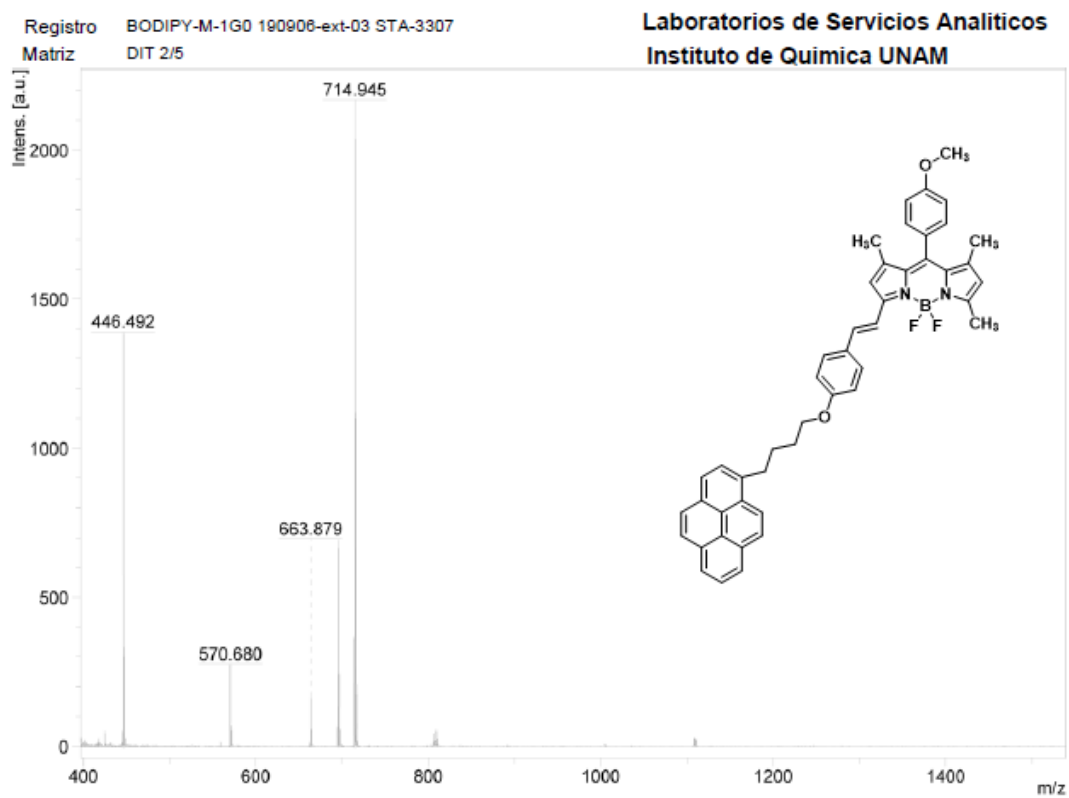


Figura 58. Espectro de MALDI-TOF de BODIPY-Metoxilo-1G0 (10)

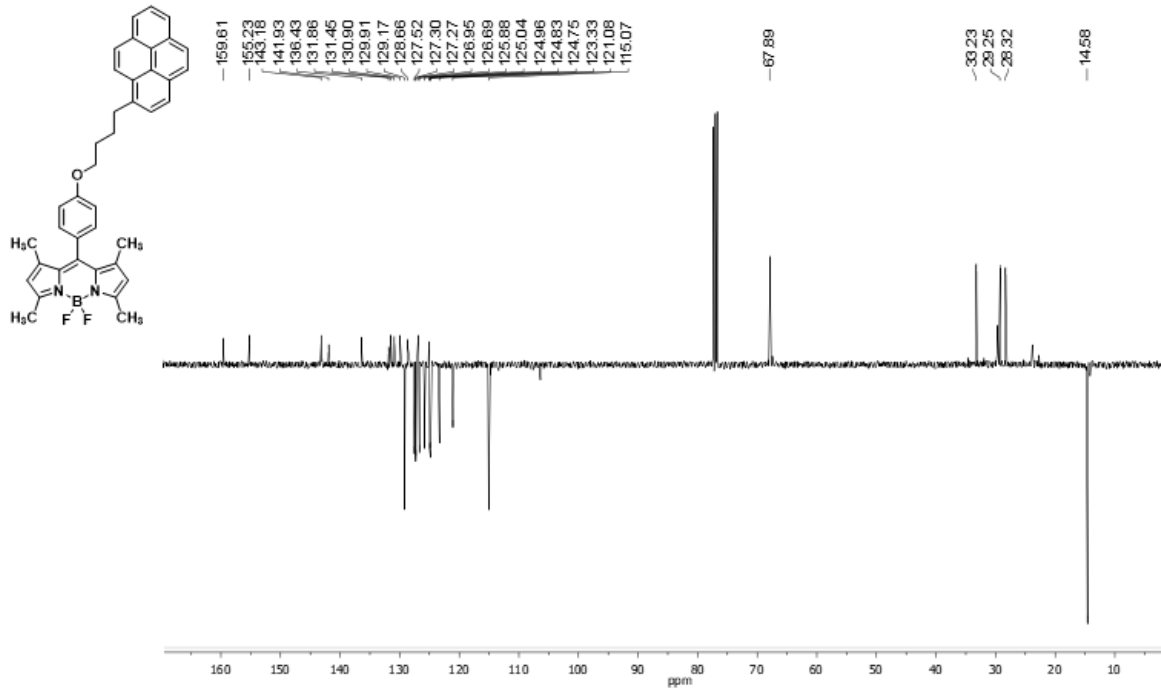


Figura 59. Espectro de RMN-¹³C APT [100 MHz, CDCl₃] de *BODIPY-Pireno* (11)

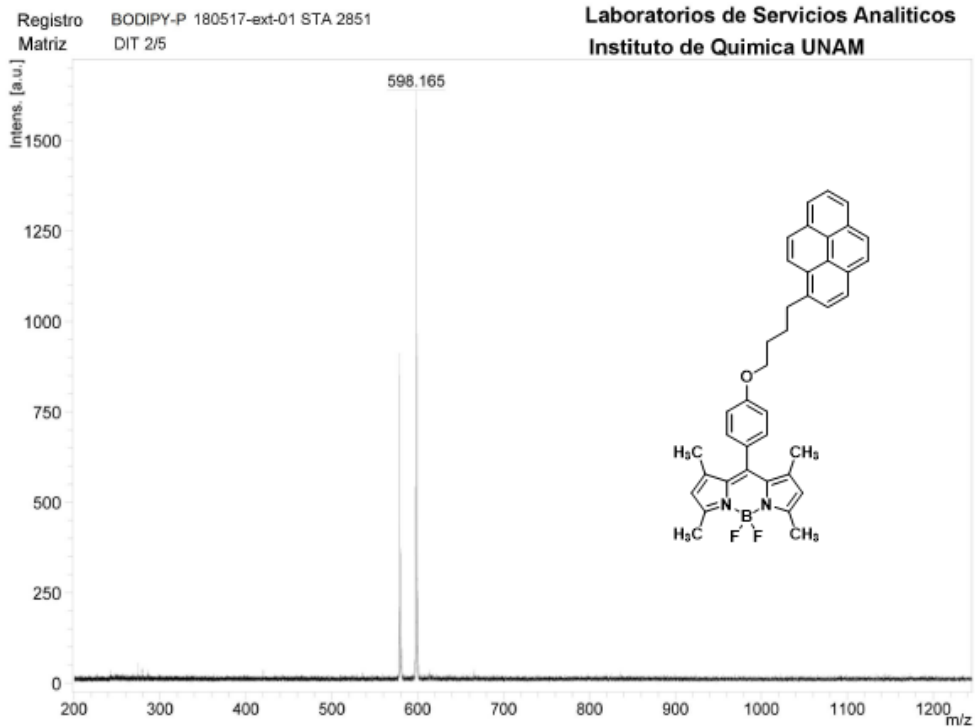


Figura 60. Espectro de MALDI-TOF de *BODIPY-Pireno* (11)

Registro BODIPY-P-F1 200207-ext-01 STA-3434
Matriz DHB 2/5

Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM

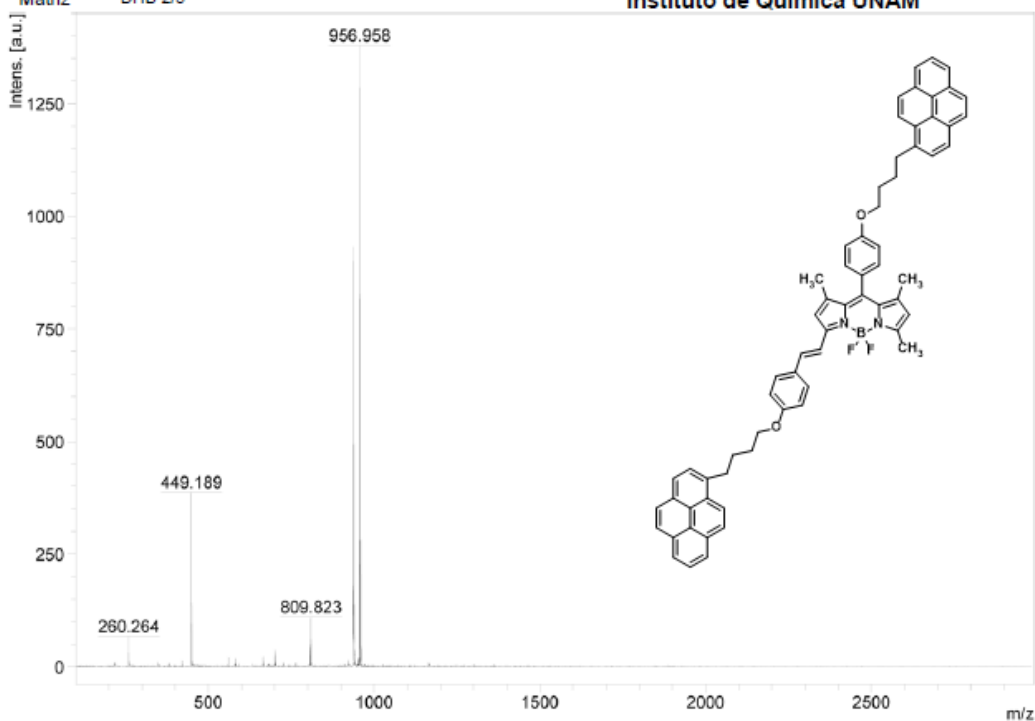


Figura 61. Espectro de MALDI-TOF de BODIPY-Pireno-1G0

Registro BODIPY-P-2Py 2001116-ext-01
Matriz DHB 2/5 STA-3409

Laboratorios de Servicios Analíticos
Instituto de Química UNAM

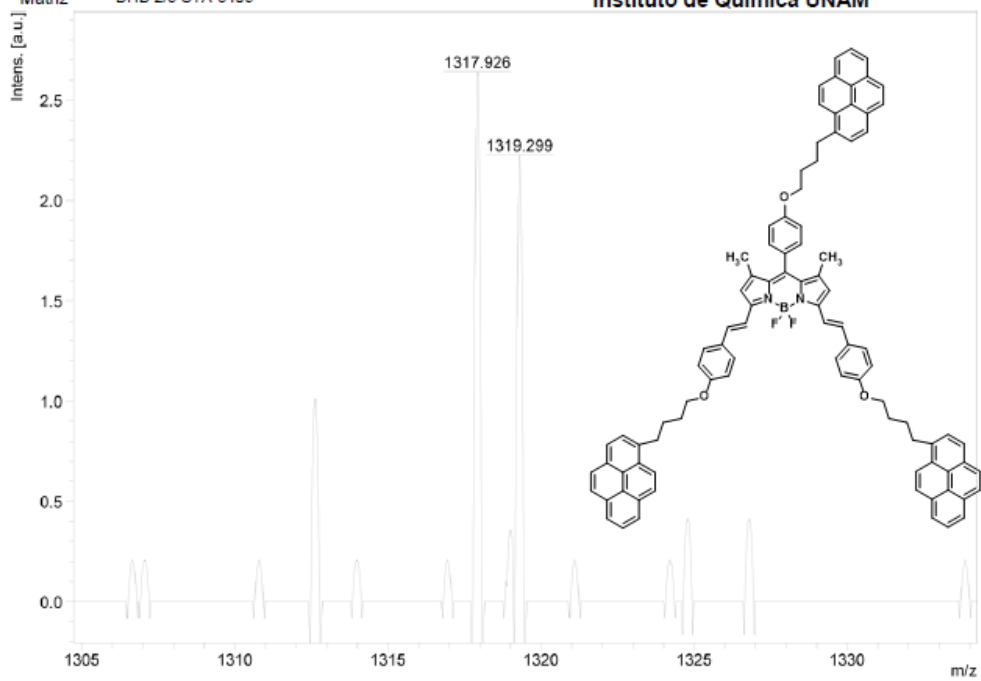


Figura 62. Espectro de MALDI-TOF de BODIPY-Pireno-2G0

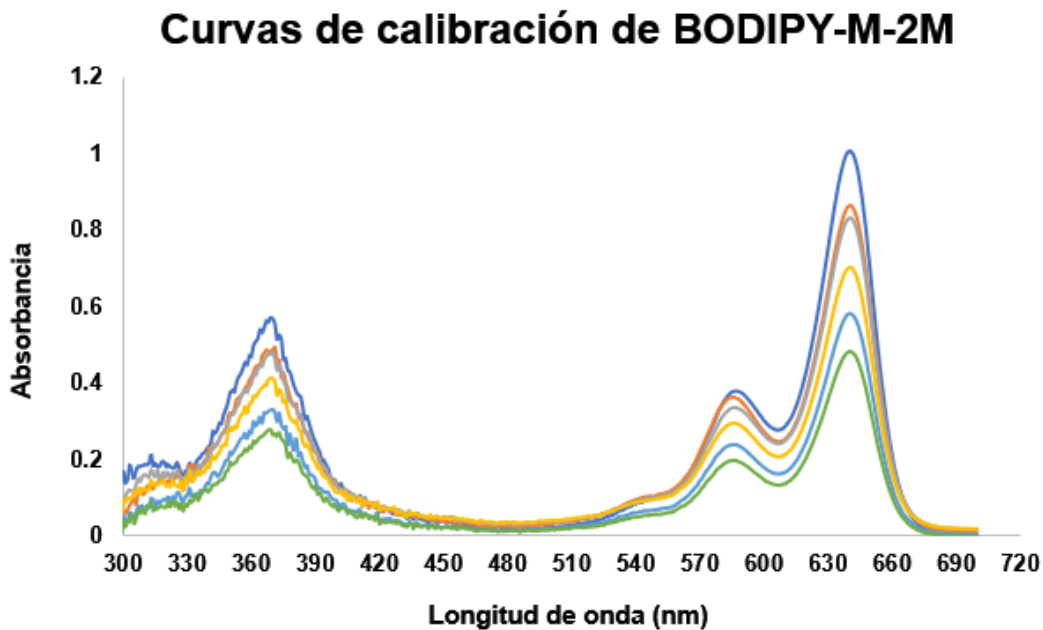


Figura 63. Espectros de UV-Visible de absorción de BODIPY-M-2M para la curva de calibración en THF

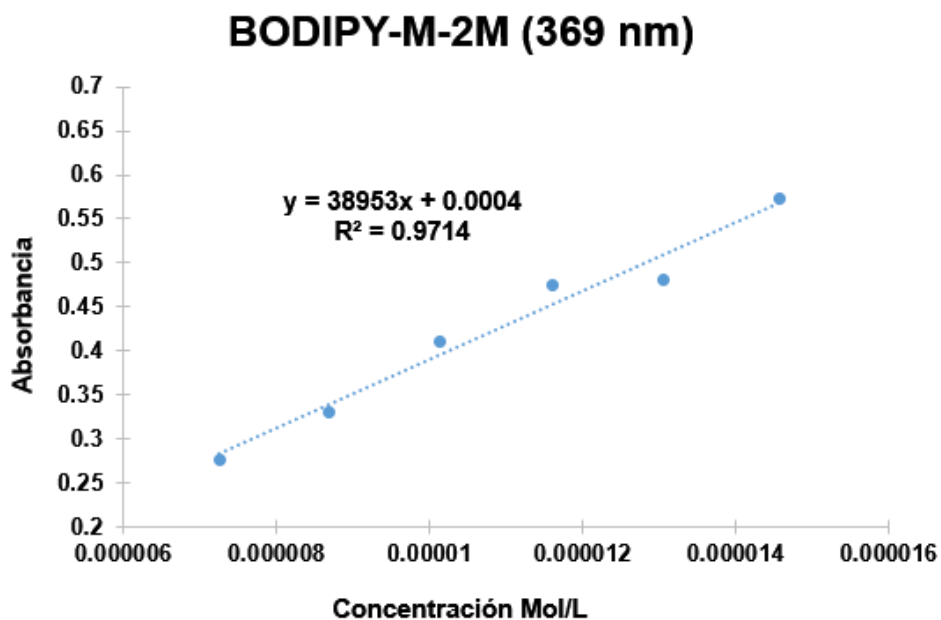


Figura 64. Curva de calibración de BODIPY-M-2M en 369 nm

BODIPY-M-2M (BODIPY 590 nm)

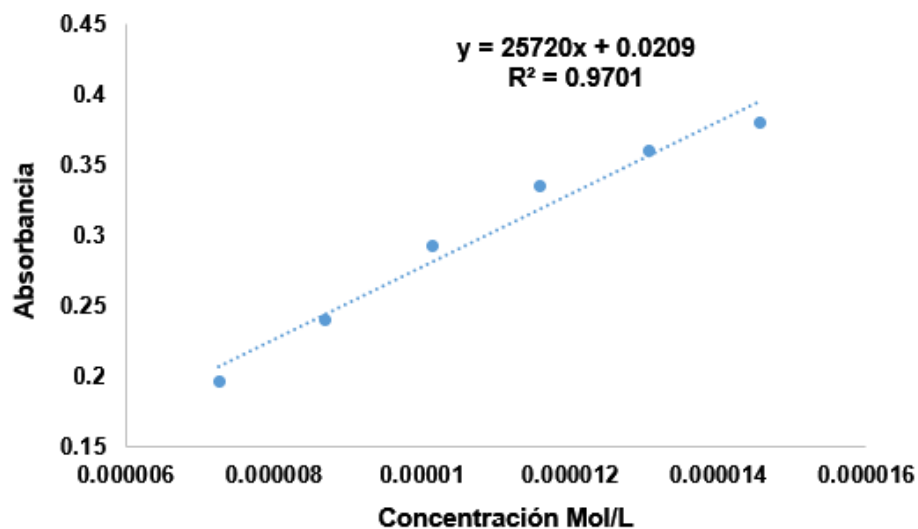


Figura 65. Curva de calibración de BODIPY-M-2M para el grupo BODIPY en 590 nm

BODIPY-M-2M (BODIPY en 640 nm)

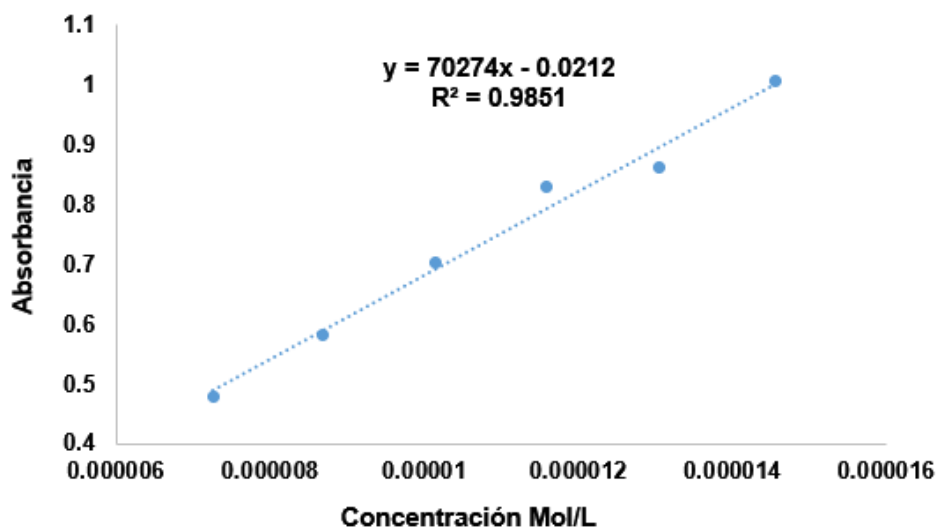


Figura 66. Curva de calibración de BODIPY-M-2M para el grupo BODIPY en 640 nm

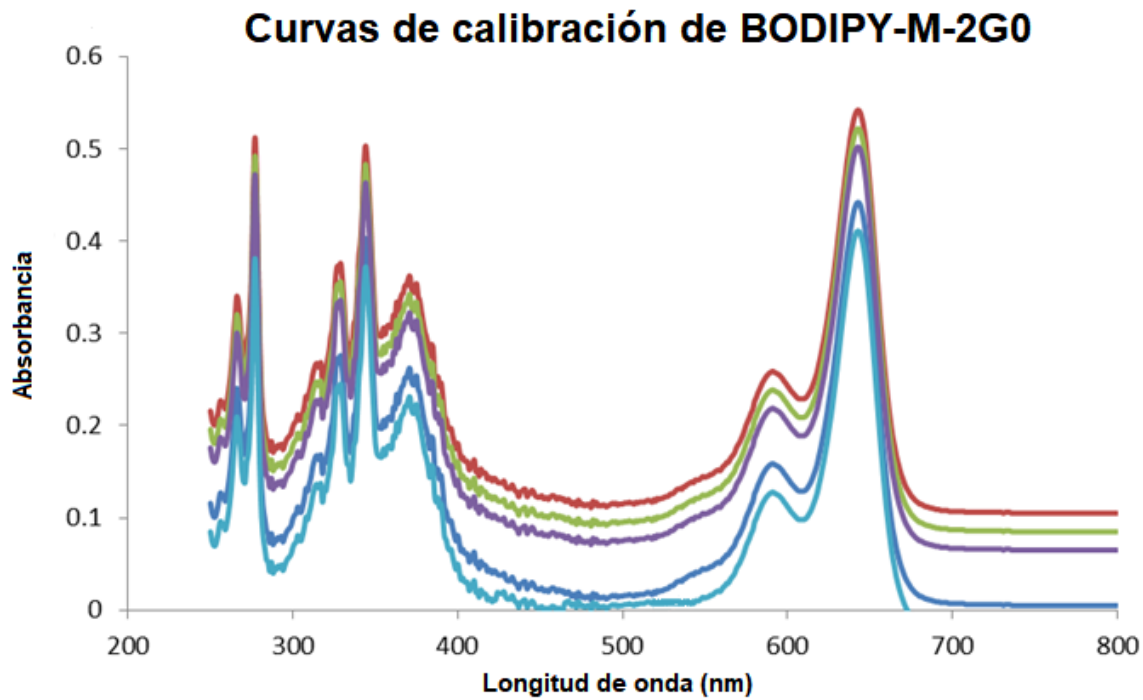


Figura 67. Espectros de UV-Visible de absorción de BODIPY-M-2G0 para la curva de Calibración en THF

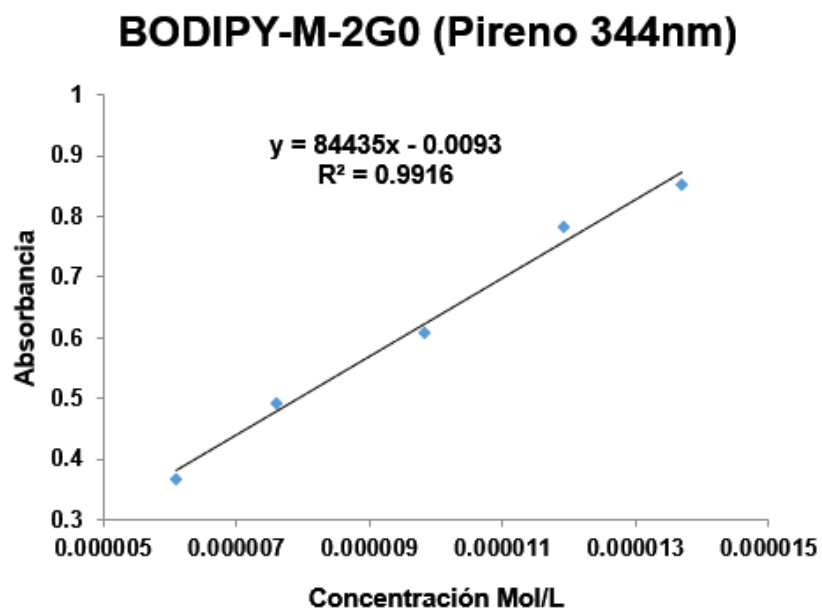


Figura 68. Curva de calibración de BODIPY-M-2G0 para el grupo Pireno en 344 nm

BODIPY-M-2G0 (369 nm)

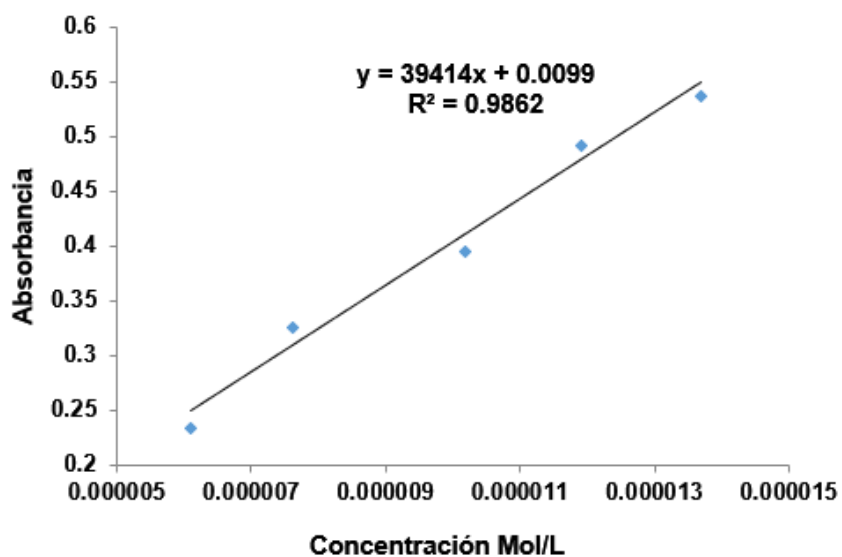


Figura 69. Curva de calibración de BODIPY-M-2G0 en 369 nm

BODIPY-M-2G0 (BODIPY 590 nm)

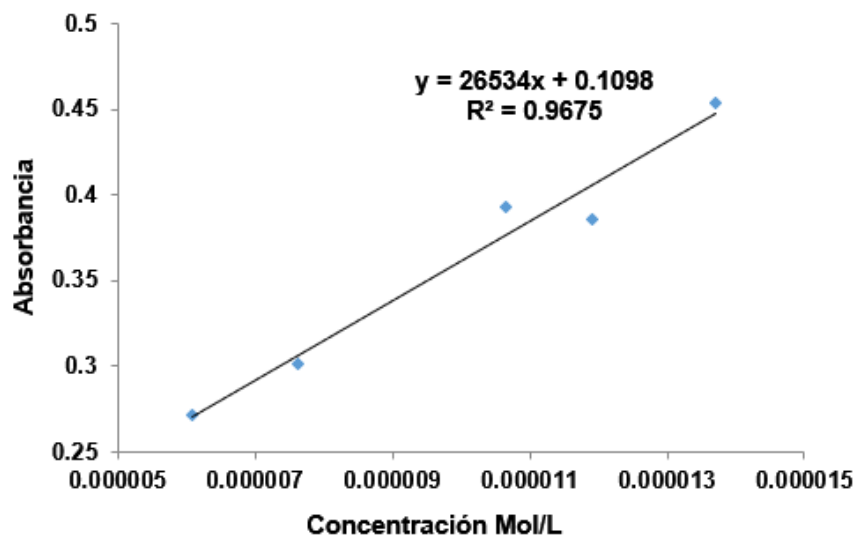


Figura 70. Curva de calibración de BODIPY-M-2G0 para el grupo BODIPY en 590 nm

BODIPY-M-2G0 (BODIPY 642 nm)

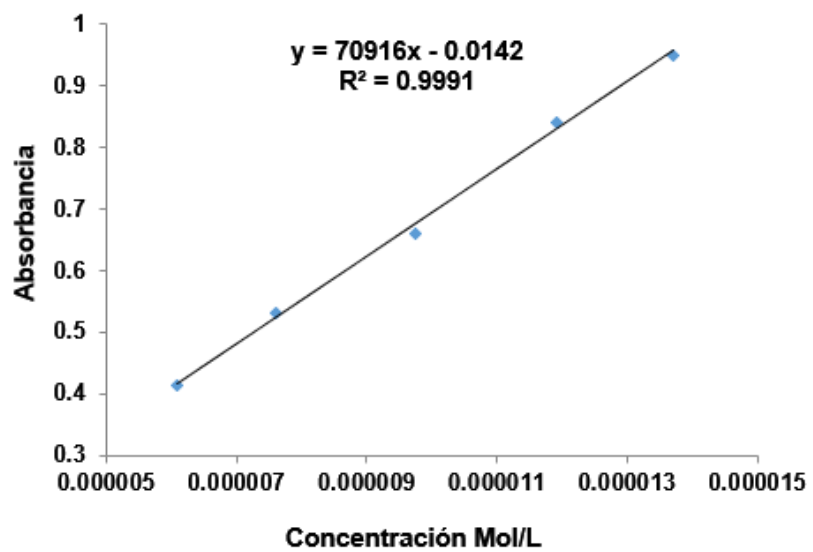


Figura 71. Curva de calibración de BODIPY-M-2G0 para el grupo BODIPY en 642 nm