



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**DESARROLLO DE NUEVOS DENDRÍMEROS CON GRUPOS PIRENO Y
NÚCLEO DE CICLENO**

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

PRESENTA

Q. AMANDA SOFÍA CEVALLOS VALLEJO

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

MÉXICO D.F. MARZO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente Dra. Sofia Guillermina Burillo Amezcuca

Vocal Dr. Roberto Olayo González

Vocal Dra. Lioudmila Fomina

Vocal Dr. José Alfredo Vázquez Martínez

Secretario Dr. Luis Demetrio Miranda Gutiérrez

LUGAR DONDE SE REALIZÓ EL TRABAJO

Este trabajo de investigación se llevó a cabo en el laboratorio E-105 del Departamento de Reología del Instituto de Investigación en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Tutor: Dr. Ernesto Rivera García

Sustentante: Q. Amanda Sofia Cevallos Vallejo

México D.F. 2015

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por permitirme realizar el presente trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada para realizar los estudios de Maestría, con número de becario: 2888983, mediante el programa de becas nacionales y por el apoyo económico brindado para la realización de la tesis a través del proyecto 128788.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), por proporcionarme las instalaciones para llevar a cabo el presente proyecto de investigación.

Al Dr. Ernesto Rivera García, por su dirección y apoyo, en la realización de este proyecto.

A la Dra. Mireille Vonlanthen, por todo su apoyo, amistad, conocimientos impartidos e invaluable ayuda brindada en todo momento durante el desarrollo de esta investigación.

A los técnicos del IIM, Q. Miguel Ángel Canseco por su ayuda en la obtención de espectros de UV-vis, IQ. Gerardo Cedillo Valverde por su ayuda en la obtención de espectros de RMN, para la caracterización de los compuestos obtenidos y al M. en C. Salvador López Morales, por la cromatografía GPC de los compuestos.

A los integrantes del jurado Dras. Guillermina Burillo y Lioudmila Fomina y a los Drs. Luis Demetrio Miranda, Alfredo Vázquez y Roberto Olayo, por su amabilidad y oportunas observaciones realizadas a este trabajo.

A todos los compañeros del laboratorio, que en todo momento supieron brindarme su ayuda, y compartir sus conocimientos.

A mi amigo Carlos C. que siempre me enseña cosas nuevas, sin él, esto no hubiese sido posible, a Patricio Z., Adita S., Carolina C. y Patricio Z., por estar pendientes de nosotros en todo momento como familia.

A todos los nuevos amigos que se hicieron en este camino y a todos los amigos que me han apoyado durante este tiempo a pesar de la distancia.

DEDICATORIA

A mis padres Celina y Carlos, quienes han sido mi inspiración en todo momento, por su apoyo y amor incondicional.

A Daniel mi amor, por ser esa persona única, que cada día está a mi lado, por todo su amor, cariño, apoyo y enseñanzas.

A mis hermanos Silvia y Carlos, y a Martín por todo el amor que me demuestran.

TABLA DE CONTENIDO

Portada.....	i
Lugar donde se realizó el trabajo.....	ii
Agradecimientos.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Tabla de contenido.....	v
Resumen.....	1
Abreviaturas.....	2
1 Introducción.....	3
2 Antecedentes.....	5
2.1 Dendrímeros.....	5
2.1.1 Generalidades.....	5
2.1.2 Síntesis de Dendrímeros.....	7
2.1.2.1 Método Divergente.....	7
2.1.2.2 Método Convergente.....	9
2.1.2.3 Otros Métodos de Síntesis.....	10
2.1.3 Dendrímeros Luminiscentes.....	11
2.1.3.1 Dendrímeros con grupos terminales fluorescentes.....	11
2.2 Pireno.....	12
2.2.1 Generalidades.....	12
2.2.2 Propiedades Fotofísicas del Pireno.....	13
2.2.2.1 Formación del Excímero.....	15
2.3 Cicleno.....	16
2.3.1 Generalidades.....	16
2.3.2 Síntesis.....	17
2.4 Fluorescencia.....	18
2.4.1 Generalidades.....	18

2.4.2	Transiciones Electrónicas	20
2.4.3	Características de la Emisión de Fluorescencia	22
2.4.3.1	Desplazamiento de Stokes.....	22
2.4.3.2	Los espectros de emisión son típicamente independientes de la longitud de onda de excitación	23
2.4.4	Rendimientos Cuánticos (Φ_F)	24
2.4.5	Tiempo de Vida (τ)	26
2.5	Transferencia de Energía.....	26
3	Objetivos del Proyecto.....	29
3.1	Objetivo General	29
3.2	Objetivos Específicos.....	29
4	Resultados y Discusión.....	30
4.1	Síntesis.....	30
4.1.1	Generación “cero” CyPy ₄ G ₀	30
4.1.2	Primera Generación CyPy ₈ G ₁	31
4.1.3	Segunda Generación CyPy ₁₆ G ₂	36
4.2	Caracterización.....	37
4.2.1	Generación “Cero” CyPy ₄ G ₀	38
4.2.2	Primera Generación CyPy ₈ G ₁	39
4.2.3	Segunda Generación CyPy ₁₆ G ₂	40
4.3	Propiedades Ópticas y Fotofísicas de los Dendrímeros	41
4.3.1	Coeficiente de absortividad molar	41
4.3.2	Relación I_E/I_M	42
4.3.3	Desplazamiento de Stokes	44
4.3.4	Determinación del Rendimiento Cuántico.....	46
5	Desarrollo Experimental	48
5.1	Síntesis y caracterización de los dendrones con unidades Pireno	48
5.1.1	Síntesis del Dendrón de Generación cero “Py ₁ G ₀ Br”:	48

5.1.2	Síntesis del Dendrón de Primera Generación “Py ₂ G ₁ OH”:	50
5.1.3	Síntesis del Dendrón de Primera Generación Bromado “Py ₂ G ₁ Br”:	51
5.1.4	Síntesis del Dendrón de Segunda Generación “Py ₄ G ₂ OH”:	53
5.1.5	Síntesis del Dendrón de Segunda Generación Bromado “Py ₄ G ₂ Br”:	55
5.2	Síntesis y caracterización de los dendrímeros con unidades Pireno y núcleo de Cicleno. ..	59
5.2.1	Síntesis del Dendrímero de Generación “Cero” (modelo de estudio) “CyPy ₄ G ₀ ”:	59
5.2.2	Síntesis del Dendrímero de “Primera” Generación “CyPy ₈ G ₁ ”:	63
5.2.3	Síntesis del Dendrímero de “Segunda” Generación “CyPy ₁₆ G ₂ ”:	68
5.3	Estudio de las propiedades ópticas y fotofísicas de los dendrímeros sintetizados	73
5.3.1	Espectros de Emisión y de Absorción del Pireno “referencia”	73
5.3.2	Espectros de Emisión y de Absorción del compuesto CyPy ₄ G ₀ “modelo de estudio”	74
5.3.3	Espectros de Emisión y de Absorción del compuesto CyPy ₈ G ₁ “primera generación”	75
5.3.4	Espectros de Emisión y de Absorción del compuesto CyPy ₁₆ G ₂ “segunda generación”	77
6	Conclusiones	79
7	Perspectivas	80
8	Referencias Bibliográficas	81
9	Anexos	84
9.1	Cromatograma	84

RESUMEN

En el presente trabajo se describe la síntesis de una nueva familia de dendrímeros con unidades pireno en la periferia y núcleo de cicleno. Estas moléculas se prepararon empleando el método convergente. El protocolo de desarrollo del dendrímero incluye la pre-síntesis y caracterización de la primera y segunda generación de dendrones tipo Fréchet llamados respectivamente $\text{Py}_2\text{G}_1\text{OH}$ y $\text{Py}_4\text{G}_2\text{OH}$. Estos dendrones fueron sintetizados a partir de 1-pirenilbutanol y alcohol 3,5-dihidroxibencílico, los mismos que posteriormente se halogenaron para incorporarlos al núcleo de cicleno, a través de una reacción de aminación. De esta forma, se obtuvieron tres dendrímeros denominados generación “cero” CyPy_4G_0 , primera generación CyPy_8G_1 y segunda generación $\text{CyPy}_{16}\text{G}_2$.

Los dendrímeros que contienen unidades pireno como grupos cromóforos exhiben propiedades de transferencia de energía de resonancia (RET). Las unidades pireno en la periferia del dendrímero actúan como una sonda fluorescente debido a las propiedades fotofísicas del pireno ampliamente estudiadas, por ello es usado por ejemplo como un marcador en el estudio de la dinámica de cadenas poliméricas, en la formación de micelas, en el empaquetamiento de dendrímeros, etc. La característica fotofísica más relevante del pireno es su capacidad para formar excímeros, que son dímeros asociados en el estado excitado y disociados en el estado basal. El pireno muestra un espectro de emisión característico con varias bandas entre (370 y 480 nm), con un rendimiento cuántico cercano al 30% ($\Phi = 0.32$) en disolución de ciclohexano.

El núcleo a base de cicleno (1,4,7,10-tetraazaciclododecano), ha sido ampliamente estudiado como un agente quelante o como ligante para varios metales, también como marcador biológico, catalizador y molécula liberadora de fármacos.

ABREVIATURAS

A	<i>Absorbancia (adimensional)</i>
Å	<i>Ånström, unidad de longitud</i>
A*	<i>Molécula aceptora excitada</i>
Ar	<i>Atmósfera inerte de Argón seco</i>
Ar_{py}	<i>Aromático del pireno</i>
ADN	<i>Ácido desoxirribonucleico</i>
APT	<i>Experimento en RMN ¹³C (en inglés: Attached Proton Test)</i>
ARN	<i>Ácido ribonucleico</i>
Cy	<i>Ciclono (En inglés Cyclen)</i>
CT	<i>Transferencia de Carga (en inglés: Charge Transfer)</i>
δ	<i>Desplazamiento químico, escala</i>
d	<i>Doblete</i>
D*	<i>Molécula Donadora excitada</i>
DEPT	<i>Experimento en RMN ¹³C (en inglés: Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)</i>
DOTA	<i>Ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano- 1,4,7,10-tetraacetico</i>
DOTAM	<i>1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacetamida</i>
DMF	<i>Dimetilformamida</i>
ε	<i>Coefficiente de absortividad molar (m²/mol)</i>
F	<i>Área bajo la curva de emisión de fluorescencia</i>
FRET	<i>Transferencia de Energía de Resonancia Fluorescente (en inglés: Fluorescence Resonance Energy Transfer) también abreviada RET</i>
ν	<i>Frecuencia</i>
G_n	<i>Generación de un dendrímero, donde n representa el tamaño de la misma</i>
GPC	<i>Cromatografía de Permeación en Gel (en inglés: Gel permeation chromatography)</i>
hν	<i>Energía</i>
HOMO	<i>Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía (en inglés Highest Occupied Molecular Orbital)</i>
I_E	<i>Intensidad de emisión del excímero</i>
I_M	<i>Intensidad de emisión de monómero</i>
IRM	<i>Imagen por Resonancia Magnética</i>
J	<i>Constante de Acoplamiento en RMN medida en Hz</i>
k_{nr}	<i>Constante de Velocidad de Emisión del Fluoróforo</i>
k_r	<i>Constante de Velocidad de Decaimiento no radiativo</i>
λ	<i>Longitud de Onda</i>
m	<i>Multiplete</i>
MALDI-TOF	<i>Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz- Tiempo de Vuelo (en inglés: Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization - Time-Of-Flight.)</i>
MeCN	<i>Acetonitrilo</i>
MeOH	<i>Metanol</i>
η	<i>Índice de refracción</i>
NMP	<i>N-metil-2-pirrolidona</i>
OLED	<i>Diodo Orgánico de Emisión de Luz (en inglés; Organic Light-Emitting Diode)</i>
PPh₃	<i>Trifenilfosfano</i>
PANAM	<i>Dendrímero Poli (amido amina)</i>
PET	<i>Transferencia Electronica Fotoinducida (En inglés: Photoinduced Electron Transfer)</i>
Py	<i>Pireno</i>
s	<i>Singulete</i>
Φ_F	<i>Rendimiento Cuántico</i>
T	<i>Triplete</i>

1 INTRODUCCIÓN

La síntesis de dendrímeros ha tenido un fuerte impacto en el desarrollo de nuevas macromoléculas ramificadas con estructuras perfectamente definidas y de baja polidispersidad, emergiendo así del mar de la ciencia de los polímeros en los 80's, como hermosas moléculas que representan la clave de la evolución de la química macromolecular.

Los dendrímeros pueden contener unidades químicas en sitios determinados de su estructura, atrayendo de esta forma el interés por sus propiedades físicas y químicas¹ que los hacen potencialmente aplicables en diversos campos tales como medicina, biología, física, ingeniería de materiales y otras aplicaciones tecnológicas^{2,3,4,5}.

Los cromóforos son un tipo de unidad química, que pueden absorber energía y emitir luz, estos pueden estar unidos en forma covalente o no-covalente a la arquitectura compleja del dendrímero, en tres diferentes sitios: periferia, núcleo o ramificaciones. Dependiendo de la naturaleza de este cromóforo y su localización en el dendrímero, puede exhibir propiedades fotofísicas como la formación de excímeros y exciplejos, transferencia de energía de resonancia (FRET) o transferencia de carga (CT)⁶.

El pireno es uno de los más importantes cromóforos orgánicos investigados, debido a sus características, como su habilidad para formar excímeros intermoleculares⁷, en soluciones concentradas y excímeros intramoleculares (estado sólido) independientes de la concentración⁸. Otra propiedad que es de interés es su tiempo de vida de fluorescencia excepcionalmente largo⁹.

En nuestro grupo de trabajo se han investigado la síntesis y propiedades de varias arquitecturas moleculares que contienen pireno¹⁰, con el fin de diseñar nuevos materiales funcionales^{11,12}; además, se ha sintetizado una nueva familia de porfirinas dendronizadas marcadas con unidades pireno y se han estudiado sus propiedades fotofísicas, para conocer los procesos dinámicos del pireno en macromoléculas¹³.

Otra característica muy importante de la estructura tridimensional de los dendrímeros es que pueden formar cavidades, en donde otras moléculas o iones pueden ser alojados de forma indefinida o momentánea⁶.

Uno de los ligantes más importantes usados en la química de coordinación es el cicleno 1,4,7,10-tetraazaciclododecano (*cyclen*; *nombre común en inglés*), debido a que puede formar complejos tetracoordinados¹⁴ con una variedad de iones metálicos dependiendo de las condiciones¹⁵.

Existen muy pocos reportes de dendrímeros de cicleno^{16,17}, pero sí varios reportes de su uso como sensor para varios metales y en muchos casos, el cicleno, puede contener funcionalidades pendientes en su estructura macrocíclica, que incrementan su estabilidad como complejo¹⁸. Además, de sus propiedades como ligante, el cicleno dota a las moléculas de un nivel de organización debido a su estructura simétrica.

2 ANTECEDENTES

2.1 Dendrímeros

2.1.1 *Generalidades*

La palabra dendrímero traducida del griego *dendros* significa “árbol” en donde, (dendros = árbol, meros = parte). El término fue adoptado por Tomalia en 1985 al reportar una molécula derivada de PANAM (*Figura 2.1*)¹.

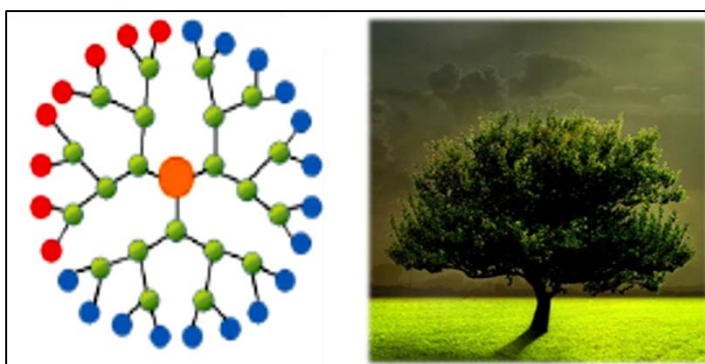


Figura 2.1. Definición de Dendrímero¹⁹.

Los dendrímeros son una clase de polímeros monodispersos altamente simétricos en algunos casos, en relación a sus análogos lineales, que poseen estructuras bien definidas. Para éstos, se han propuesto una serie de usos tecnológicos²⁰. Los aspectos históricos de la química de dendrímeros y las formas de construcción convencionales han sido reportados a detalle. Estos compuestos han sido diseñados para diversas aplicaciones como: detección, reconocimiento molecular, fotónica y nanomedicina, en la liberación de fármacos, captadores de luz, metalo-dendrímeros, catálisis, cristales líquidos dendríticos, diodos emisores de luz, biomimética, nanoacarreadores, dendrímeros fluorescentes, etc.,²¹.

Los dendrímeros como nano- arquitecturas moleculares tienen un tamaño y número de grupos terminales definidos. Su estructura está formada a partir de una unidad central multifuncional llamada “núcleo”, del cual se desprenden “ramas”, las cuales a menudo están dispuestas en forma de capas regulares en tres dimensiones desde el interior al exterior, que se asemejan a las capas de una cebolla (*Figura 2.2*), estas son las llamadas “generaciones”, que pueden servir para caracterizar el tamaño molecular, dentro de cierto tipo de dendrímero. Las estructuras ramificadas con enlaces, en forma de segmentos, unidos al núcleo central son los llamados “dendrones”. A los grupos terminales, que pueden ser a su vez “grupos funcionales terminales”, que se encuentran en la superficie tridimensional del dendrímero se les denomina “periferia”²².

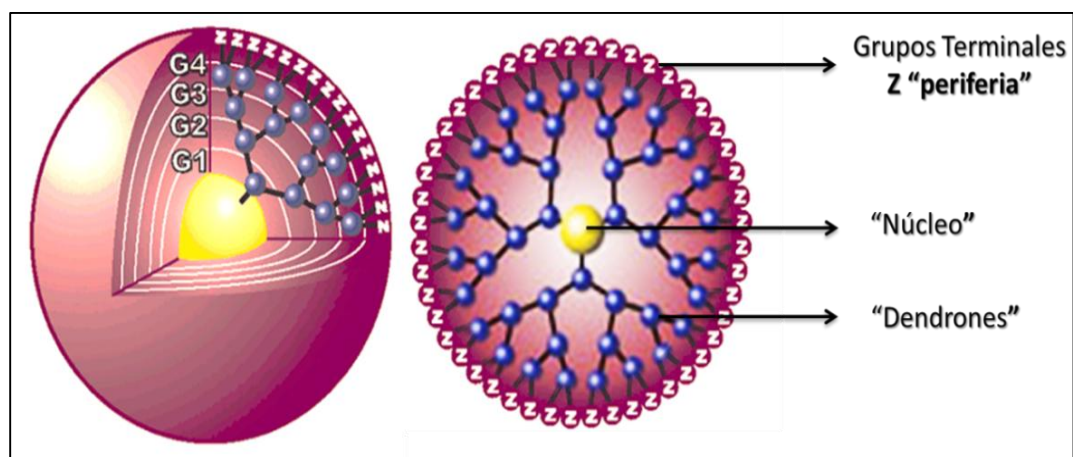


Figura 2.2. Componentes de la arquitectura tridimensional de los dendrímeros.

Dependiendo de la naturaleza de los grupos terminales, los dendrímeros pueden variar en forma, estabilidad, solubilidad, rigidez/flexibilidad conformacional, y la viscosidad. El número de grupos terminales aumenta al aumentar el número de generaciones deseadas²².

2.1.2 *Síntesis de Dendrímeros*

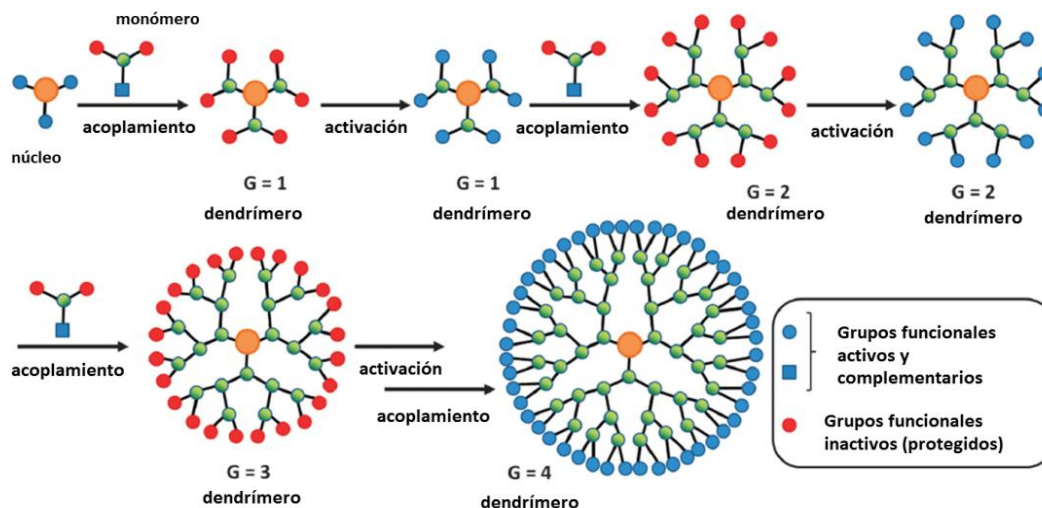
Los métodos de preparación y las propiedades de los dendrímeros son drásticamente diferentes de los polímeros clásicos, ya que proceden en condiciones bien controladas que conducen a compuestos monodispersos, con una masa molecular exacta y estructura muy regular. La síntesis de dendrímeros más común se basa en la secuencia múltiple de dos simples reacciones químicas, que involucran operaciones de dos o tres grupos funcionales diferentes. Teniendo en cuenta un enfoque de crecimiento convencional basado en un monómero AB_2 , cada secuencia de reacción próxima produce un dendrímero de una mayor generación y con un número duplicado de grupos terminales y un aumento de aproximadamente dos veces en la masa molecular.

La síntesis de dendrímeros se puede lograr por diversas estrategias. Entre las estrategias básicas se encuentran la divergente y la convergente. La diferencia más visible entre estos dos métodos complementarios es la dirección de crecimiento del dendrímero desde el núcleo hacia la periferia en la primera y desde la periferia hacia el núcleo en la segunda.

2.1.2.1 *MÉTODO DIVERGENTE*

Este tipo de método fue desarrollado en 1985 por los grupos de Tomalia¹ y Newkome²³. La síntesis de un dendrímero por el método convergente procede paso a paso partiendo desde una molécula multifuncional como núcleo: B_n ($n \geq 2$), cuyas próximas generaciones del dendrímero se construyen con los llamados bloques de construcción monoméricos (*Esquema 2.1*). Los monómeros usados son de tipo AB_n ($n \geq 2$), donde A y B son dos tipos de grupos funcionales. Para permitir el crecimiento controlado del dendrímero, el grupo funcional A es reactivo y los grupos funcionales B son inactivados (protegidos). La unión de monómeros al dendrímero en crecimiento procede por formación de enlaces químicos entre el grupo A del monómero y el grupo B del dendrímero en crecimiento, el cual ha sido activado previamente. La activación

de los grupos funcionales B puede conducir al acoplamiento con otra molécula o a la desprotección. Por la repetición de estos pasos y de acuerdo a la funcionalidad de monómero y núcleo se obtiene la generación requerida²⁴.

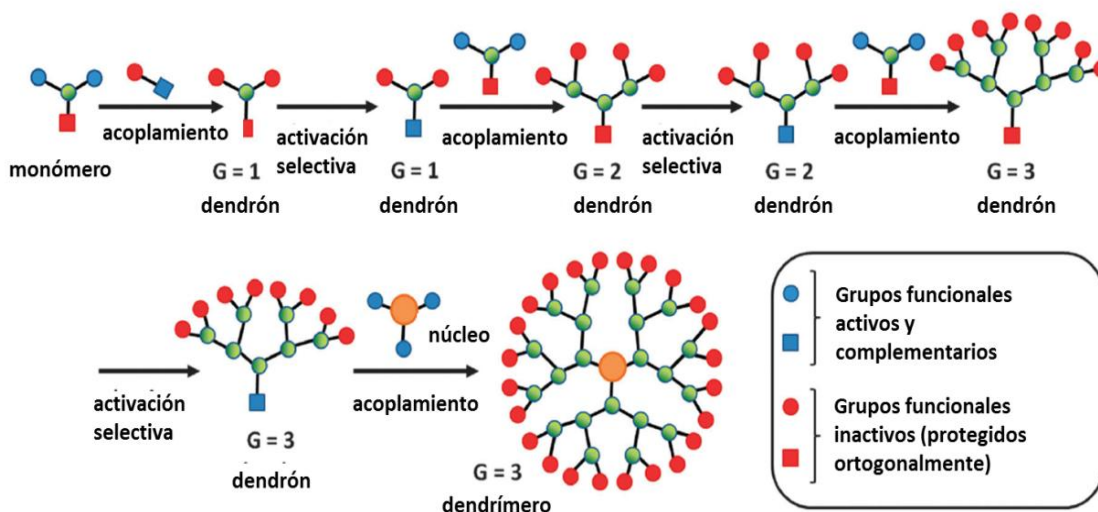


Esquema 2.1. Método Divergente para la síntesis de dendrímeros²⁴.

En el método divergente, con el aumento de la generación, la pureza del producto deseado disminuye debido al aumento en el número de reacciones llevadas a cabo en la misma molécula para dar paso a la siguiente generación. Para obtener el dendrímero deseado sin productos parcialmente sustituidos, es decir, sin defectos dendríticos, las reacciones deben proceder cuantitativamente en cada etapa de acoplamiento y activación, para todos los grupos terminales reactivos. Esto constituye, la principal desventaja de este método, ya que con el aumento de la generación, aumenta el tamaño del dendrímero y por lo tanto el impedimento estérico, de esta manera disminuye el rendimiento y los métodos de separación se vuelven más complejos. Una ventaja de este método es que se pueden sintetizar familias de dendrímeros de varias generaciones, ya que se detiene la reacción en cada paso.

2.1.2.2 MÉTODO CONVERGENTE

El método de síntesis convergente fue reportado por Hawker y Fréchet entre 1989 y 1990²⁵, y es una vía alternativa para construir dendrímeros. En esta estrategia, las porciones del dendrímero llamadas “dendrones” son sintetizadas de forma individual y luego acopladas a una molécula multifuncional “núcleo”. La síntesis de los dendrones se lleva a cabo utilizando un monómero convencional AB₂, en donde las funcionalidades B son reactivas y las funcionalidades A son desactivadas y protegidas. En el primer paso de síntesis, el monómero es sometido a una reacción de acoplamiento con un compuesto que eventualmente constituye la periferia del dendrímero. El paso clave es la introducción de grupos protectores a las funcionalidades B, de esta manera se prepara un dendrón de primera generación. Los siguientes pasos, que son la activación del punto focal del dendrón y su acoplamiento con los monómeros AB₂, conducen a un dendrón de segunda generación *Esquema 2.2*. Cada repetición de estos pasos resulta en el incremento de la generación de un dendrón. El dendrímero es finalmente formado por el acoplamiento entre los dendrones activados y la molécula núcleo multifuncional²⁴.



Esquema 2.2. Método Convergente para la síntesis de dendrímeros²⁴.

En el método convergente, debido al limitado número de reacciones llevadas a cabo sobre la misma molécula, en camino a una siguiente generación, es posible obtener dendrímeros sin defectos estructurales. A cada paso de propagación en el crecimiento del dendrón, solamente un grupo funcional reactivo se hace reaccionar. Por lo tanto, cada paso de acoplamiento constituye una reacción de dos dendrones con el monómero, mientras que la etapa de activación comprende solo una reacción por molécula independiente de su generación. En consecuencia, este método tiene ciertas ventajas sobre el método divergente, debido a que se tiene mayor control del proceso, mejor pureza del dendrímero deseado y una reducción en el consumo de reactivos debido a la reacción con cantidades equimolares o al uso de ligeros excesos. Esto conduce a obtener mejores rendimientos. Adicional a lo anterior, la purificación de un producto, por ejemplo utilizando técnicas cromatográficas, es más fácil en comparación con las mismas técnicas usadas en el método divergente.

La desventaja que presenta el método convergente radica en el impedimento estérico del núcleo, al introducir generaciones más altas, cuestión que no se presenta en el método divergente. Además, la introducción de grupos funcionales voluminosos en la periferia conduce a un “blindaje” del núcleo y por lo tanto se producen defectos estructurales, por la sustitución incompleta. En consecuencia, por este método solo se pueden preparar dendrímeros de bajas generaciones (menores a la sexta generación).

Este método es atractivo debido a que con un mismo tipo de dendrones se puede sintetizar diferentes tipos de dendrímeros en donde solamente cambia el núcleo, y por lo tanto se pueden diseñar dendrímeros con diversas funcionalidades para diferentes aplicaciones. En general, los dendrímeros con un núcleo fotoactivo, electroquímicamente activo, catalíticamente activo, redox, son sintetizados por esta vía.

2.1.2.3 OTROS MÉTODOS DE SÍNTESIS

Existen otras estrategias de síntesis ²⁴ que solo se enlistan a continuación: método convergente de etapa doble conocido como “híper-núcleo”, método de híper-

monómero (también conocido como “monómero ramificado”), método doble exponencial, método de acoplamiento ortogonal, basados en reacciones multicomponentes, basados en “química clic”, por mencionar algunos²².

2.1.3 Dendrímeros Luminiscentes

La emisión de luz en el rango del UV-visible, o en el dominio del infrarrojo, es llamada luminiscencia. Si la emisión ocurre inmediatamente después de una irradiación (excitación) el fenómeno se conoce como “Fluorescencia”, si la emisión de luz toma mayor tiempo se denomina “Fosforescencia”, estas definiciones son básicas sin embargo existe una explicación física que se explicará en forma detallada más adelante. La fluorescencia y la fosforescencia son explotables para muchos propósitos que incluyen la elaboración de sensores, diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) o en aplicaciones para imágenes biológicas. La posición del grupo cromóforo o luminiscente, es generalmente dictaminada por el objetivo deseado. De hecho existen una gran variedad de tipos y localizaciones de los grupos luminiscentes, y ambos parámetros tienen mucha influencia en las propiedades de la molécula. Las principales ubicaciones del cromóforo son: como grupo terminal, como núcleo y dentro de las ramificaciones.

2.1.3.1 DENDRÍMEROS CON GRUPOS TERMINALES FLUORESCENTES

Los dendrímeros con grupos foto-electroattractores, son diseñados especialmente para aplicaciones optoelectrónicas, fotovoltaicas, como sensores y catalizadores. Dependiendo de la naturaleza del cromóforo, es posible observar la formación de exciplejos (complejos excitados) y de excímeros (dímeros excitados), complejos de transferencia de carga y fenómenos de transferencia de energía⁶.

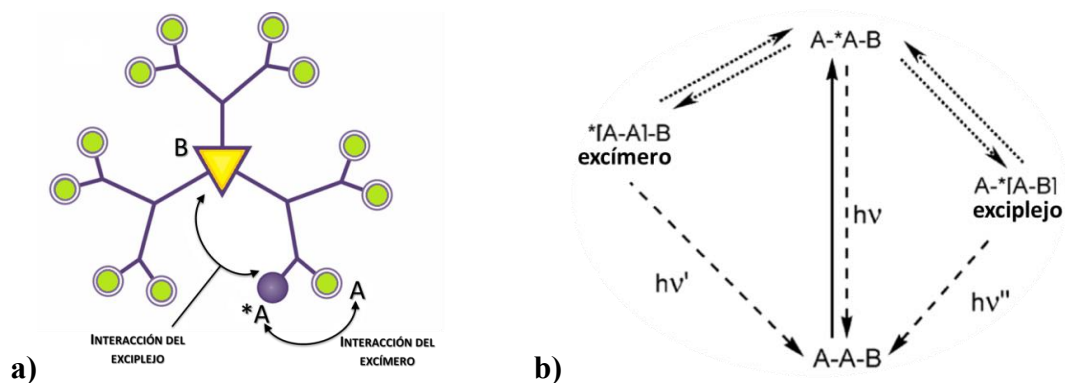


Figura 2.3. Formación de excímeros y exciplejos en un dendrímero⁶.
a) Representación de la formación de excímeros y exciplejos en un dendrímero. **b) Diagrama de niveles de energía mostrando los tres tipos de emisiones que pueden tener lugar.**

Los excímeros se obtienen generalmente cuando una molécula aromática en estado excitado y una molécula aromática en estado basal del mismo tipo, interaccionan al mismo tiempo. Los exciplejos se obtienen cuando una molécula electro-donador (aceptor) en estado excitado, interacciona con una molécula electro-aceptor (donador) en estado basal. Un ejemplo de la formación de excímeros y exciplejos es la interacción entre moléculas aromáticas (electro-aceptor) y aminas (electro-donador) *Figura 2.3 parte a*. En los dendrímeros que contienen una variedad de ambos componentes se presentan ambas, la formación de excímeros y la formación de exciplejos, en cuyo caso se presentan tres tipos de emisiones “emisión de monómero”, “emisión del excímero” y “emisión de exciplejo” *Figura 2.3 parte b*,⁶.

2.2 Pireno

2.2.1 *Generalidades*

El nombre pireno viene de la palabra griega “piros” que quiere decir fuego, nombre que se le atribuyó ya que se creía que provenía de la reacción de las sustancias orgánicas con el fuego. En 1871, Gräbe dio a conocer el aislamiento de pireno vía extracción con disulfuro de carbono; sin embargo, dejó una mezcla con criseno no

resuelta. La concentración de la solución dio pireno crudo, que se purificó adicionalmente por la formación del picrato. La descomposición del picrato produjo pireno como láminas amarillas²⁶. El pireno también es formado en procesos pirolíticos. Por ejemplo, en la pirolisis del alquitrán de hulla, utilizando acetileno e hidrógeno²⁷. Actualmente, se obtiene por destilación del alquitrán de hulla, por hidrogenación de la antracita, con rendimientos considerables de pireno y otros compuestos policíclicos.

El pireno *Figura 2.4* es un hidrocarburo anti-aromático compuesto de cuatro anillos bencénicos fusionados que sublima entre 145-148 °C. Una característica importante es que posee una fuerte absorción en el UV-Vis entre 310 y 340 nm, además de bandas de emisión entre 376 y 480 nm.

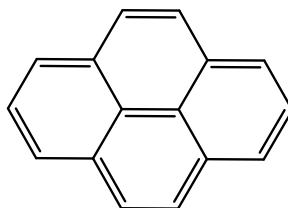


Figura 2.4. Estructura del pireno.

El pireno en solución forma excímeros²⁸; la formación de excímeros combinada con tiempos de vida largos, un alto rendimiento cuántico de fluorescencia⁷ y una excepcional distinción entre las bandas para el monómero y el excímero, han hecho que esta molécula sea uno de los compuestos orgánicos más estudiados en términos de propiedades fotofísicas²⁹.

2.2.2 Propiedades Fotofísicas del Pireno

El pireno es un cromóforo y por sus propiedades fluorescentes ha sido utilizado ampliamente como marcador fluorescente en polímeros solubles en agua y empleado frecuentemente como una sonda para medir propiedades en micelas surfactantes, vesículas de fosfolípidos y agregados de polímeros surfactantes. La tendencia del

pireno y de sus derivados para formar excímeros los ha hecho ampliamente utilizables en el diseño supramolecular y para sondear las propiedades estructurales de los sistemas macromoleculares, sistemas proteínicos y peptídicos; también en el reconocimiento de ADN y para la investigación de la estructura de membranas lipídicas. Además se usa para detectar parámetros medioambientales como temperatura, presión o pH²⁹.

El espectro de absorción UV-Vis para el pireno muestra tres bandas bien definidas en aproximadamente 241 nm, 273 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 2.5*. Cuando se realiza un barrido del espectro de absorbancia de una solución altamente concentrada de pireno se logra observar una banda a aproximadamente 372 nm, la cual corresponde a la transición prohibida por la simetría $S_0 \rightarrow S_1$. El pireno muestra un alto coeficiente de extinción molar (ϵ) de $54,000 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ medida para 335.2 nm correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_2$. El pireno exhibe varias bandas de emisión entre aproximadamente 348 y 480 nm. La banda que se presenta en aproximadamente 380 nm, corresponde a la transición $S_1 \rightarrow S_0$, con un rendimiento cuántico aproximado de 0.32, medido en ciclohexano³⁰.

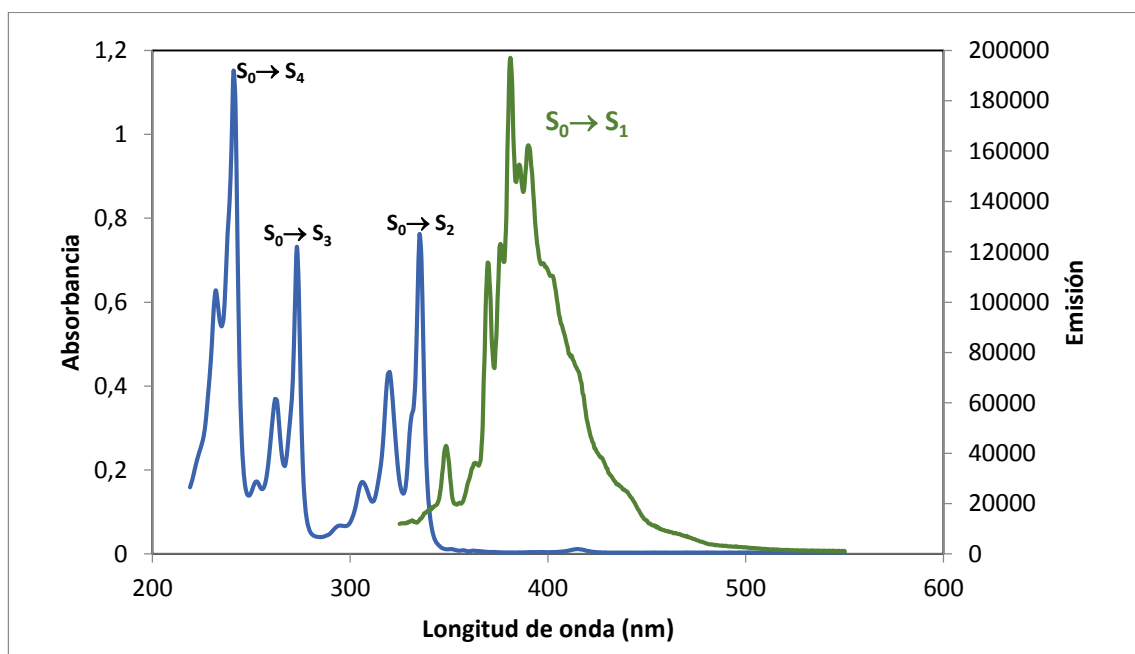


Figura 2.5. Espectros de Absorción y Emisión del Pireno.

2.2.2.1 FORMACIÓN DEL EXCÍMERO

Un excímero de una molécula altamente conjugada, definido por Birks⁷, es un dímero que está asociado en un estado electrónico excitado y disociado en su estado basal.

La formación de un excímero del pireno requiere el encuentro de un pireno electrónicamente excitado con un segundo pireno en su estado electrónico basal. De acuerdo a esta definición los dos pirenos deben estar lo suficientemente lejanos cuando la luz es absorbida, tanto que la excitación es localizada en uno de ellos³¹.

La observación de la emisión del excímero indica que el encuentro difusivo entre pirenos tuvo lugar. Cuando se observa la emisión como un excímero y las moléculas de pireno estuvieron preasociadas antes de la excitación con luz, se le conoce como excímero estático. Y a los que cumplen con la definición de Birks se los conoce como excímeros dinámicos (*Figura 2.6*). Este análisis también se lleva a cabo por la simple inspección de espectros de excitación correspondientes a la emisión de monómero (aprox. 396 nm) y a la emisión de excímero (aprox. 470 nm), si los espectros correspondientes son idénticos se tiene un excímero dinámico³¹.

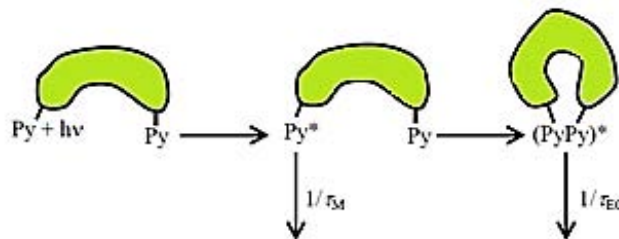


Figura 2.6. Formación del Excímero Dinámico³².

Una de las características importantes del pireno es que a mayor concentración se observa mayor formación del excímero, por lo que la emisión de este aumenta *Figura 2.7*.

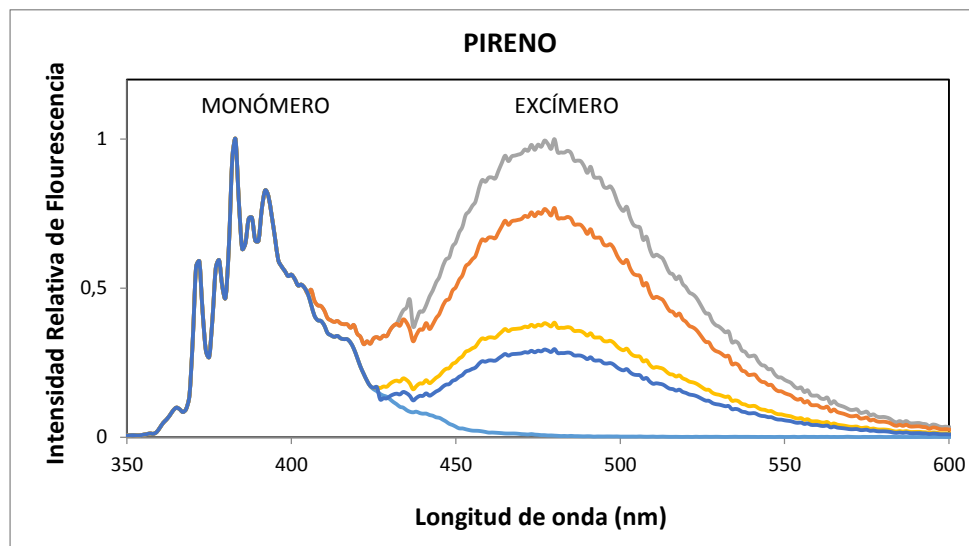


Figura 2.7. Espectro de emisión del pireno y su excímero a varias concentraciones.

Desde 6×10^{-3} M a 0.9×10^{-4} M. Se observa el pico de excímero a 470 nm.

2.3 Ciclono

2.3.1 *Generalidades*

La historia del ciclono 1,4,7,10-tetraazociclododecano (*Figura 2.8*), comienza en 1961, cuando fue sintetizado por primera vez por Stetter y Mayer³³. Hay muy pocos reportes que tratan acerca del ciclono durante las 2 épocas siguientes a su descubrimiento; sin embargo, su capacidad para quelar un amplio número de cationes fue tomando importancia, resultando su descubrimiento en un “boom” de aplicaciones por sus propiedades³⁴.

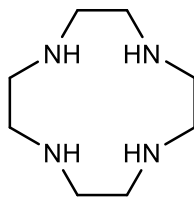
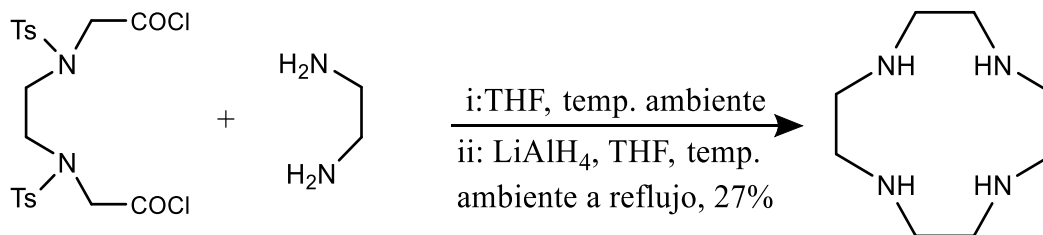


Figura 2.8. Estructura del Ciclono (1,4,7,10-tetraazociclododecano).

Sus derivados DOTA (ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacético) y DOTAM (1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacetamida), han recibido especial atención por su aplicación en la elaboración de una amplia variedad de moléculas funcionales como agentes de contraste en resonancia magnética de imagen (IRM) y en tomografía de emisión de positrones (PET), sondas fluorescentes y luminiscentes, sensores para metales, agentes antibacteriales, cortadores de ARN, etc.³⁴.

2.3.2 Síntesis

La primera síntesis del cicleno fue desarrollada como una ciclación (2+2), con *N,N*-cloruro de *N,N*-diacetil- ditosiletilenodiamina y etilendiamina en condiciones de alta dilución, de lo que resulta la formación de la diamida cíclica, seguido de un tratamiento con LiAlH_4 , para reducir los grupos amida y para remover los grupos tosilo. Mediante este método, se obtiene el cicleno con un 40% de rendimiento.



Esquema 2.3. Síntesis de cicleno, mediante una ciclación (2+2).

2.4 Fluorescencia

2.4.1 *Generalidades*

La luminiscencia es la emisión de luz proveniente de cualquier sustancia, y ocurre desde los estados electrónicamente excitados. La luminiscencia está formalmente dividida en varias categorías, dos de ellas son la fluorescencia y la fosforescencia, dependiendo de la naturaleza del estado excitado.

En los estados singulete, el electrón en el orbital excitado está apareado (por espín opuesto) a el segundo electrón en el orbital del estado basal. En consecuencia, el retorno al estado basal es permitido y ocurre rápidamente por la emisión de un fotón. Las velocidades de emisión de fluorescencia son típicamente 10^8 s^{-1} , tanto que el tiempo de vida típico es cercano a 10 ns ($10 \times 10^{-9} \text{ s}$)³⁵. El tiempo de vida (τ) de un fluoróforo es el tiempo medio entre su excitación y el retorno al estado basal.

La fosforescencia es la emisión de luz desde un estado triplete excitado en el que el electrón en el orbital excitado tiene la misma orientación del espín del electrón en el estado basal. Las transiciones al estado basal son prohibidas y las velocidades de emisión son lentas (de 10^3 a 10^0 s^{-1}), tanto que los tiempos de vida de la fosforescencia están típicamente en el orden de los milisegundos a los segundos. Incluso es posible encontrar tiempos de vida más largos, como los que se observan en los “juguetes que brillan en la oscuridad”³⁵.

El espectro de fluorescencia es generalmente representado como un espectro de emisión. Un espectro de emisión de fluorescencia es un gráfico de la intensidad de fluorescencia versus la longitud de onda (nm) o el número de onda (cm^{-1}).

Los procesos que ocurren entre la absorción y la emisión de luz son usualmente representados por el diagrama de Jablonski. Este diagrama se usa principalmente para distinguir el tipo de absorción y emisión de luz, también se emplea en una variedad

de formas para ilustrar varios procesos moleculares que pueden ocurrir en los estados excitados.

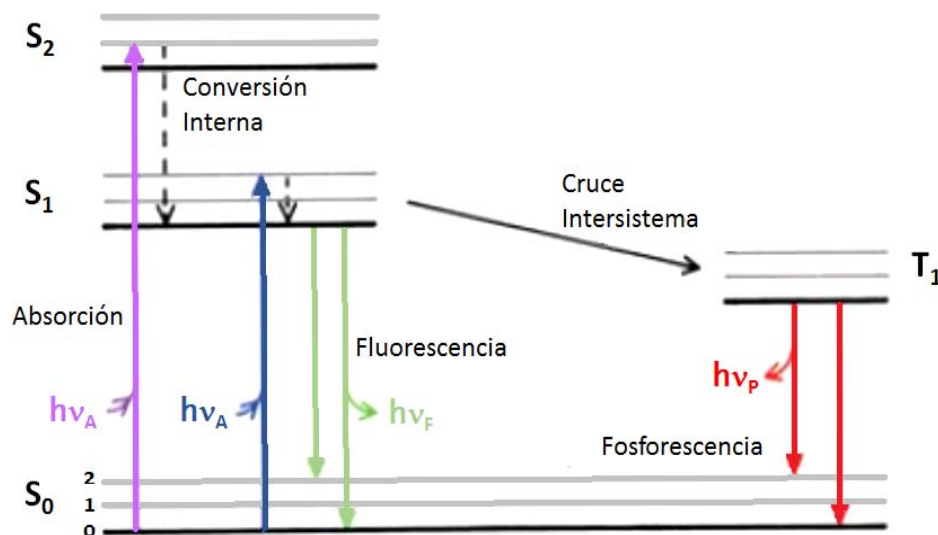


Figura 2.9. Una de las formas del Diagrama de Jablonski³⁵.

Un diagrama de Jablonski típico (*Figura 2.9*), muestra el estado singlete basal, el primer estado electrónico y el segundo estado electrónico representados como S₀, S₁ y S₂, respectivamente. A cada uno de estos niveles de energía electrónicos, de los fluoróforos, le corresponde un número de niveles de energía vibracional, descritos como 0, 1, 2, etc. En el diagrama de Jablonski mostrado, se excluye un número de interacciones tales como: quenching (desactivación), transferencia de energía e interacción con los disolventes³⁵.

Las transiciones entre los estados son descritas como líneas verticales para ilustrar la naturaleza instantánea de la absorción de luz. Las transiciones ocurren en 10⁻¹⁵ s, un tiempo muy corto para un desplazamiento significativo del núcleo. Siendo este el principio de Franck-Condon (durante una transición electrónica, un cambio desde un nivel energético vibracional a otro será más probable que ocurra si las dos funciones de onda vibracionales se traslapan de manera significativa)³⁵.

2.4.2 *Transiciones Electrónicas*

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

La absorción de un fotón por parte de una molécula que posea un orbital σ y un orbital π puede resultar en una promoción de uno de los electrones del orbital π hacia un orbital de antienlace denotado como π^* , siempre que el fotón absorbido sea de una energía apropiada. Esta transición electrónica se denota $\pi \rightarrow \pi^*$. Para llevar a cabo la promoción de uno de los electrones σ se requiere de una cantidad de energía mucho mayor³⁶.

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

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

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

Dos tipos importantes de orbitales a considerar son el orbital molecular de mayor energía ocupado y el orbital molecular de menor energía desocupado (por sus siglas en inglés HOMO y LUMO, respectivamente *Figura 2.10*). Estos dos orbitales se refieren al estado basal de la molécula³⁶.

Cuando uno de los dos electrones de espín opuesto (pertenecientes a un orbital molecular de una molécula en estado fundamental o basal) es promovido a un orbital molecular de mayor energía, su spin no cambia por lo que el número cuántico de spin ($S = \sum S_i$, donde $S_i = +\frac{1}{2}$ ó $-\frac{1}{2}$), permanece igual a cero. Debido a que la multiplicidad ($M = 2S + 1$), tanto del estado basal como del estado excitado es igual

a 1, ambos son llamados estados singulete (generalmente denotado S_0 para el estado basal y S_1, S_2, \dots, S_i para los estados excitados). A esta transición se le conoce como “transición singulete-singulete”. Cabe mencionar que no todas las moléculas tienen un estado basal en estado singulete³⁶.

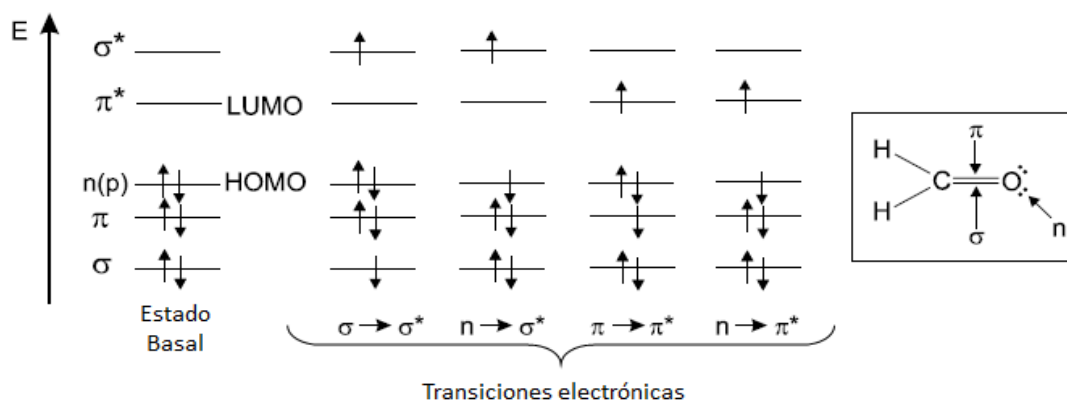


Figura 2.10. Niveles de energía del orbital molecular (HOMO y LUMO) y sus posibles transiciones electrónicas.

Una molécula puede mostrar más tarde que un estado singulete puede interconvertirse en un estado donde los electrones tienen el mismo espín (conversión intersistema), por lo que el espín total será de 1 y la multiplicidad de 3. A los que se los llama estados tripletes, y son de menor energía que los estados singulete de la misma configuración, de acuerdo a la regla de Hund³⁶.

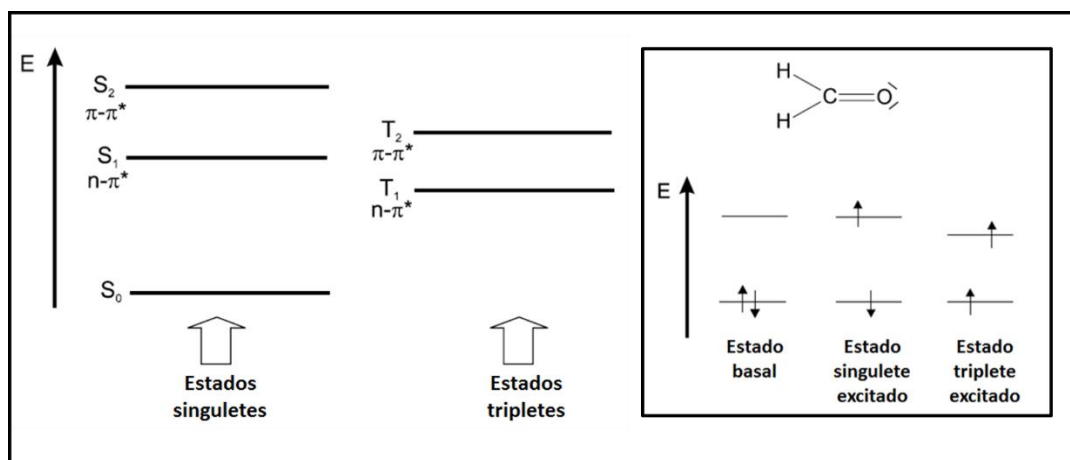


Figura 2.11. Diferencia entre estados singulete y triplete usando formaldehído como ejemplo.

2.4.3 Características de la Emisión de Fluorescencia

La emisión de fotones acompañados de una relajación $S_1 \rightarrow S_0$ es llamada fluorescencia. Se debe enfatizar que aparte de pocas excepciones la emisión ocurre desde S_1 y por lo tanto sus características (excepto la polarización) no dependen de la longitud de onda de excitación (siempre que exista una sola especie en estado fundamental).

2.4.3.1 DESPLAZAMIENTO DE STOKES

La transición 0-0 es exactamente la misma para la absorción y para la fluorescencia. Sin embargo, el espectro de fluorescencia se localiza a mayores longitudes de onda (menor energía) que la absorción, debido a la pérdida de energía en el estado excitado cuando se da la relajación vibracional³⁶.

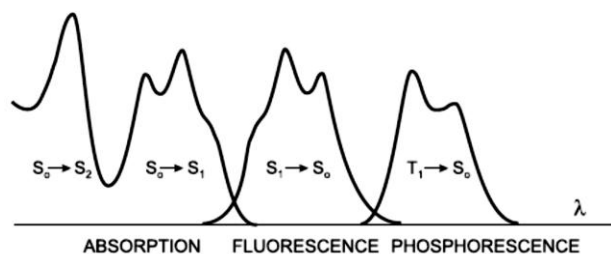


Figura 2.12. Diferencias entre los espectros de absorción, emisión de fluorescencia y fosforescencia.

Fenómeno que fue observado por primera vez por Sir G. G. Stokes en 1852, con una instrumentación muy simple.

Las pérdidas de energía entre la excitación y la emisión son observadas universalmente en soluciones de moléculas fluorescentes. Una de las causas más comunes del desplazamiento de Stokes es el rápido decaimiento a niveles de energía vibracional más bajos de S_1 . Además, los fluoróforos generalmente decaen a niveles

vibracionales altos de S_0 , resultando en importantes pérdidas de energía de excitación por termalización del exceso de energía vibracional. En adición a estos efectos, los fluoróforos pueden mostrar importantes desplazamientos de Stokes debido a los efectos del disolvente, reacciones del estado excitado, formación de complejos y/o transferencia de energía³⁵.

El desplazamiento de Stokes es la brecha entre el máximo de la primera absorción del espectro de absorción y el máximo del espectro de fluorescencia (expresados en número de onda).

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$$

La importancia de este parámetro radica en que provee información de los estados excitados. Para esta instancia cuando el momento dipolar de una molécula fluorescente es más alto en el estado excitado que en el estado basal, el desplazamiento de Stokes se incrementa con la polaridad del disolvente. Desde un punto de vista práctico, es más fácil detectar especies fluorescentes cuando este desplazamiento es amplio.

2.4.3.2 LOS ESPECTROS DE EMISIÓN SON TÍPICAMENTE INDEPENDIENTES DE LA LONGITUD DE ONDA DE EXCITACIÓN

Otra propiedad general de la fluorescencia es que el mismo espectro de emisión es generalmente observado independientemente de la longitud de onda de excitación usada. Esto es conocido como la regla de Kasha. Tras la excitación entre niveles electrónicos y vibracionales altos, el exceso de energía es disipado rápidamente dejando al fluoróforo en el nivel de vibración más bajo de S_1 . Esta relajación se produce en un tiempo, alrededor de 10^{-12} s, y es presumiblemente un resultado del fuerte traslape entre los numerosos estados de casi la misma energía. Debido a esta relajación rápida, los espectros de emisión son usualmente independientes de la longitud de onda de excitación. Existen excepciones como fluoróforos que existen en los dos estados de ionización, cada uno de estos muestra un espectro de absorción y

de emisión distinto. También algunas moléculas son conocidas por emitir desde el nivel S_2 , pero cuya emisión es rara y generalmente no se observa en moléculas biológicas³⁵.

Otra característica mostrada por la mayoría de los fluoróforos es la llamada "regla del espejo": el espectro de emisión es la imagen especular del espectro de la absorción $S_0 \rightarrow S_1$, más no del espectro de absorción completo. La naturaleza generalmente simétrica de estos espectros es un resultado de las mismas transiciones que se ven involucradas tanto en la absorción como en la emisión, y los niveles de energía vibracionales similares de S_0 y S_1 . Es observada generalmente en moléculas poliaromáticas³⁵.

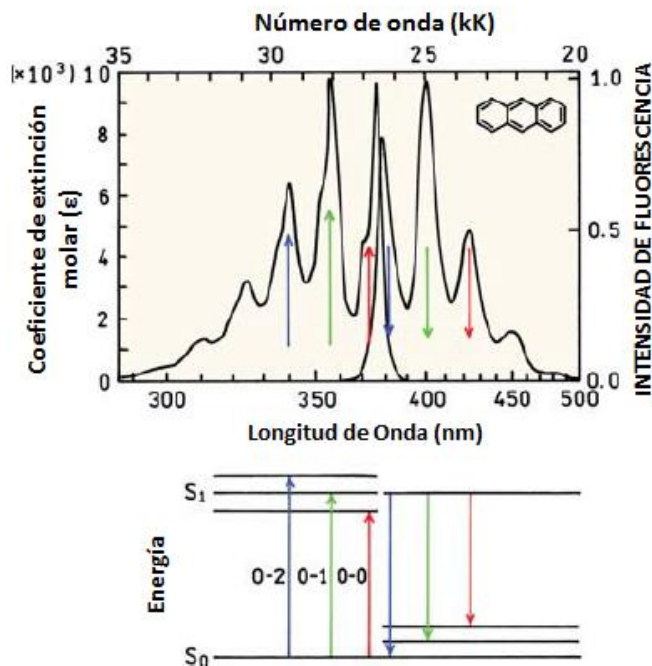


Figura 2.13. Regla del Espejo y principio de Franck-Condon. Los espectros son del antraceno.

2.4.4 Rendimientos Cuánticos (Φ_F)

Los rendimientos cuánticos son de las características más importantes de los fluoróforos.

El rendimiento cuántico es la relación existente entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos. Las sustancias con mayores rendimientos cuánticos, se aproximan a la unidad ($\Phi_F \approx 1$), como las rodaminas que muestran emisiones muy brillantes³⁵.

El cálculo del rendimiento cuántico de fluorescencia, implica, conocer dos constantes: k_r y k_{nr} , que son la constante de velocidad de emisión del fluoróforo y la constante de velocidad del decaimiento no radiativo a S_0 , respectivamente. Es conveniente señalar que este rendimiento cuántico es menor que la unidad debido al desplazamiento de Stokes. Estas constantes se encuentran relacionadas de la siguiente forma³⁷:

$$\Phi_F = k_r / (k_r + k_{nr})$$

Sin embargo, al ser magnitudes difíciles de medir, se requiere de equipamiento especial para obtener el rendimiento cuántico absoluto, y por ello se utiliza generalmente la medición relativa a una sustancia de rendimiento cuántico conocida³⁷.

Los rendimientos cuánticos relativos miden la eficiencia de la fluorescencia de una sustancia desconocida en relación a un estándar mediante la siguiente ecuación:

$$\Phi_{F(X)} = (A_s/A_x) (F_x/F_s) (n_x/n_s)^2 \Phi_{F(S)}$$

Ecuación 1. Rendimiento Cuántico Relativo.

Donde Φ_F es el rendimiento cuántico, A es la absorbancia a la longitud de onda de excitación, F es el área bajo la curva de emisión (expresada en número de fotones), y n es el índice de refracción de los disolventes usados. Los subíndices s y x se refieren a la sustancia estándar y la sustancia desconocida respectivamente. Estas determinaciones en general comprenden un 10% de error³⁷.

2.4.5 *Tiempo de Vida (τ)*

El tiempo de vida es otra de las características más importantes de los fluoróforos y es un valor promedio del tiempo que pasa una molécula en el estado excitado. Es importante, ya que éste determina el tiempo de disponibilidad del fluoróforo para interactuar con su entorno; es así que proporciona información relacionada con su emisión³⁵.

El tiempo de vida en ausencia de procesos radiativos es llamado tiempo de vida natural de fluorescencia y se define por la expresión:

$$\tau_n = \tau / \Phi$$

En donde τ es el tiempo de vida promedio calculado, y Φ es el rendimiento cuántico. También se puede definir como el inverso de la velocidad k_r (constante de velocidad para emisión del fluoróforo). Además, el tiempo de vida τ se define de la siguiente forma³⁵:

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

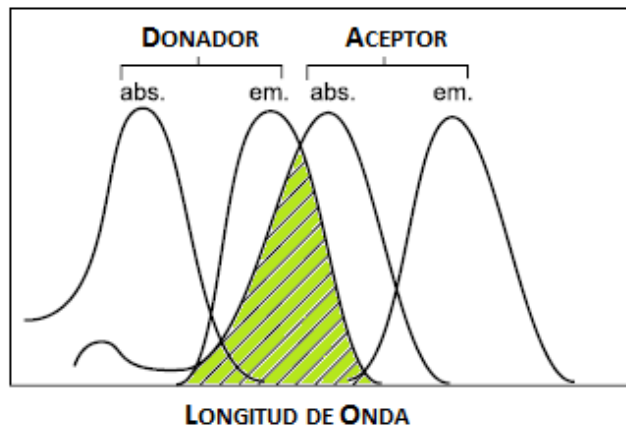
2.5 Transferencia de Energía

Otro de los procesos importantes que pueden producirse en el estado excitado de una molécula es la Transferencia de Energía de Resonancia (RET, por sus siglas en inglés: *Resonance Energy Transfer*). Este proceso se da cuando el espectro de emisión de un fluoróforo, llamado Donador, se traslapa con el espectro de absorción de otra molécula llamada Aceptor³⁵.

La transferencia de energía de resonancia, algunas veces llamada Transferencia de Energía de Resonancia de Fluorescencia (FRET por sus siglas en inglés: *Fluorescence Resonance Energy Transfer*), provee una oportunidad de medir las distancias entre sitios en macromoléculas. Las distancias conocidas como radio de Förster se

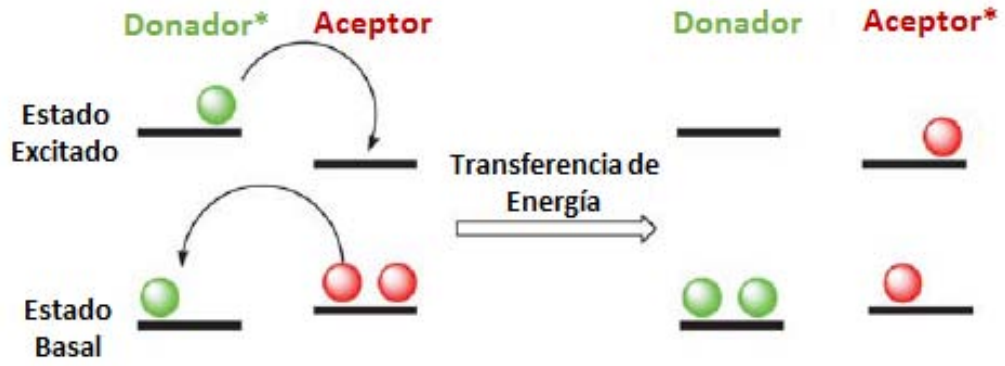
encuentran generalmente en el rango de 15 a 60 Å, que es comparable al diámetro de muchas proteínas y al espesor de las membranas³⁵.

La transferencia de energía, es un proceso que ocurre cuando una molécula donadora excitada (D^*) transfiere su energía electrónica a una molécula aceptora (A) en su estado basal. El resultado del proceso de transferencia de energía es la aniquilación (quenching) de la emisión del donador D^* y su reemplazo por la emisión del aceptor (A). A este proceso se le suele denominar sensibilización de la especie aceptora (A)¹³.

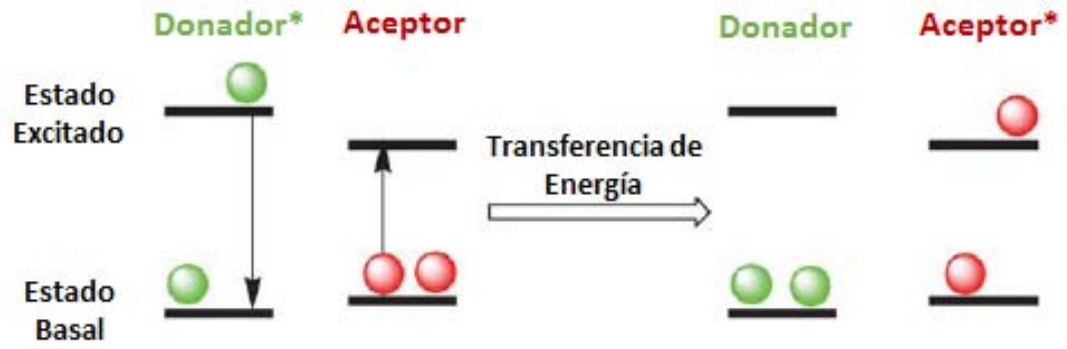


Esquema 2.4. Superposición de los espectros del donador y el aceptor en un proceso RET³⁶.

La transferencia de energía puede ocurrir a través de dos mecanismos: el mecanismo de Dexter y el de Förster. En ambos casos se requieren interacciones electrónicas entre las especies involucradas y por lo tanto, la rapidez de transferencia decrece con la distancia (r). Dependiendo del mecanismo de interacción electrónica, la dependencia de la distancia puede obedecer a $1/r^6$ (mecanismo tipo Förster) o e^{-r} (mecanismo de Dexter)^{13,22}.



Esquema 2.5. Mecanismo Dexter para la transferencia de energía²².



Esquema 2.6. Mecanismo Förster para la transferencia de energía²².

3 OBJETIVOS DEL PROYECTO

3.1 Objetivo General

- Sintetizar una serie de nuevos dendrímeros con grupos pireno en la periferia y núcleo de cicleno.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar los dendrones basados en pireno de generación cero, primera y segunda generación del tipo Frechét.
- Caracterizar los dendrones mediante técnicas espectroscópicas y espectrométricas.
- Sintetizar y caracterizar los dendrímeros de generación cero (modelo de estudio), primera generación y segunda generación.
- Realizar el estudio de las propiedades ópticas y fotofísicas de los dendrímeros sintetizados.

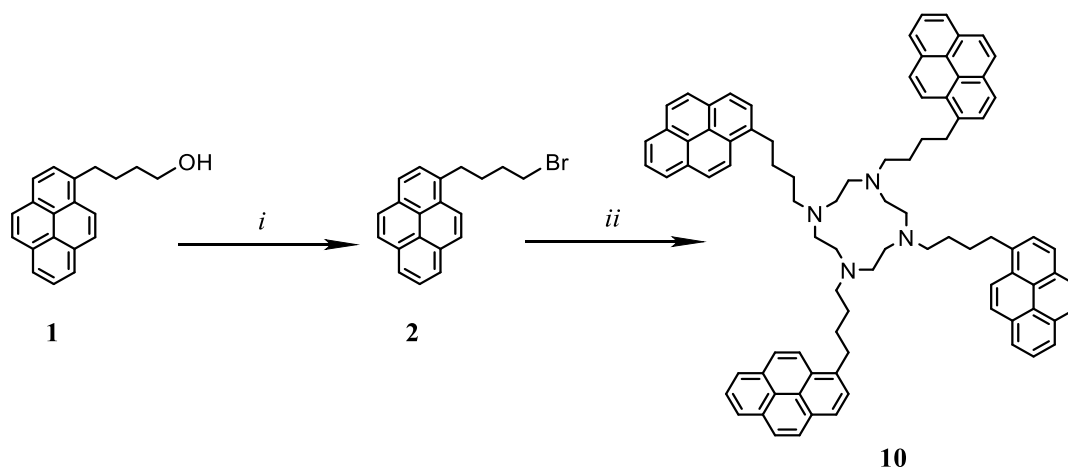
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis

La síntesis de esta nueva serie de dendrímeros se llevó a cabo siguiendo metodologías de síntesis reportadas en trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación^{13, 38} y en publicaciones de otros grupos^{25, 39}.

4.1.1 Generación “cero” CyPy₄G₀.

Se sintetizó el dendrímero de generación “cero” CyPy₄G₀ de acuerdo a la siguiente ruta sintética:



i) CBr₄, PPh₃, THF, 0 °C, 90%; *ii*) Cicleno (**9**), Cs₂CO₃, MeCN, reflujo, 30%

Esquema 4.1. Ruta general de síntesis del dendrímero de generación “cero” CyPy₄G₀ con núcleo de cicleno y unidades pireno periféricas.

El compuesto CyPy₄G₀, se sintetizó siguiendo una estrategia convergente del tipo Fréchet²⁵ (Esquema 4.1). Dicha síntesis se inició con la activación de la unidad periférica empleando una bromación de Appel, para ello se hizo reaccionar 1-

pirenbutanol (**1**) en presencia de CBr_4 y PPh_3 en THF anhidro obteniendo el producto bromado **2**. La purificación de este compuesto se realizó mediante cromatografía en columna de sílica gel con un rendimiento del 90%.

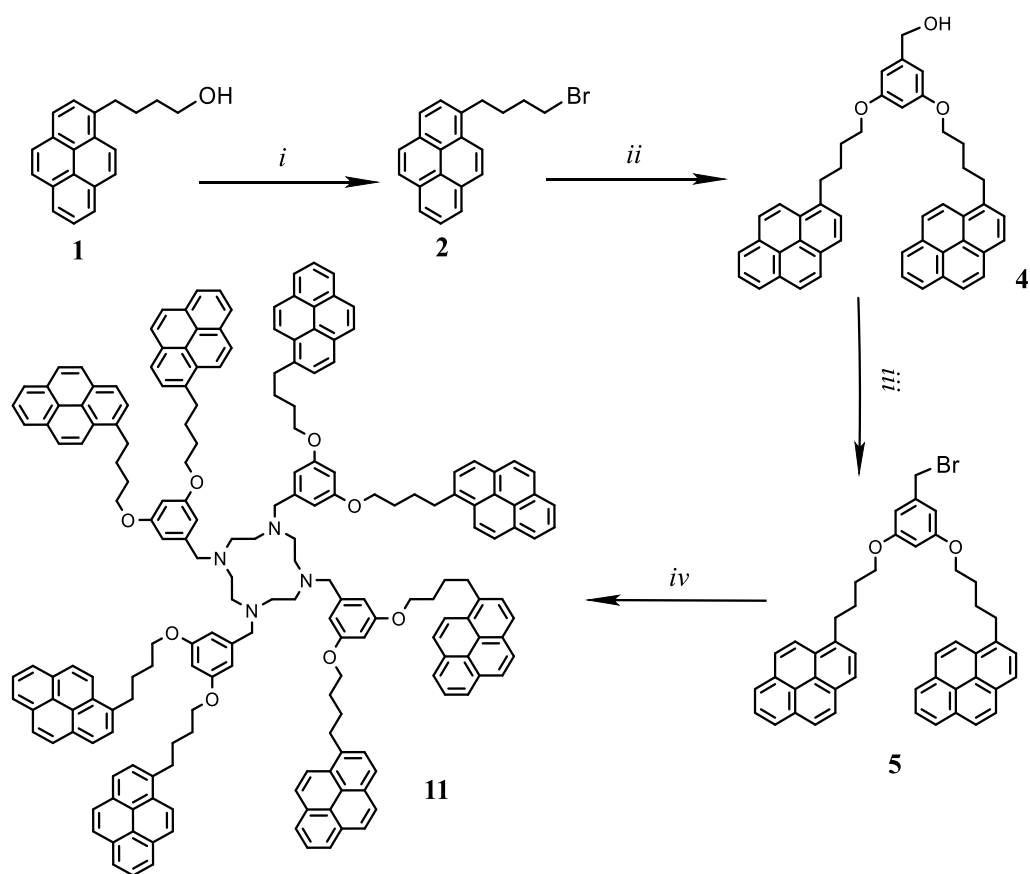
A continuación, se efectuó una sustitución nucleofílica entre el cicleno (1,4,7,10-tetraazaciclododecano) (**9**) y el compuesto **2** para formar así el dendrímero CyPy_4G_0 (**10**), *Esquema 4.1*. Esquema 4.1. Ruta general de síntesis del dendrímero de generación “cero” CyPy_4G_0 con núcleo de cicleno y unidades pireno periféricas. Para ello, fue necesario liberar *in situ* el compuesto **9** a partir de la reacción entre cicleno tetrahidrocloreuro (1,4,7,10-tetraazaciclododecano tetrahidrocloreuro) y Cs_2CO_3 en acetonitrilo, durante 5 horas para asegurar la presencia mayoritaria del cicleno libre. Una vez transcurrido este tiempo se procedió a colocar en el mismo medio de reacción el compuesto bromado (**2**) ya que la base presente en el medio actúa como catalizador de la sustitución. La reacción finalizó cuando no se detectan cambios en la placa cromatográfica (24 horas). La purificación del dendrímero CyPy_4G_0 (**10**), se realizó con cromatografía en columna de sílica gel. Este proceso que presentó varias dificultades debido a la baja solubilidad del compuesto en disolventes apolares y mezclas apolar-polar. Se cree que parte del compuesto se retuvo en la sílica debido a la afinidad de los grupos amino presentes. Se intentó también una purificación en alúmina; sin embargo, el resultado no fue exitoso y se prosiguió con la sílica. El rendimiento de la reacción fue del 30%.

4.1.2 *Primera Generación CyPy_8G_1 .*

El dendrímero de primera generación se sintetizó de la misma manera siguiendo la ruta convergente representada en el *Esquema 4.2*. Para ello, se partió del compuesto bromado **2**, sintetizado como ya se indicó anteriormente.

Posteriormente, se realizó una reacción de Williamson entre el compuesto (**2**) y el alcohol 3,5-dihidroxibencílico, con cantidades catalíticas de 18-corona-6, en acetona anhidra, para obtener el dendrón de primera generación (**4**). La purificación de este

intermediario se realizó por recristalización a partir de una mezcla CH₂Cl₂/hexano. El rendimiento en esta etapa de la reacción fue del 72%.



i) CBr₄, PPh₃, THF, 0 °C, 90%; ii) Alcohol 3,5-dihidroxibencílico, K₂CO₃, 18-corona-6, acetona anhidra, reflujo, 72%; iii) PBr₃, DMF, 0 °C, ultrasonido, 65%; iv) Cicleno (9), Cs₂CO₃, NMP, reflujo, 36%.

Esquema 4.2. Ruta general de síntesis del dendrímero de primera generación CyPysG₁ con núcleo de cicleno y unidades pireno en la periferia.

Al intermediario **4**, se lo sometió a una bromación con PBr₃ en DMF a 0 °C y con agitación en ultrasonido, para obtener el compuesto bromado **5**. En esta etapa de la síntesis se utilizó una metodología diferente a la reportada por *Zaragoza et. al.*¹³, ya que se presentaron varias dificultades en el método empleado en esta publicación, en la que se describe una cloración y no una bromación. Una de las dificultades es que al no ser purificado el derivado clorado, el rendimiento de la siguiente etapa se ve muy afectado, y una vez probadas varias opciones de halogenación se procedió a elegir aquella que producía un intermediario más fácil de purificar y en mejor

rendimiento. Ya que el derivado bromado **5**, se emplea en las siguientes etapas de la síntesis de los dendrímeros, era mejor obtenerlo puro y evitar los problemas de purificación posteriores.

Reacción de bromación:

La metodología de bromación empleando PBr_3 y DMF^{40, 41, 42}, no ha sido muy estudiada, y existen muy pocas publicaciones donde se reporta, sin embargo se trata de una modificación de la reacción de Vilsmeier⁴³, ya que la formación del aducto **6** responsable de la bromación, sigue un mecanismo similar al de dicha reacción *Esquema 4.3*. Aunque no se ha reportado un mecanismo conocido para la bromación^{40-41,44}, el aducto formado sería el responsable de facilitar la reacción entre el dendrón de primera generación y el bromo. En un trabajo anterior³⁸, se reportó el impedimento estérico influía en la formación del derivado bromado mediante la reacción de Appel (véase *Figura 4.1*), y la dificultad de purificar el derivado clorado mediante la reacción con SOCl_2 en NMP^{38, 13}. Además de estos reportes, se intentaron otras estrategias de halogenación, variando tanto los disolventes, como las fuentes de halógeno. Como conclusión en las reacciones de cloración, el derivado clorado se descompone rápidamente y la fuente de cloro (SOCl_2) debe ser previamente destilada, además se requiere de disolvente (CH_2Cl_2) en cantidades voluminosas que debe ser desecado minutos antes de su uso, y un catalizador tóxico como es la piridina, sumado a un rendimiento bajo (20%). Por otro lado, se utilizó NBS como halogenante, obteniendo 0% de producto. Se probó además, el uso del PBr_3 como agente halogenante (sin incluir DMF) y utilizando como disolvente tolueno lo que condujo a un rendimiento bajo (15%). Adicional al bajo rendimiento, el disolvente debe estar totalmente seco y recientemente destilado. La siguiente alternativa fue usar DMF como catalizador en la reacción con PBr_3 en tolueno, obteniendo un rendimiento de 60%. Sin embargo, el disolvente debía estar totalmente seco, por lo que se intentó utilizar DMF como disolvente y como reactivo y el resultado fue muy favorable.

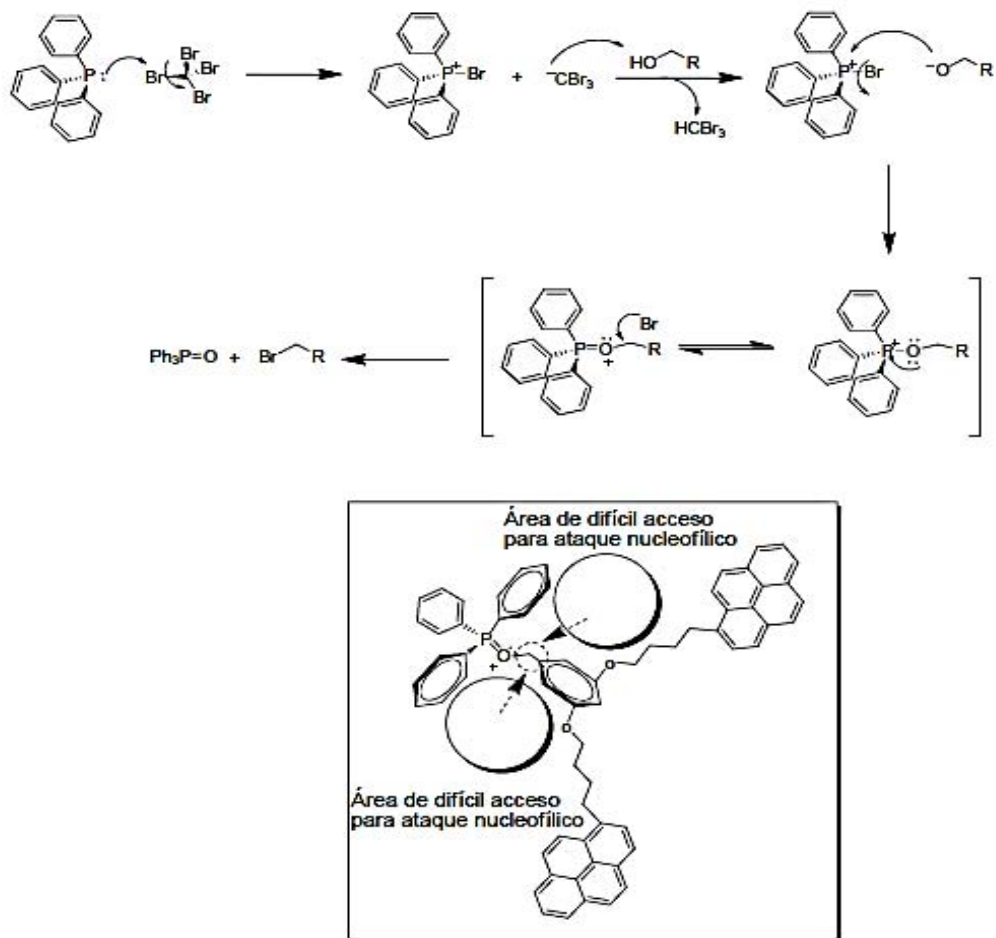
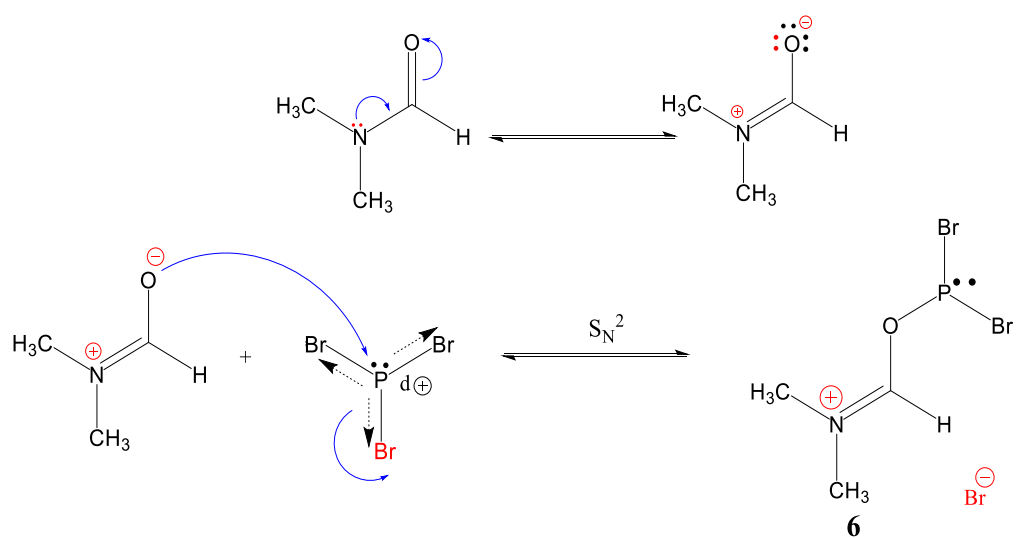
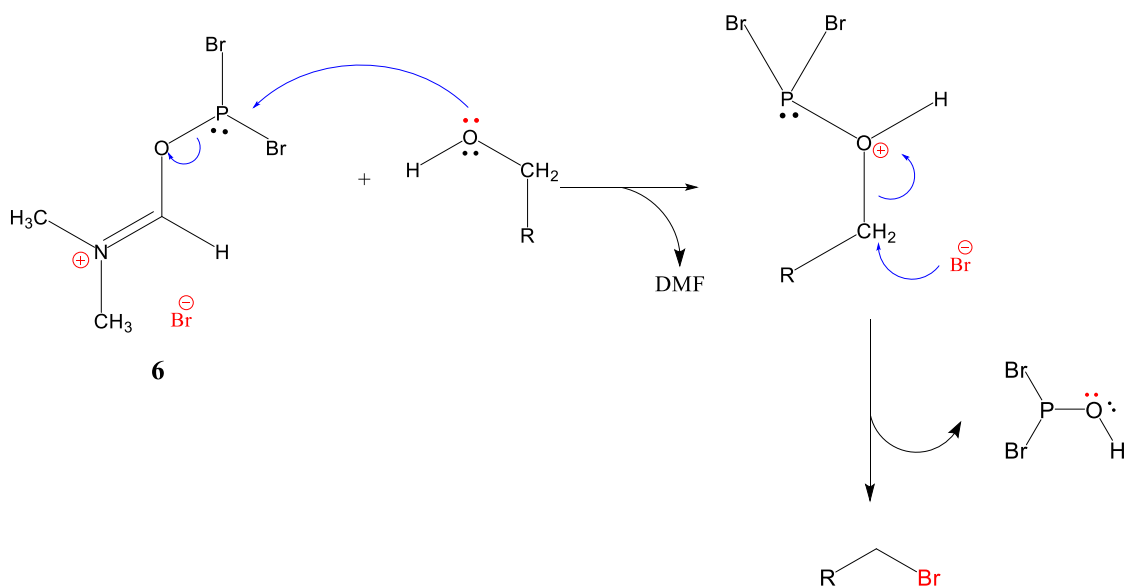


Figura 4.1. Mecanismo de la reacción de Appel³⁸.



Esquema 4.3. Mecanismo de la formación del aducto “Agente de Bromación”



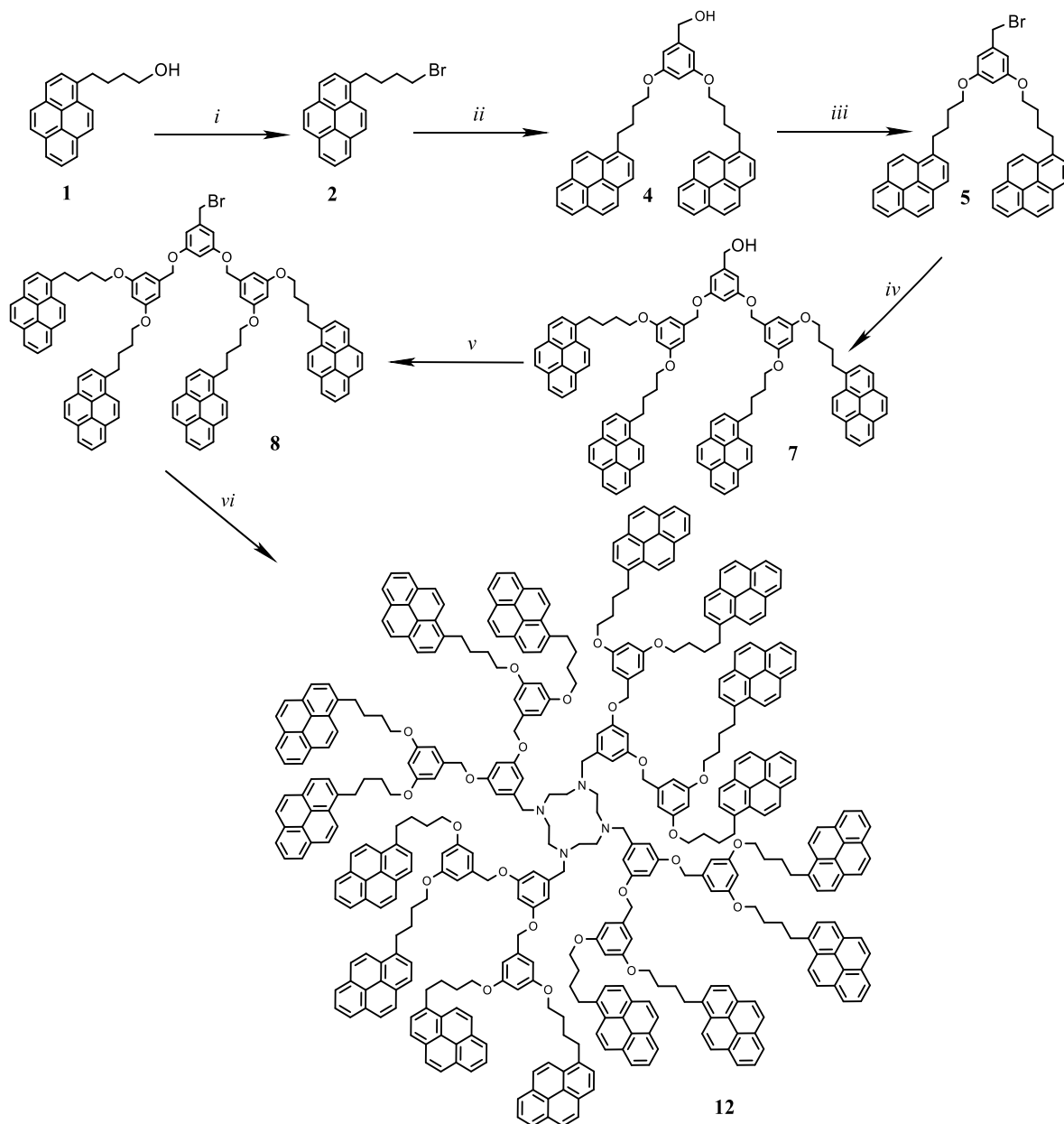
Esquema 4.4. Mecanismo propuesto para la reacción de bromación.

Debido a que el mecanismo de esta reacción, involucra el aducto **6** mostrado en el *Esquema 4.3* formado entre PBr_3 y DMF, se presume que tiene menor impedimento estérico, a diferencia de la reacción típica de Appel, para bromaciones. El rendimiento de esta reacción para producir el intermediario bromado fue del 65%.

A continuación, se realizó la liberación *in situ* del cicleno (1,4,7,10-tetraazaciclododecano) (**9**) a partir de su sal (cicleno tetrahidrocloruro) en presencia de Cs_2CO_3 , en NMP, para llevar a cabo la reacción de aminación utilizando un exceso del compuesto **5** y el compuesto **9** *Esquema 4.4*. Se hizo uso de un exceso de los dendrones, ya que de esta manera se evita en cierta medida la producción de dendrímeros parcialmente sustituidos. La reacción se detuvo hasta que no se detectaron cambios en la placa cromatográfica (24 horas). La purificación del dendrímero CyPy_8G_1 (**11**), se realizó por cromatografía en columna de sílica gel, eluyendo en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9:1); sin embargo, se presentaron varios subproductos que no fueron caracterizados en su totalidad. El rendimiento de la reacción de formación del compuesto **9** fue del 36%.

4.1.3 Segunda Generación CyPy₁₆G₂.

Para la síntesis del dendrímero de segunda generación, al igual que en las síntesis anteriores, se siguió una estrategia convergente, mostrada en el *Esquema 4.5*.



i) CBr₄, PPh₃, THF, 0 °C, 90%; *ii*) Alcohol 3,5-dihidroxibencilico, K₂CO₃, 18-corona-6, acetona anhidra, reflujo, 72%;
iii) PBr₃, DMF, 0 °C, ultrasonido, 65%; *iv*) Alcohol 3,5-dihidroxibencilico, K₂CO₃, 18-corona-6, acetona anhidra, reflujo, 41%; *v*) PBr₃, DMF, 0 °C, ultrasonido, 67%; *vi*) Cicleno (**9**), Cs₂CO₃, NMP, reflujo, 37%

Esquema 4.5. Ruta general de síntesis del dendrímero de segunda generación CyPy₁₆G₂, con unidades pireno periféricas y núcleo de cicleno.

Para esta síntesis se partió del compuesto **5**, que fue sintetizado como se indicó previamente. Una vez purificado se calentó a reflujo en condiciones de una reacción de Williamson, es decir, con el alcohol 3,5-dihidroxibencílico, cantidades catalíticas de 18-Corona-6, en acetona, para obtener el dendrón de segunda generación (**7**). La purificación de este intermediario presentó algunas dificultades, ya que se obtuvieron varios subproductos de la síntesis, finalmente se realizó la purificación por cromatografía en columna empleando sílica gel. El rendimiento en esta etapa de la reacción fue del 41%.

Una vez obtenido el intermediario **7**, se procedió a bromarlo utilizando PBr_3 y DMF a $0\text{ }^\circ\text{C}$, y con agitación en ultrasonido, haciendo uso de la misma estrategia usada en el caso del dendrón de primera generación, debido al rendimiento presentado. La purificación de esta etapa, no es muy compleja y solamente se obtiene además del compuesto, un subproducto, que no fue caracterizado. El rendimiento de obtención de este intermediario bromado **8**, con esta reacción fue del 67%.

Para continuar con la ruta sintética, se obtuvo *in situ* el cicleno (1,4,7,10-tetraazaciclododecano) (**9**) a partir de su sal (cicleno tetrahidrocloruro) en presencia de Cs_2CO_3 , en NMP, para proceder a la reacción de aminación entre el compuesto **8** y el compuesto **9**. La purificación del dendrímero $CyPy_{16}G_2$ (**12**), se realizó por cromatografía en columna de sílica gel, y como era de prever se obtuvieron varios subproductos no caracterizados que dificultaron su purificación. El rendimiento de la reacción fue del 37%.

4.2 Caracterización

Dado que los dendrones utilizados (compuestos 1, 2, 4, 5, 7 y 8) ya fueron reportados y discutidos en un trabajo previo realizado en este mismo grupo de investigación³⁸, solo se ahondará en los detalles de la caracterización del dendrímero de generación “cero”, y los dendrímeros de primera y segunda generación. Cabe recalcar que en esta sección solo se realizará una discusión de los aspectos más relevantes de la

caracterización, es decir, en el caso de los espectros de RMN solo se mencionarán las señales clave para la identificación de los dendrímeros, debido a que en la *Sección 5.2 página 59* del desarrollo experimental se presentarán todos los espectros obtenidos con la respectiva asignación de señales. La pureza de los compuestos se comprobó por GPC (*ver anexo I*) para los tres compuestos el resultado fue un único pico.

4.2.1 Generación “Cero” CyPy₄G₀.

Una vez purificado el compuesto CyPy₄G₀, se procedió a tomar sus espectros de resonancia magnética nuclear tanto de ¹³C y de ¹H, además de un espectro APT-¹³C que facilitó la asignación de las señales obtenidas en el espectro de ¹³C.

El espectro de RMN ¹³C (*Figura 5.11 página 60*) mostró una serie de señales en la zona aromática entre 137.8 y 124.5 ppm, que se deben a la presencia de las unidades pireno en la periferia del dendrímero. La señal que aparece a 51.7 ppm se debe al desplazamiento generado por el carbono del enlace C-N, que era esperado ya que indica la total sustitución del dendrón de generación “cero”, en los cuatro nitrógenos del cicleno, debido a que todos los carbonos que constituyen el núcleo aparecen como simétricos.

El espectro de RMN ¹H (*Figura 5.13 página 61*), presenta las señales típicas del pireno en la región que comprendida entre 7.6 y 8.1 ppm, que corresponden a los 9 protones que lo componen, e integran en su totalidad para 36, lo que nos indica la sustitución en cada uno de los cuatro nitrógenos del cicleno. En el espectro se puede observar además un singulete en 2.61 ppm debido al desplazamiento de los protones del enlace CH₂-N-, y que corresponde a los protones que conforman el núcleo; es por eso que su integral es de 16, lo que nos confirma que el núcleo está totalmente sustituido y sus protones son simétricos. Se observa, además, un singulete con integral igual a 8 protones, debido a los protones del enlace CH₂-N- que corresponden a la unión del dendrón al núcleo de cicleno.

El espectro de masas, (*Figura 5.14 Página 62*), se obtuvo utilizando la técnica de MALDI-TOF obteniéndose un pico de ion molecular con una masa aproximada a la correspondiente calculada para el compuesto $C_{88}H_{84}N_4 [M]^+$ $m/z= 1197.67$ g/mol, esta fue de 1197.758 g/mol. En el espectro se observan dos picos con masas superiores, lo que se cree corresponde a la matriz utilizada que fue el ácido sinapínico, ya que no coinciden en cálculo con ningún compuesto derivado.

4.2.2 Primera Generación CyPy₈G₁.

El compuesto CyPy₈G₁, fue caracterizado mediante sus espectros de RMN tanto de ^{13}C y de 1H , además de un espectro DEPT 135- ^{13}C que facilitó la asignación de las señales obtenidas en el espectro de ^{13}C y su espectro de masas correspondiente.

El espectro de RMN ^{13}C (*Figura 5.17 página 65*) mostró una señal en 160.4 ppm debido al carbono del enlace C-O, que indica la sustitución en meta de un oxígeno en el anillo aromático. El espectro muestra 16 señales entre 131.5 y 123.4 ppm debidas a los 16 carbonos que constituyen las unidades pireno en la periferia del dendrímero. La señal que aparece a 50.0 ppm se debe a los carbonos del cicleno, ya que corresponde al desplazamiento para un enlace C-N, indicando la total sustitución del dendrón de primera generación, en cada uno de los cuatro nitrógenos del cicleno, ya que todos son simétricos.

El espectro de RMN 1H (*Figura 5.19 página 66*), en primera instancia presenta un multiplete y un triplete entre 8.09 y 7.90 ppm, que integran para 24 y 18 protones respectivamente, que corresponden a los protones que conforman las unidades pireno de la periferia. En 2.58 ppm se observa un triplete debido a los protones del enlace CH_2-N en el núcleo de cicleno, ya que integran para 16 protones y son simétricos entre ellos. Además, es importante notar la señal a 3.68 ppm, ya que corresponde a los protones del enlace CH_2-O e integran para los 16 protones de los dendrones sustituidos, en los 4 nitrógenos del cicleno.

El espectro de masas, (*Figura 5.20 página 67*), se obtuvo utilizando la técnica de MALDI-TOF obteniéndose un pico de ion molecular con una masa aproximada a la calculada para el compuesto $C_{196}H_{172}N_4O_8$ $[M]^+ m/z = 2711.324$ g/mol, esta fue de 2716.169 g/mol, que se asemeja a la masa calculada para el dendrímero cuando el núcleo se encuentra totalmente protonado es decir: $[M+ 4H]^+ m/z = 2715.582$ g/mol. En el espectro se observan dos picos, uno con masa superior y otro inferior lo que se cree corresponde al efecto de la matriz utilizada que fue ditranol, ya que no coinciden en cálculo con ningún compuesto derivado.

4.2.3 Segunda Generación CyPy₁₆G₂.

El dendrímero CyPy₁₆G₂, fue caracterizado mediante sus espectros de RMN tanto de ¹³C y de ¹H, además de un espectro APT-¹³C que facilitó la asignación de las señales obtenidas en el espectro de ¹³C y su correspondiente espectro de masas.

El espectro de RMN ¹³C (*Figura 5.23 página 70*) mostró una señal en 160.5 ppm debida al carbono del enlace C-O, que corresponde a la sustitución en meta de un oxígeno en el anillo aromático. El espectro muestra 16 señales entre 136.5 y 123.4 ppm debidas a los 16 carbonos cuaternarios y terciarios que constituyen las unidades pireno en la periferia del dendrímero. La señal que aparece a 67.7 ppm corresponde a los carbonos bencílicos de los dendrones. La señal en 42.3 ppm se debe al carbono del enlace C-N bencílico de la sustitución del dendrón en cada uno de los nitrógenos del cicleno. La señal a 33.1 ppm, corresponde a los carbonos simétricos del núcleo de cicleno del dendrímero.

El espectro de RMN ¹H (*Figura 5.25 página 71*), uno de los grupos de señales claves en el espectro son las generadas por los protones del pireno que se encuentran entre 7.99 y 7.58 ppm y en su conjunto integran para 144 protones correspondiendo así a los 9 protones de los 16 pirenos de la periferia. Otra señal clave es la que aparece a 3.62 ppm debida a un protón base de oxígeno alifático, y este es el protón alfa al oxígeno de cada una de las cadenas alifáticas de los dendrones. La señal a 3.62 ppm, corresponde al protón base de oxígeno bencílico. El desplazamiento esperado de 3.36

ppm con una integral correspondiente a 8 protones, se debe a los protones del enlace CH₂-N bencílico, que nos muestra la unión de los dendrones al núcleo. El singulete para el ciclen aparece a 3.15 ppm, e integra para 16 protones, los cuales son simétricos entre sí.

El espectro de masas, (*Figura 5.26 página 72*), se obtuvo mediante la técnica de MALDI-TOF obteniendo un pico de ion molecular $m/z= 5748.854$ g/mol la cual se aproximada a la calculada para el dendrímero cuando el núcleo de cicleno se encuentra totalmente protonado es decir: $[M+ 4H]^+ m/z= 5743.35$ g/mol. La masa obtenida es un poco superior, se cree que esto se puede deber a algún efecto no esperado de la matriz.

4.3 Propiedades Ópticas y Fotofísicas de los Dendrímeros

Las propiedades ópticas y fotofísicas de esta nueva serie de dendrímeros fueron estudiadas mediante las técnicas de espectrofotometría UV-vis y Fluorescencia. Todas las soluciones de los dendrímeros se realizaron en cloroformo grado espectroscópico.

4.3.1 *Coefficiente de absortividad molar*

En primera instancia se determinaron los coeficientes de absortividad molar de cada uno de los dendrímeros, preparando una serie de soluciones de concentración conocida. Los resultados se presentan resumidos en la *Tabla 1*.

Generación	Dendrímero	Coefficiente de absortividad molar ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$) a $\lambda_{m\acute{a}x.}=345nm$
"Cero"	CyPy ₄ G ₀	120, 423
Primera	CyPy ₈ G ₁	269, 136
Segunda	CyPy ₁₆ G ₂	532,469

Tabla 1. Coeficiente de Absortividad Molar ϵ ($M^{-1}. cm^{-1}$) para cada uno de los dendrímeros.

En los espectros de absorción mostrados en la *Figura 4.2*, correspondientes a las generaciones “cero”, primera y segunda, se pueden observar dos bandas de absorción bien estructuradas correspondientes a las transiciones $S_0 \rightarrow S_3$ y $S_0 \rightarrow S_2$, a una longitud de onda $\lambda = 278$ y 345 nm, respectivamente. La banda de absorción debida a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ del pireno aparece a $\lambda = 370$ nm, pero su intensidad es muy baja, ya que es prohibida por simetría, y solo puede apreciarse a concentraciones elevadas. Es por ello que para fines prácticos, cuando se excita para obtener el espectro de fluorescencia, se excita siempre a la longitud de onda de la segunda banda.

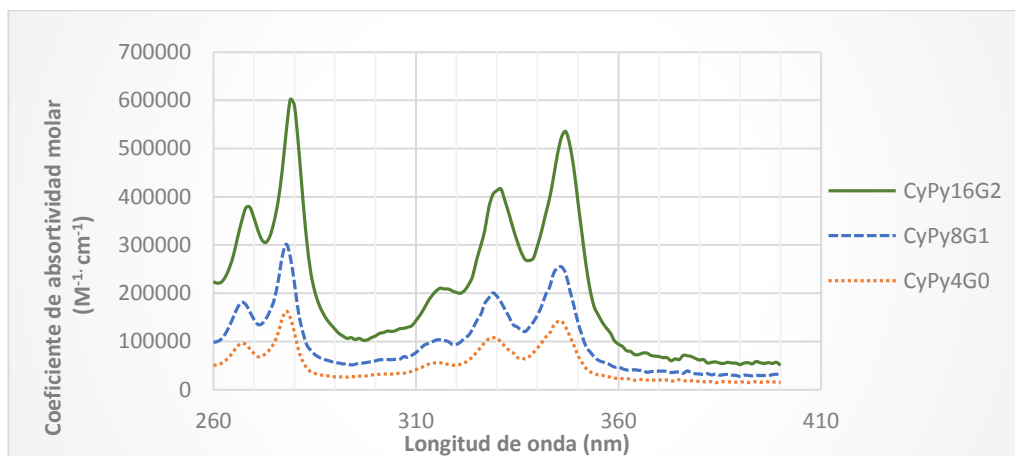


Figura 4.2. Espectros de Absorción de los dendrímeros $CyPy_nG_n$ ($[Py] = 10^{-6}$).

Los resultados observados a $\lambda = 345$ nm correspondientes a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ nos sugieren que existe una relación lineal entre el coeficiente de absorptividad molar y la generación del dendrímero, notando que su valor aumenta conforme aumentan las unidades pireno presentes en la periferia del dendrímero.

4.3.2 Relación I_E/I_M

Los espectros de emisión de los tres dendrímeros se muestran en la *Figura 4.3*; en ellos se puede observar la banda característica de emisión de monómero del pireno

entre 377 y 396 nm, seguidos por una banda ancha y centrada en aproximadamente $\lambda = 480$ nm, característica de la emisión de excímero, debida a las interacciones intramoleculares pireno-pireno, que ocurren en cada dendrón presente en la molécula.

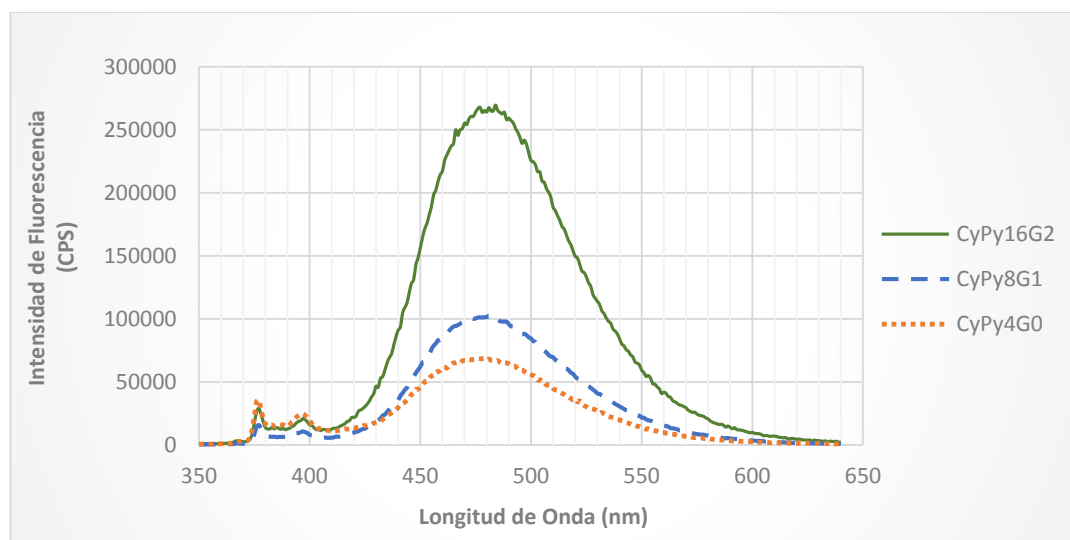


Figura 4.3. Espectros de Emisión de los Dendrímeros $CyPy_nG_n$ ($[Py] = 10^{-6}$).

Se puede asegurar además, que a medida que aumenta el número de unidades pireno en la periferia, aumenta también el grado de asociación entre estas unidades pireno. Esto se demuestra por la intensidad de la banda de emisión de cada dendrónimo en la *Figura 4.3*, mostrándose una banda de excímero más intensa en el de segunda generación. Esto además se demuestra con el cálculo de la relación I_E/I_M , en la que I_E , representa la intensidad de emisión del excímero e I_M representa la intensidad de emisión de monómero. Estos resultados se resumen en la *Tabla 2*.

DENDRÍMERO	I_M (377nm)	I_E (479nm)	Relación (I_E/I_M)
<i>CyPy₄G₀</i>	35,462	68,929	1.94
<i>CyPy₈G₁</i>	15,629	101,289	6.48
<i>CyPy₁₆G₂</i>	29,003	264,046	9.15

Tabla 2. Relación I_E/I_M para los dendrímeros $CyPy_nG_n$ ($[Py]=10^{-6}$)

Además, en los datos mostrados en la *Tabla 2*, se puede apreciar que en todos los casos la intensidad del excímero es mayor a la intensidad del monómero, debido a que existe un mayor número de interacciones pireno-pireno en cada molécula. Las disoluciones tienen un orden de concentración entre aproximadamente 10^{-6} y 10^{-7} M, demostrando de esta manera que la relación I_E/I_M (excímero- monómero) es independiente de la concentración del dendrímero y a su vez nos indica que los procesos intermoleculares no juegan un papel importante en la formación del excímero, y que estos se deben principalmente a procesos intramoleculares.

4.3.3 Desplazamiento de Stokes

En la *Figura 4.4* se graficaron los espectros de absorción y emisión normalizados del compuesto $CyPy_4G_0$, en donde es posible apreciar un desplazamiento de Stokes de 31nm, valor considerable, que nos indica que la geometría del estado basal de la molécula difiere de la geometría de la misma, en el estado excitado.

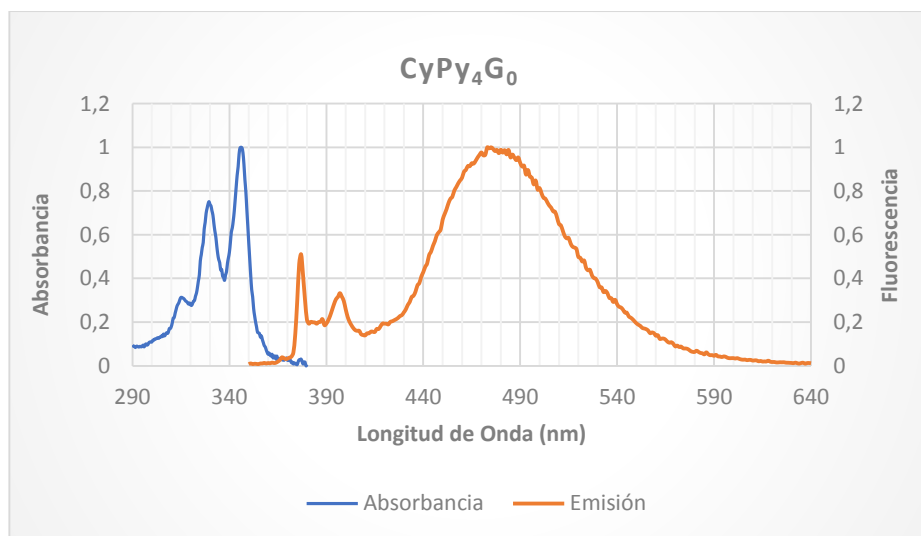


Figura 4.4. Espectros de Emisión y Absorción normalizados para el compuesto $CyPy_4G_0$.

En la *Figura 4.5* se graficaron los espectros de absorción y emisión normalizados del compuesto $CyPy_8G_1$, en donde es posible apreciar un desplazamiento de Stokes de 30

nm, valor considerable, que nos indica que la geometría del estado basal de esta molécula también difiere de la geometría de la misma, en el estado excitado.

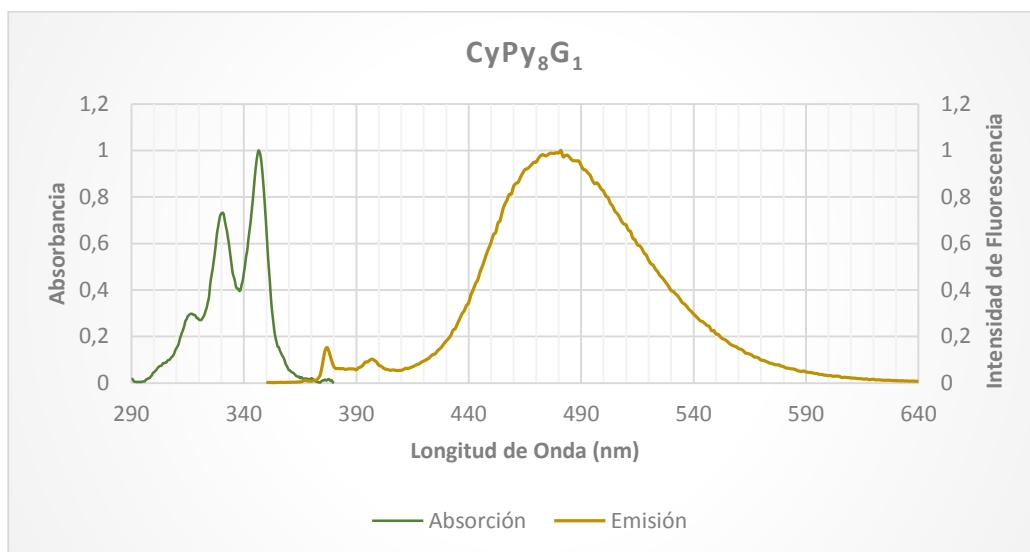


Figura 4.5. Espectros de Emisión y Absorción normalizados para el compuesto CyPy₈G₁.

En la *Figura 4.6* se graficaron los espectros de absorción y emisión normalizados del compuesto CyPy₈G₁, en donde es posible apreciar un desplazamiento de Stokes de 31 nm, valor significativo, que nos indica que la geometría del estado basal de la molécula difiere de la geometría de la misma, en el estado excitado.

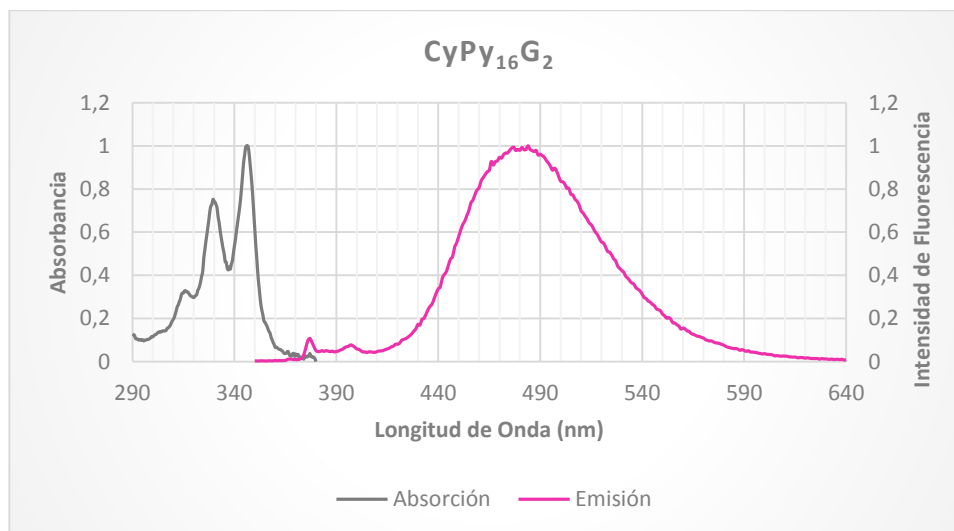


Figura 4.6. Espectros de Emisión y Absorción normalizados para el compuesto CyPy₁₆G₂.

4.3.4 *Determinación del Rendimiento Cuántico.*

La determinación del rendimiento cuántico relativo de los dendrímeros obtenidos se llevó a cabo con el registro de los espectros de absorción y de emisión de cada uno de los compuestos, así como los correspondientes a un estándar, utilizando una celda de cuarzo. El estándar utilizado fue una disolución de pireno en ciclohexano grado espectroscópico con una concentración de 5.44×10^{-6} M, en el caso de la espectroscopía de UV-Vis y de 5.44×10^{-7} M, para los estudios de emisión.

Para estas determinaciones, fue necesario realizar dos operaciones previas, muy importantes para obtener espectros de emisión correctos, esto debido a la sensibilidad del equipo de fluorescencia. La primera operación realizada fue evitar toda contaminación con pireno, ya que este podría ocasionar una medida errónea de la emisión de cada dendrímero, es por ello que todo material utilizado fue en primera instancia descontaminado utilizando una mezcla persulfato de amonio/ ácido sulfúrico concentrado, y cada disolución fue preparada con disolvente fresco, en cada medición. La segunda operación importante fue desgasificar todas las soluciones, debido a que las medidas de emisión de los dendrímeros y compuestos que poseen unidades poliaromáticas, son muy sensibles a la presencia de oxígeno, produciéndose así la desactivación de la emisión (quenching); para ello se usó el burbujeo de argón directamente sobre la disolución preparada durante 1 hora, e inmediatamente se tomó la medida correspondiente.

Después de estas dos consideraciones, se siguió el procedimiento descrito por Fery-Forgue y Lavabre³⁷, descrito en la *Sección 5.3 página 73* en lo referente a la parte experimental, para la medida de los espectros correspondientes a la emisión y absorción tanto de los dendrímeros como del estándar, para luego proceder a calcular el rendimiento cuántico utilizando la *Ecuación 1 página 25* descrita en la bibliografía³⁷.

Los rendimientos cuánticos obtenidos para los dendrímeros sintetizados se muestran en la *Tabla 3*.

COMPUESTO	RENDIMIENTO CUÁNTICO RELATIVO Φ
<i>Pireno (Py)</i>	0.32
<i>CyPy₄G₀</i>	0.41
<i>CyPy₈G₁</i>	0.51
<i>CyPy₁₆G₂</i>	0.51

Tabla 3. Rendimientos cuánticos relativos para los compuestos $CyPy_nG_n$.

Se puede observar en estos resultados que si bien para la generación “cero” y primera, el rendimiento cuántico aumenta con respecto al pireno, seguramente debido al aumento de estas unidades en la periferia, la variación del rendimiento cuántico se ve disminuida en la segunda generación, tomando un valor igual al determinado para la primera generación.

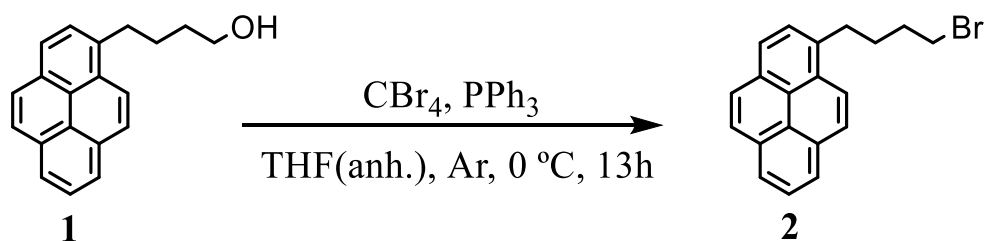
5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Síntesis y caracterización de los dendrones con unidades Pireno

Todos los reactivos utilizados para la síntesis de los dendrímeros fueron adquiridos en Sigma-Aldrich y utilizados tal como se recibieron. Los disolventes utilizados en las reacciones fueron purificados por destilación simple con la ayuda de un agente desecante (Sodio metálico para THF, sulfato de magnesio para Acetona).

Los compuestos fueron caracterizados mediante RMN obteniendo espectros de ^1H y ^{13}C , en el espectrómetro Bruker Avance 400MHz. Los espectros de masas se llevaron a cabo empleando la técnica de MALDI-TOF en el espectrómetro Bruker-Microflex.

5.1.1 *Síntesis del Dendrón de Generación cero "Py₁G₀Br":*



Esquema 5.1. Síntesis del Dendrón de Generación "Cero" Py₁G₀Br.

A una solución de 1-pirenbutanol (**1**) (2.0 g, 7.29 mmol) en THF anhidro (aprox. 50 mL), enfriada a 0 °C en baño de hielo y bajo atmósfera de argón, se agregaron 1.4 equivalentes de CBr₄ (3.384 g, 10.2 mmol) y 1.4 equivalentes de PPh₃ (2.677 g, 10.2 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo a 0 °C, hasta la aparición de un sólido blanco, después de lo cual se retiró del baño de hielo y se dejó que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente, manteniendo la agitación durante 13 horas. Transcurrido el tiempo anterior, la mezcla se filtró con colchón de celita y se concentró a presión

reducida. La purificación se realizó por cromatografía en columna de SiO₂, empleando inicialmente como eluyente hexano y posteriormente una mezcla hexano/diclorometano (8:2) para obtener un sólido blanco. Rendimiento: 91%.

Caracterización:

- Punto de Fusión: 75-76 °C
- RMN ¹³C (CDCl₃ 100 MHz, 25 °C): δ= 136.3, 131.6, 131.1, 130.1, 128.8, 127.7, 127.6, 127.4, 126.9, 126.1, 125.3, 125.2, 125.2, 125.0, 124.9, 123.45, 33.8, 32.8, 32.8, 30.4 ppm.
- RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C): δ= 8.27 (d, *J*=9.3 Hz, 1H, CH Ar_{py}), 8.17 (dt, 2H, *J*=6.4, 3.0 Hz CH=CH, Ar_{py}), 8.12 (d, *J*=1.9 Hz, 2H, CH=CH, Ar_{py}), 8.03 (t, *J*=1.9 Hz, 2H, CH=CH, Ar_{py}), 8.00 (dd, *J*=8.5, 6.7 Hz, 2H, CH=CH, Ar_{py}), 7.86 (d, *J*=7.8 Hz, 1H, CH Ar_{py}), 3.54 – 3.43 (m, 2H, CH₂), 3.38 (dd, *J*=8.3, 6.1 Hz, 2H, CH₂), 2.13 – 1.94 (m, 4H, CH₂-CH₂) ppm.

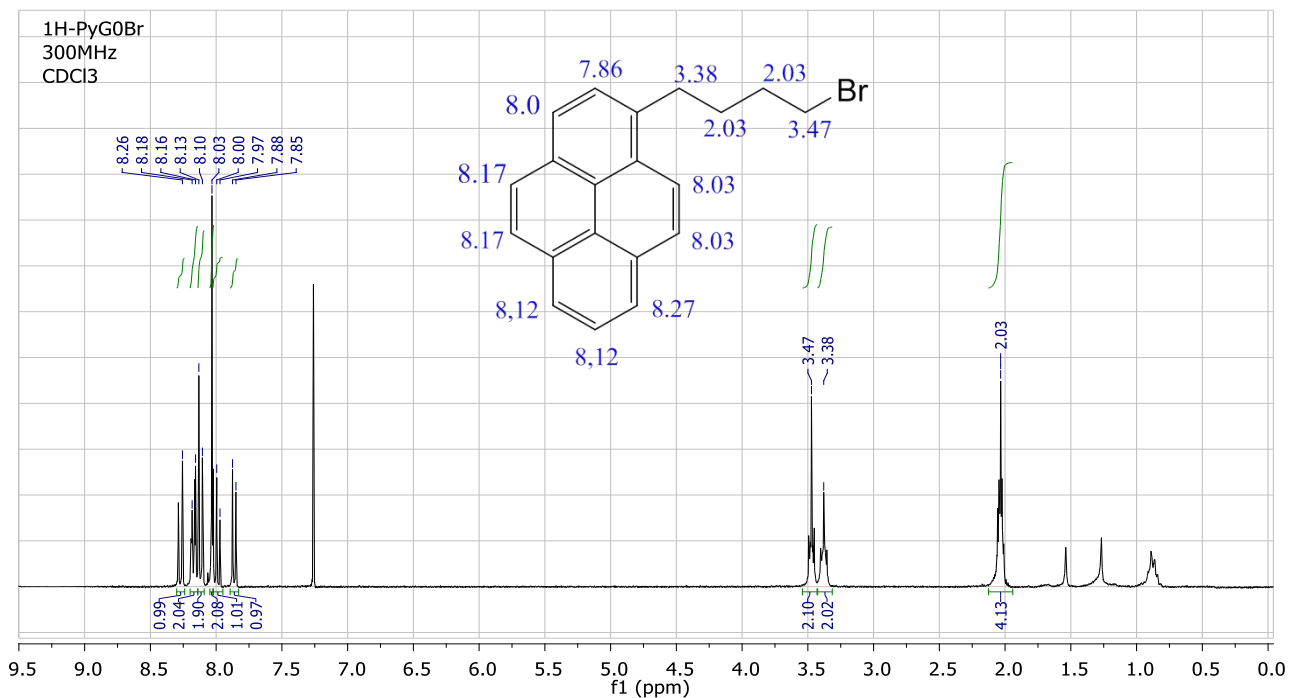
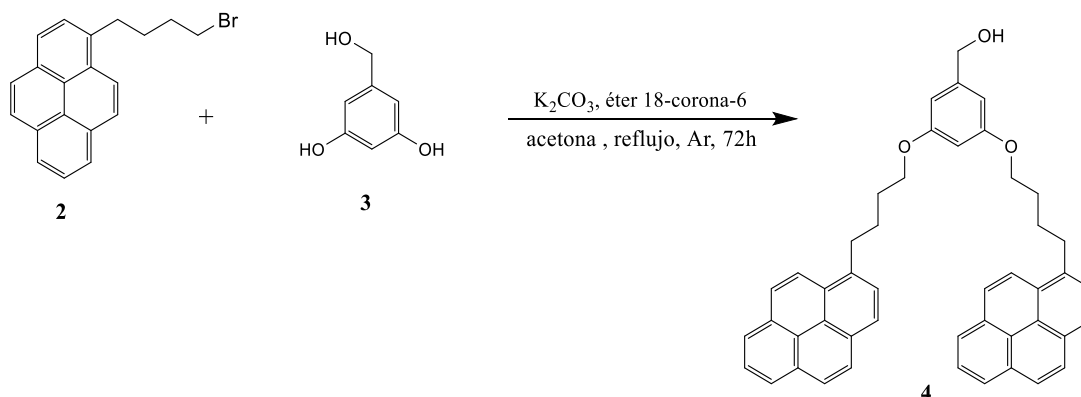


Figura 5.1. Espectro de RMN ¹H del compuesto PyG₀Br.

5.1.2 Síntesis del Dendrón de Primera Generación “Py₂G₁OH”:



Esquema 5.2. Síntesis del Dendrón de “Primera” Generación Py₂G₁OH.

A una solución de 2.2 equivalentes de Py₁G₀Br (**2**) (2.0 g, 5.93 mmol) en acetona anhidra (aprox. 100 mL) y bajo atmósfera de argón, se agregaron 1.0 equivalentes de alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**3**) (0.3777 g, 2.69 mmol) y 5 equivalentes de K₂CO₃ (1.863 g, 13.48 mmol) y éter 18-corona-6 (cantidad catalítica). La mezcla de reacción se calentó a reflujo (60 °C), durante 72 h con agitación vigorosa. Transcurrido ese tiempo se dejó que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente, manteniendo la agitación. El producto crudo fue extraído con agua y diclorometano en tres ocasiones, la fase orgánica fue secada con sulfato de magnesio anhidro, filtrada y concentrada a presión reducida. El producto **4** fue purificado por precipitación en una mezcla hexano/diclorometano para obtener un sólido blanco. Rendimiento: 72%.

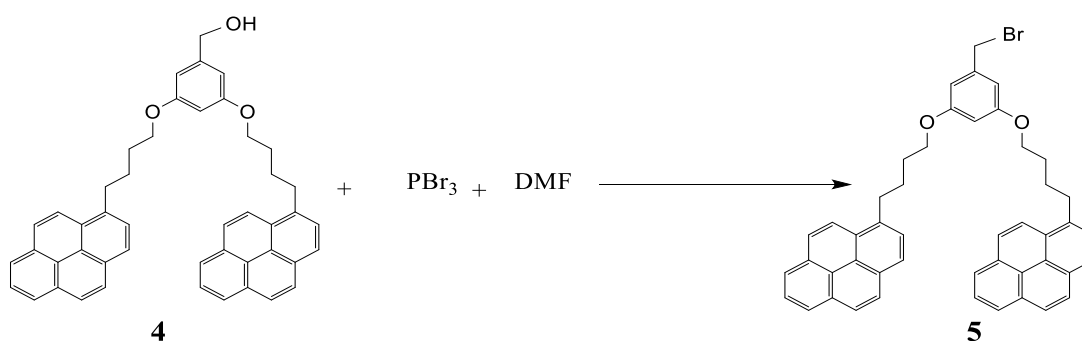
Caracterización:

- Punto de Fusión: 127-128 °C
- RMN ¹³C (CDCl₃ 100 MHz, 25 °C): δ= 160.6, 143.4, 136.8, 131.6, 131.1, 130.0, 128.9, 127.7, 127.5, 127.4, 126.8, 126.0, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 124.9, 123.6, 105.3, 100.8, 68.0, 65.6, 33.4, 29.4, 28.4 ppm.
- RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C): δ= 8.29-785 (m, 18H, CH aromático pireno), 6.48 (d, *J*=2.1 Hz, 2H, CH aromático), 6.36 (t, *J*=2.1 Hz, 1H, CH aromático),

4.58 (d, $J=3.8$ Hz, 2H, CH₂, bencílico), 3.97 (t, $J=5.8$ Hz, 4H, CH₂, alifático), 3.39 (t, $J=7.6$ Hz, 4H, CH₂ alifático), 2.1 – 1.88 (m, 8H, CH₂ alifático) ppm.

- Espectrometría de Masas: Peso molecular calculado para C₄₇H₄₀O₃ [M]⁺ $m/z=$ 652.3 g/mol MALDI-TOF: [M]⁺ $m/z=$ 652.41 g/mol.

5.1.3 Síntesis del Dendrón de Primera Generación Bromado “Py₂G₁Br”:



Esquema 5.3. Síntesis del Dendrón de “Primera” Generación Bromado Py₂G₁Br.

A una mezcla de 14 equivalentes de PBr₃ (400 μ L, 4.25 mmol) y 42 equivalentes de DMF anhidra (1 mL, 12.86 mmol) a 0 °C en baño de hielo y bajo atmósfera de argón, se agregó una solución de 1 equivalente de Py₂G₁OH (**4**) (0.2 g, 0.309 mmol) en 2mL de DMF anhidro. La mezcla de reacción se expuso a ultrasonido durante 10 minutos y se intercaló con calentamiento a 40 °C, durante el tiempo mencionado. Transcurrido ese tiempo se observa la formación de un sólido blanco. Para desactivar la reacción se utiliza una solución saturada de NaHCO₃, que fue agregada lentamente. La mezcla fue lavada en 2 ocasiones con agua y diclorometano. Se secó el extracto orgánico con MgSO₄ anhidro y se concentró a presión reducida. El producto **5** fue purificado por columna cromatográfica inicialmente con una mezcla hexano/diclorometano (80:20) y posteriormente el producto se eluyó en una mezcla hexano/diclorometano (40:60) para obtener un sólido amarillento. Rendimiento: 65%.

Caracterización:

- Punto de Fusión: 155-156 °C

- RMN ^{13}C (CDCl_3 100 MHz, 25 °C): $\delta = 160.5, 142.1, 136.7, 131.6, 130.0, 127.7, 127.4, 126.8, 126.0, 125.0, 125.0, 124.9, 123.5, 107.7, 106.7, 68.0, 33.8, 33.3, 29.3, 28.3$ ppm.

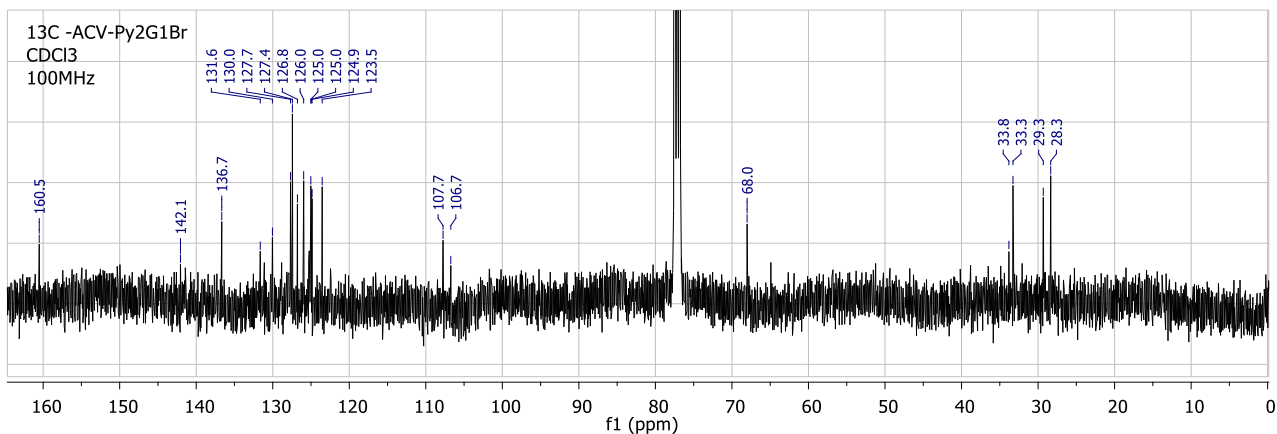


Figura 5.2. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto Py₂G₁Br.

- RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25 °C): $\delta = 8.28$ (d, $J = 9.3$ Hz, 2H, CH aromático pireno), 8.16 – 8.08 (m, 8H, CH aromático pireno), 8.02 (d, $J = 1.9$ Hz, 4H, CH aromático pireno), 7.99 – 7.95 (m, 2H, CH aromático pireno), 7.88 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH aromático pireno), 6.50 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H, CH aromático), 6.36 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H, CH aromático), 4.36 (s, 2H, CH_2 bencílico), 3.98 (t, $J = 6.2$ Hz, 4H, CH_2 alifático base de oxígeno), 3.41 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H, CH_2 alifático), 2.08 – 2.00 (m, 4H, CH_2 alifático), 1.97-1.90 (m, 4H, CH_2 alifático) ppm.

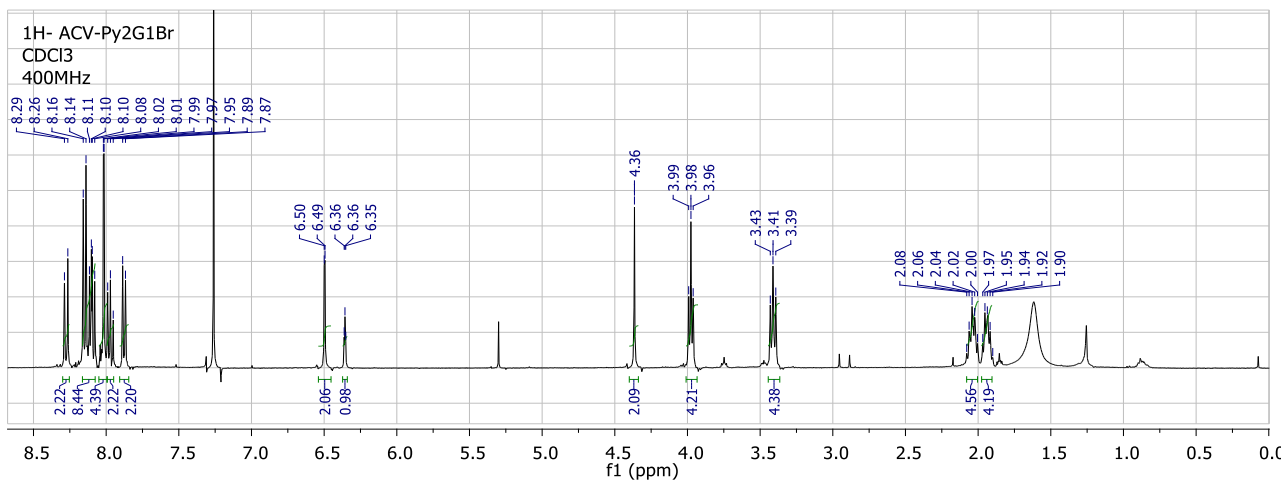
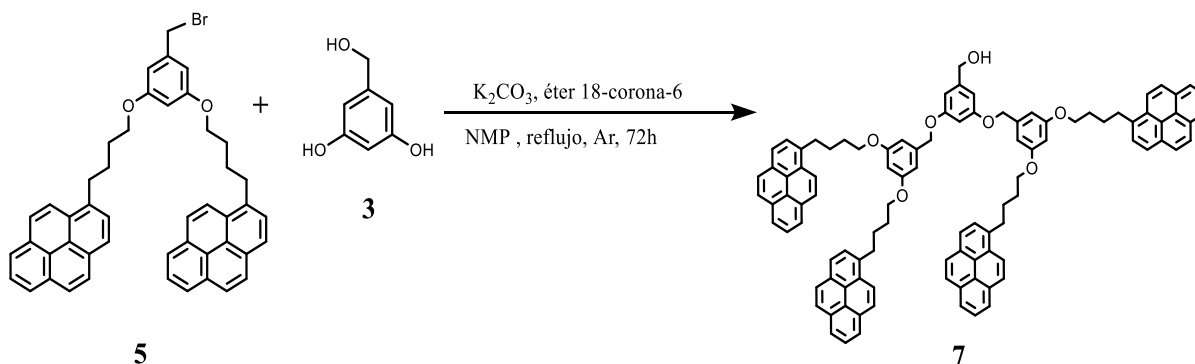


Figura 5.3. Espectro de RMN ^1H del compuesto Py₂G₁Br.

5.1.4 Síntesis del Dendrón de Segunda Generación “Py₄G₂OH”:



Esquema 5.4. Síntesis del dendrón de “Segunda” Generación Py₄G₂OH.

A una solución de 2.2 equivalentes de Py₂G₁Br (**5**) (200 mg, 0.279 mmol) en NMP anhidro (1 mL) y bajo atmósfera de argón se agregaron 1 equivalente de alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**3**) (17.8 mg, 0.127 mmol), 5 equivalentes de K₂CO₃ y éter 18-corona-6 (cantidad catalítica). La mezcla de reacción se calentó a 110°C durante 72 horas con agitación vigorosa. Transcurrido ese tiempo el producto crudo se retiró del calentamiento y se evaporó el disolvente a presión reducida. El sólido remanente fue disuelto en diclorometano y lavado con tres porciones de agua. El extracto orgánico fue secado con MgSO₄ anhidro y concentrado a presión reducida. El producto **7** fue purificado por columna cromatográfica inicialmente con una mezcla hexano/diclorometano (1:1) y posteriormente el producto se eluyó en una mezcla diclorometano/metanol (98:2) para obtener un sólido amarillento. Rendimiento: 41%.

Caracterización:

- Punto de Fusión: 94-95 °C
- RMN ¹³C-APT (CDCl₃ 100 MHz, 25 °C): δ= 160.5, 160.2, 143.5, 139.2, 136.6, 131.5, 131.0, 129.9, 128.7, 127.6, 127.4, 126.7, 125.9, 125.2, 125.1, 125.0, 124.9, 124.8, 123.5, 105.9, 105.8, 101.4, 101.0, 70.1, 67.9, 65.4, 33.2, 29.3, 28.3 ppm.

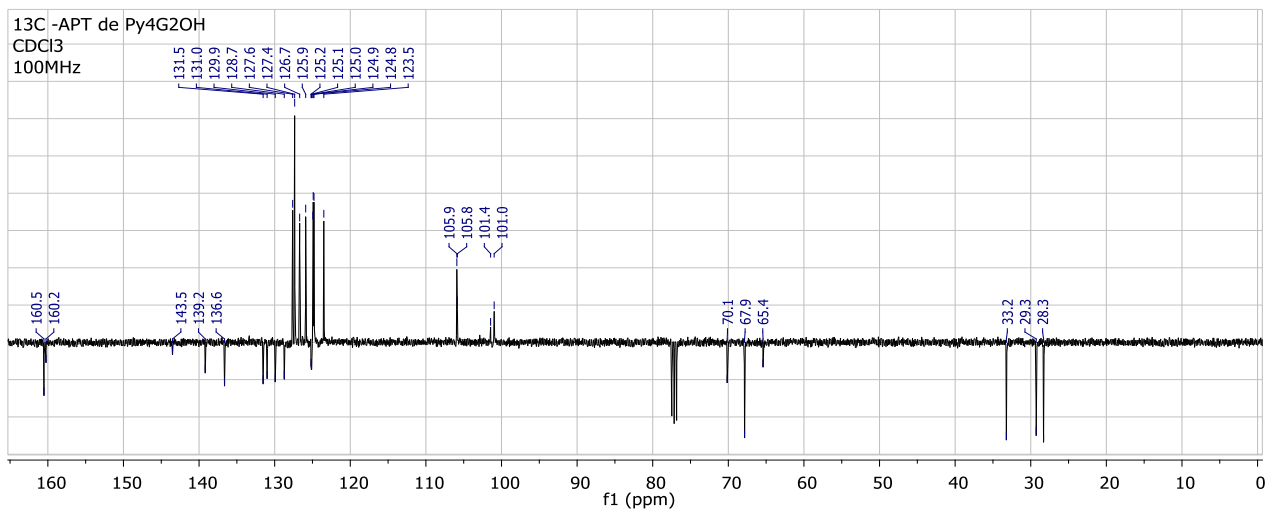


Figura 5.4. Espectro de RMN ^{13}C -APT del compuesto $\text{Py}_4\text{G}_2\text{OH}$.

- RMN ^{13}C (CDCl_3 100 MHz, 25 °C): $\delta = 160.6, 160.3, 143.6, 139.3, 136.7, 131.6, 131.1, 130.0, 128.8, 127.6, 127.4, 126.7, 125.9, 125.3, 125.2, 125.0, 124.9, 124.8, 123.5, 106.1, 106.0, 101.6, 101.1, 70.2, 67.9, 65.4, 33.2, 29.3, 28.3, 12.4$ ppm.

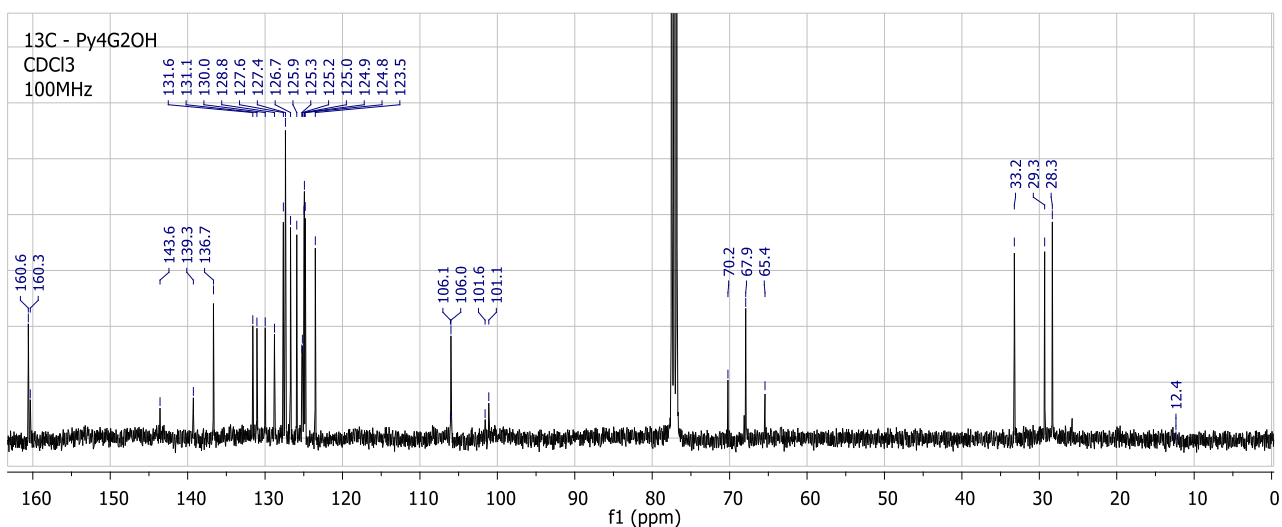


Figura 5.5. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto $\text{Py}_4\text{G}_2\text{OH}$.

- RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25 °C): $\delta = 8.23$ (d, $J = 9.3$ Hz, 4H, CH aromático pireno), 8.11 (dd, $J = 7.6, 2.8$ Hz, 8H, CH aromático pireno), 8.05 (t, $J = 7.9$ Hz, 8H, CH aromático pireno), 7.98 (d, $J = 1.0$ Hz, 8H, CH aromático pireno), 7.94

(t, $J = 7.6$ Hz, 4H, CH aromático pireno), 7.83 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, CH aromático pireno), 6.56 (dd, $J = 24.4$ Hz, 2.0 Hz, 6H, CH aromático), 6.38 (t, $J = 2.0$ Hz, 3H, CH aromático), 4.91 (s, 4H, CH₂ bencílico base de oxígeno), 4.57 (s, 2H, CH₂ bencílico base de oxígeno), 3.94 (t, $J = 6.1$ Hz, 8H, CH₂ alifático base de oxígeno), 3.36 (t, $J = 7.6$ Hz, 8H, CH₂ alifático unido a pireno), 2.05 – 1.96 (m, 8H, CH₂ alifático), 1.90 (dd, $J = 13.7$ Hz, 6.6 Hz, 4H, CH₂ alifático) ppm.

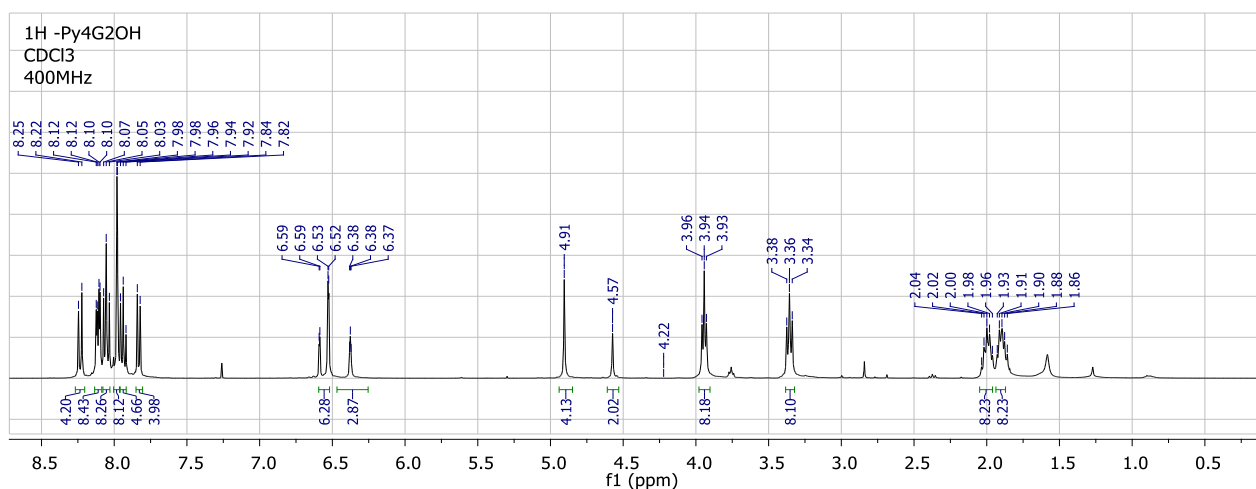
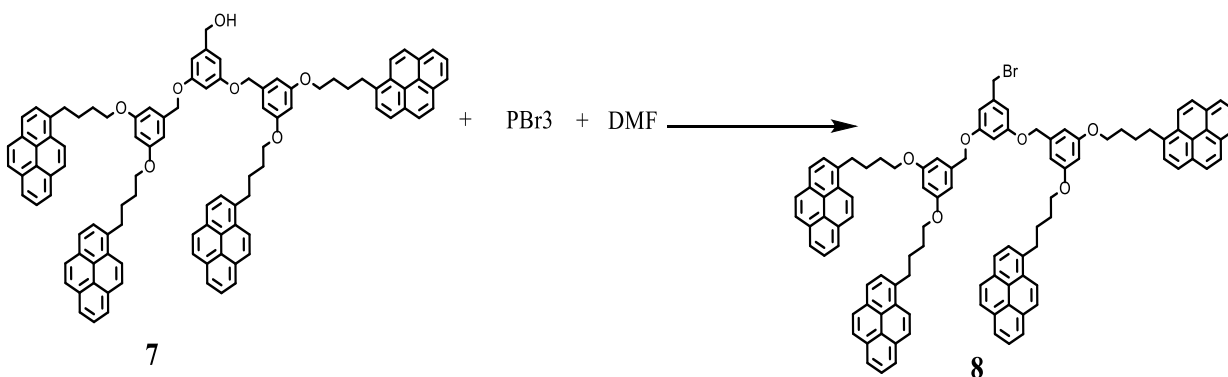


Figura 5.6. Espectro de RMN ¹H del compuesto Py₄G₂OH.

- Espectrometría de Masas: Peso molecular calculado para C₁₀₁H₈₄O₇ [M]⁺ $m/z = 1409.63$ g/mol MALDI-TOF: [M-Li]⁺ $m/z = 1417.02$ g/mol.

5.1.5 Síntesis del Dendrón de Segunda Generación Bromado “Py₄G₂Br”:



Esquema 5.5. Síntesis del dendrón de “Segunda” Generación Bromado Py₄G₂Br.

A una mezcla de 14 equivalentes de PBr_3 (400 μL , 4.25 mmol) y 42 equivalentes de DMF anhidra (1 mL, 12.86 mmol) a 0 °C en baño de hielo y bajo atmósfera de argón, se agregó una solución de 1 equivalente de $\text{Py}_4\text{G}_2\text{OH}$ (**7**) (117.5 mg, 0.083 mmol) en 2 mL de DMF anhidra. La mezcla de reacción se expuso a ultrasonido durante 10 minutos y se intercaló con calentamiento a 40 °C durante el tiempo mencionado. Transcurrido ese tiempo se observa la formación de un sólido blanco. Para desactivar la reacción se utiliza una solución saturada de NaHCO_3 , que fue agregada lentamente. La mezcla fue lavada en 2 ocasiones con agua y diclorometano. Se secó el extracto orgánico con sulfato de magnesio anhidro y se concentró a presión reducida. El producto **8** fue purificado por columna cromatográfica inicialmente con una mezcla hexano/diclorometano (8:2) y posteriormente el producto se eluyó en una mezcla hexano/diclorometano (4:6) para obtener un sólido amarillento. Rendimiento: 67%.

Caracterización:

- RMN ^{13}C (CDCl_3 100MHz, 25 °C): δ = 160.5, 139.0, 136.6, 131.5, 131.0, 128.8, 127.6, 127.4, 126.7, 125.9, 125.0, 124.9, 124.8, 123.5, 108.3, 106.0, 70.3, 67.9, 33.2, 29.3, 28.3 ppm.

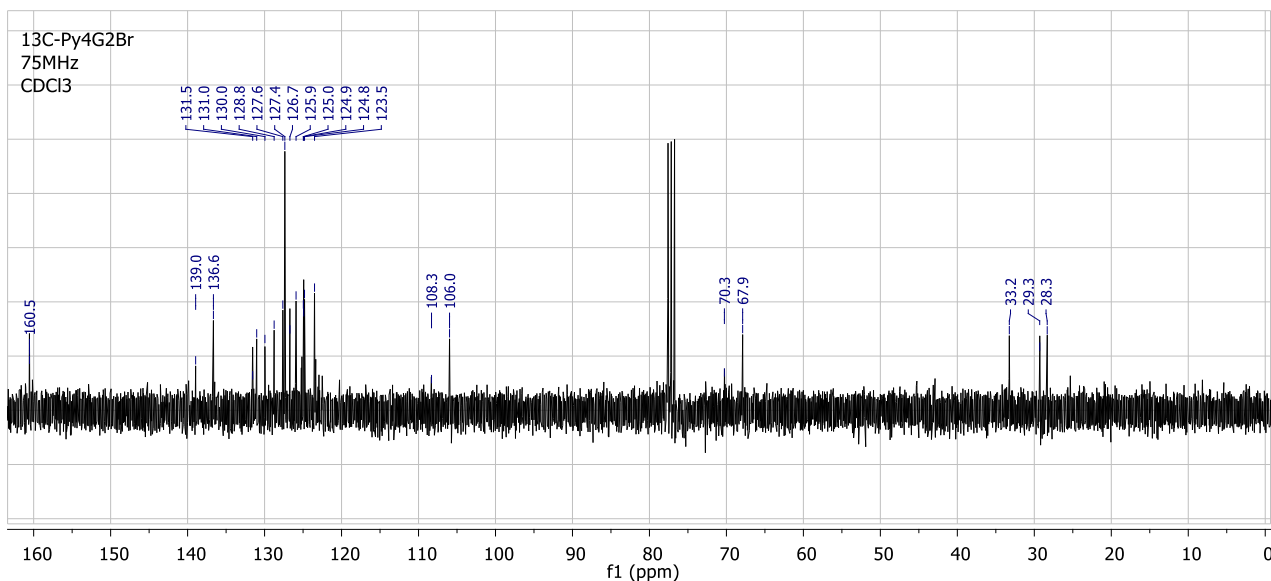


Figura 5.7. Espectro de RMN ^{13}C de $\text{Py}_4\text{G}_2\text{Br}$.

- RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 25 $^\circ\text{C}$): δ = 8.24 (d, J = 9.3 Hz, 4H, CH Ar_{py}), 8.14 – 8.05 (m, 16H, CH, Ar_{py}), 8.01 – 7.91 (m, 12H, CH, Ar_{py}), 7.84 (d, J = 7.8 Hz, 8H, CH, Ar_{py}), 6.56 (dd, J = 28.8, 2.0 Hz, 7H, CH, Ar), 6.38 (d, J = 0.7 Hz, 2H, Ar), 4.89 (s, 4H, CH_2 , bencílico), 4.37 (s, 2H, CH_2 , bencílico bromado), 3.95 (t, J = 6.0 Hz, 8H, CH_2 -O, alifático base de oxígeno), 3.36 (t, J = 7.4 Hz, 8H, CH_2 , unido a pireno), 2.08 – 1.82 (m, 16H, CH_2 - CH_2 , alifático) ppm.

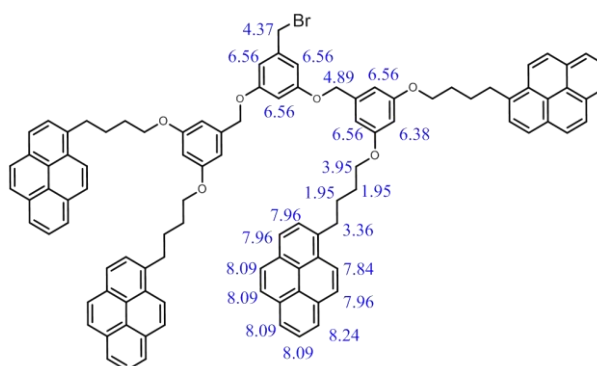


Figura 5.8. Asignación de señales de RMN ^1H del compuesto $\text{Py}_4\text{G}_2\text{Br}$.

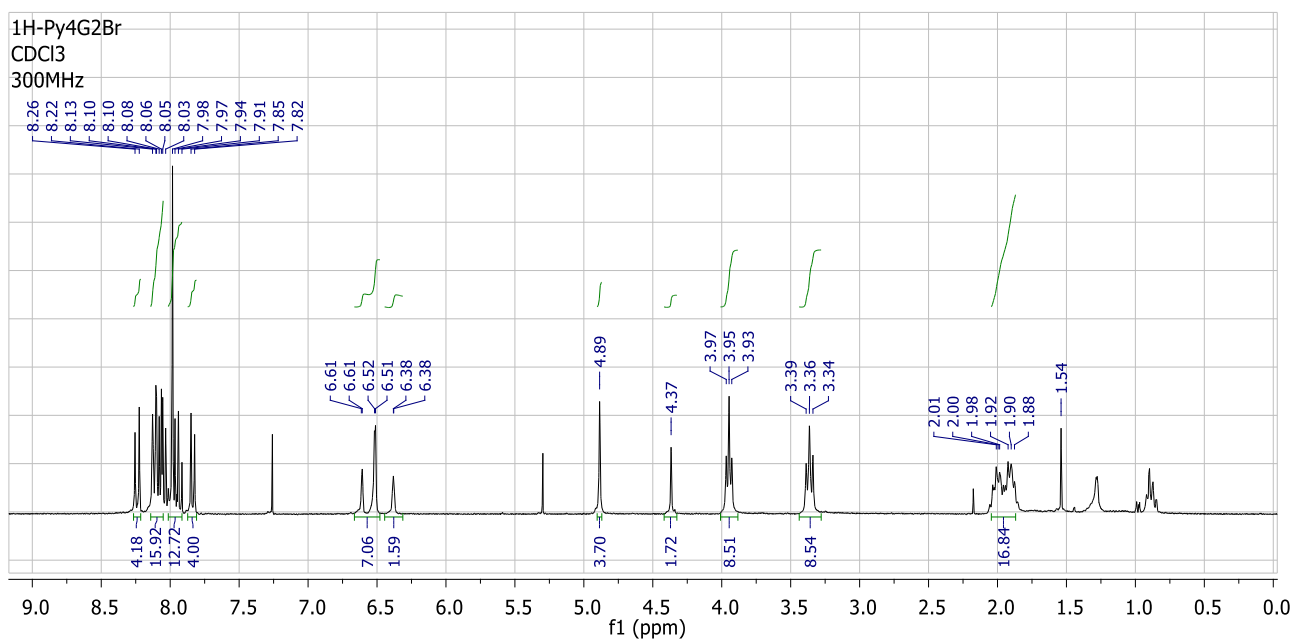


Figura 5.9. Espectro de RMN ^1H del compuesto $\text{Py}_4\text{G}_2\text{Br}$.

- Espectrometría de Masas: Peso molecular calculado para $C_{101}H_{83}O_6Br$ $[M]^+$ $m/z=1473.54$ g/mol MALDI-TOF: $[M]^+ + H^+$ $m/z=1474.554$ g/mol.

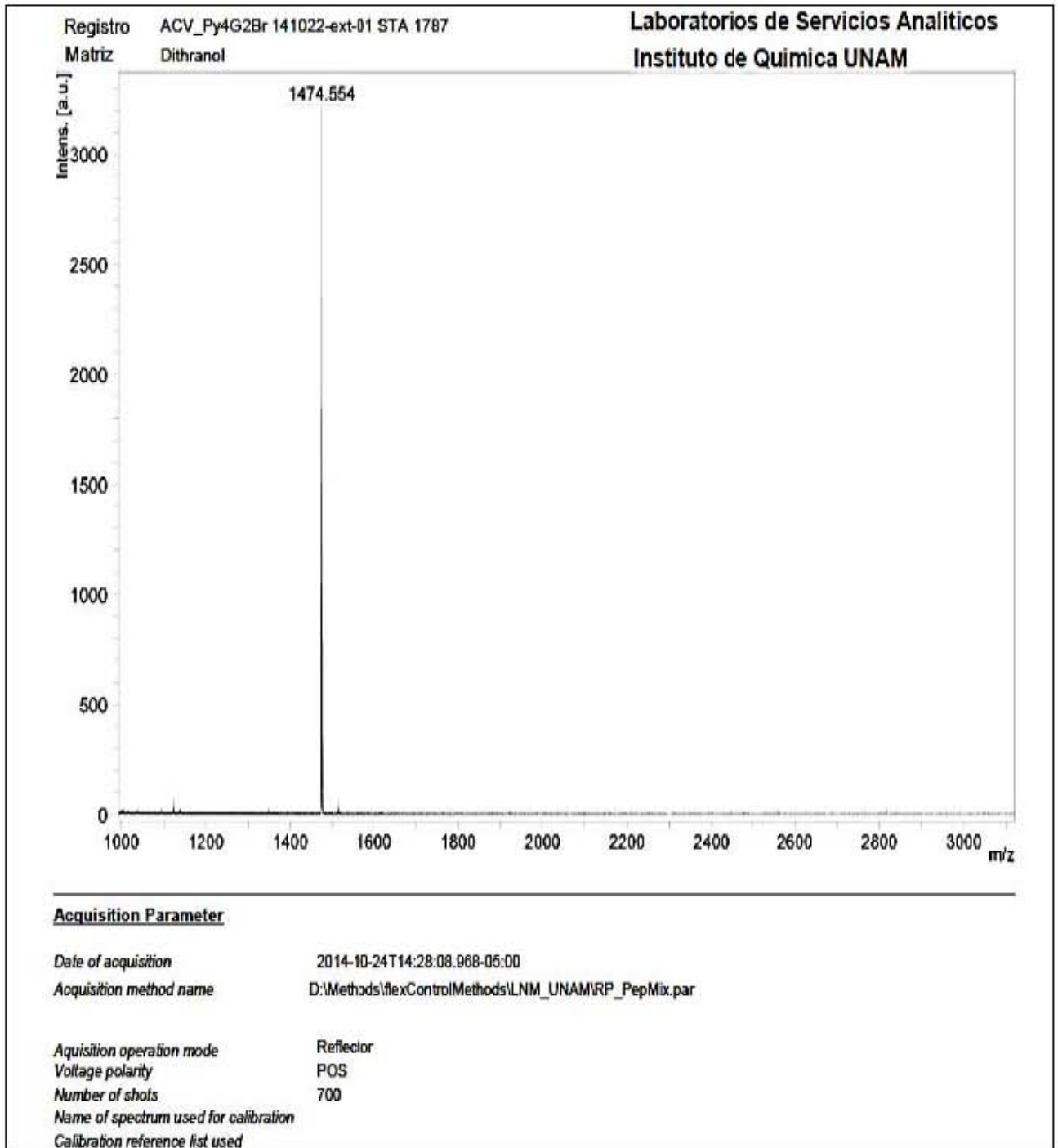
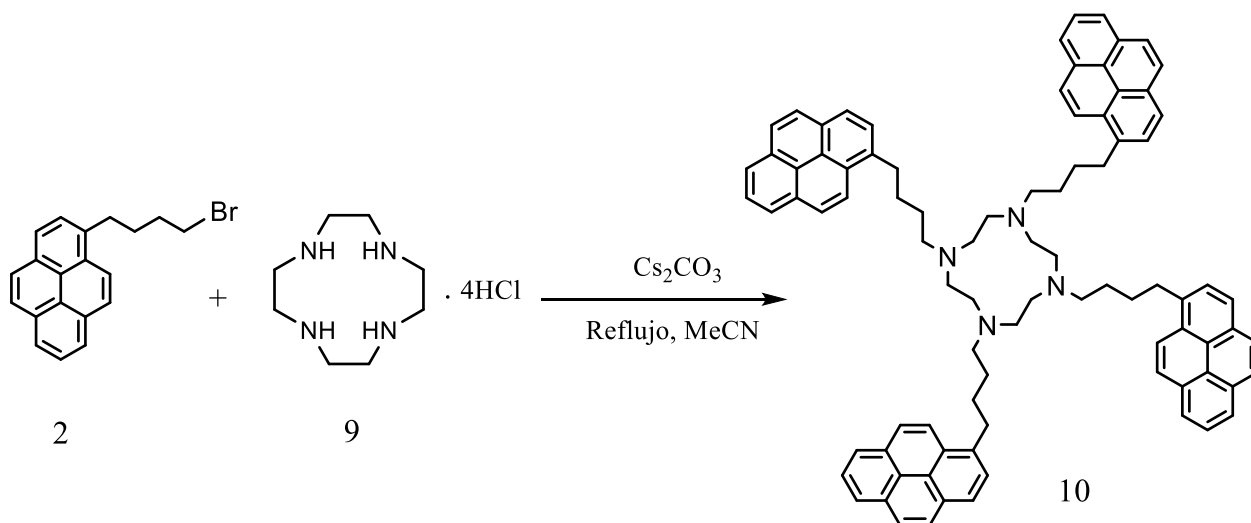


Figura 5.10. Espectro de MALDI-TOF del compuesto Py₄G₂Br

5.2 Síntesis y caracterización de los dendrímeros con unidades Pireno y núcleo de Cicleno.

5.2.1 *Síntesis del Dendrímero de Generación “Cero” (modelo de estudio) “CyPy₄G₀”:*



Esquema 5.6. Síntesis del Dendrímero de Generación “Cero” CyPy₄G₀ (modelo de estudio).

A una solución de 1 equivalente de 1,4,7,10-tetraazaciclododecano tetrahidrocloruro (**9**) (0.1072 g, 0.336 mmol) en acetonitrilo anhidro (15mL) y bajo atmósfera de argón, se agregaron 20 equivalentes de Cs₂CO₃ (2.196 g, 6.739 mmol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo (90 °C) durante 5 horas. Transcurrido este tiempo se agregó 4.4 equivalentes de Py₁G₀Br (**2**) (0.500 g, 1.48 mmol). La reacción se mantuvo a reflujo, durante 24 horas con agitación vigorosa. Transcurrido ese tiempo, se dejó que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente, manteniendo la agitación. El disolvente fue evaporado a presión reducida y el sólido remanente disuelto en diclorometano y lavado con una solución acuosa saturada de NaHCO₃, en una ocasión y con agua en 2 ocasiones más. La fase orgánica fue secada con MgSO₄ anhidro, filtrada y concentrada utilizando presión reducida. El producto CyPy₄G₀ (**10**) fue

purificado por columna cromatográfica en una mezcla diclorometano/metanol (95:5) para obtener un sólido blanco. Rendimiento: 30%.

Caracterización:

- Punto de Fusión: 83-84 °C
- RMN ^{13}C (THF- d_8 , 100 MHz, 25 °C): δ = 137.8 (C, Ar_{py}), 132.5 (C, Ar_{py}), 132.0 (C, Ar_{py}), 130.8 (C, Ar_{py}), 129.6 (C, Ar_{py}), 128.3 (CH, Ar_{py}), 128.1 (CH, Ar_{py}), 128.1 (CH, Ar_{py}), 127.2 (CH, Ar_{py}), 126.5 (CH, Ar_{py}), 125.9 (2C, Ar_{py}), 125.7 (CH, Ar_{py}), 125.5 (2CH, Ar_{py}), 124.5 (CH, Ar_{py}), 55.3 (CH₂-N, alifático), 51.7 (CH₂-N, alifático Cicleno), 33.9 (CH₂-N, alifático), 30.7 (CH₂-N, alifático), 30.4 (CH₂-N, alifático) ppm.

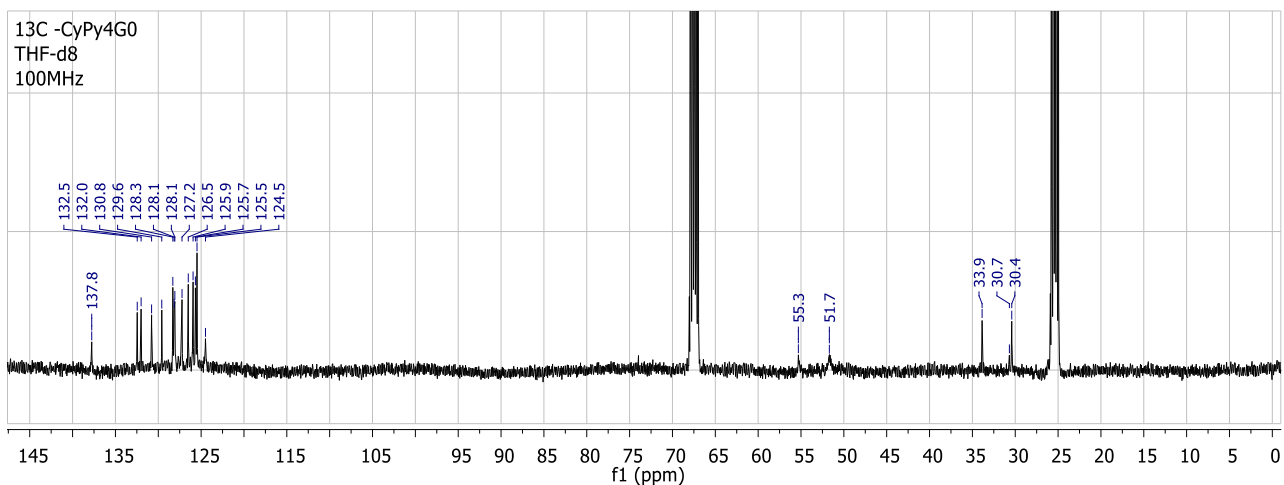


Figura 5.11. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto CyPy₄G₀.

- RMN APT ^{13}C (THF- d_8 , 100 MHz, 25 °C): δ = 137.8 (C, Ar_{py}), 132.4 (C, Ar_{py}), 132.0 (C, Ar_{py}), 130.8 (C, Ar_{py}), 129.6 (C, Ar_{py}), 128.3 (CH, Ar_{py}), 128.2 (CH, Ar_{py}), 128.1 (CH, Ar_{py}), 127.2 (CH, Ar_{py}), 126.5 (CH, Ar_{py}), 126.0 (C, Ar_{py}), 125.9 (C, Ar_{py}), 125.7 (CH, Ar_{py}), 125.5 (2CH, Ar_{py}), 124.5 (CH, Ar_{py}), 55.2 (CH₂-N, alifático), 51.6 (CH₂-N, alifático Cicleno), 33.9 (CH₂-py, alifático), 30.7 (CH₂, alifático), 30.4 (CH₂, alifático) ppm.

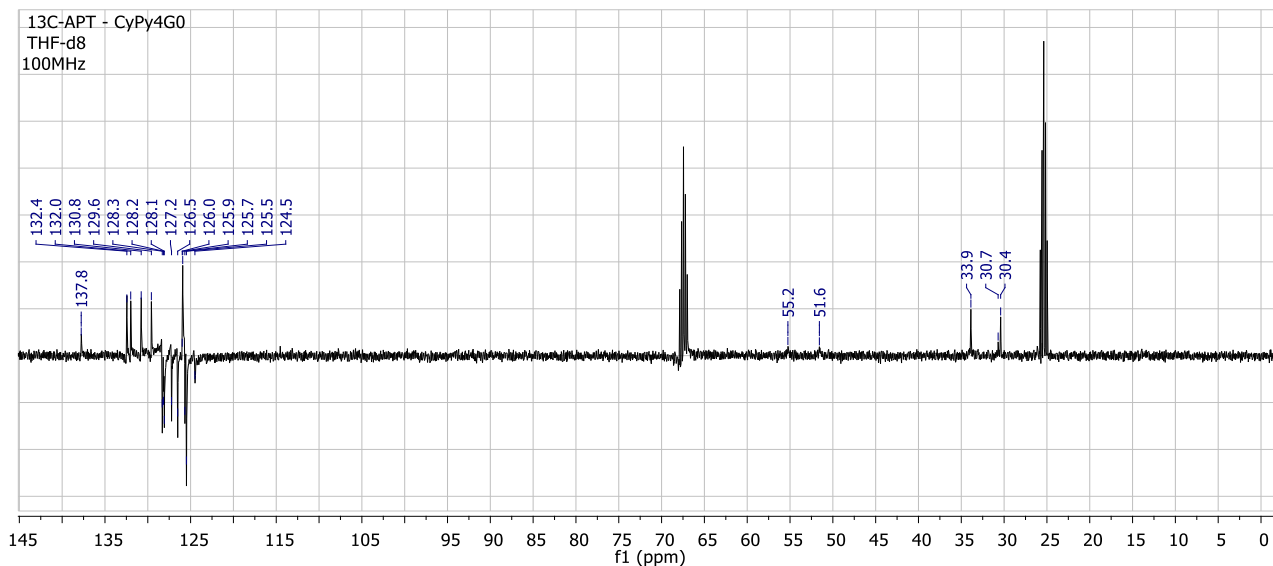


Figura 5.12. Espectro de RMN ^{13}C -APT del compuesto CyPy4Go.

- RMN ^1H (THF- d_8 , 400 MHz, 25 °C): $\delta = 8.17$ (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, CH Ar_{py}), 8.00-7.96 (m, 10H, CH Ar_{py}), 7.94-7.89 (m, 6H, CH Ar_{py}), 7.82 – 7.78 (m, 12H, CH Ar_{py}), 7.69 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H, CH Ar_{py}), 3.12 (s, 8H, CH₂, alifático base de oxígeno), 2.61 (s, 16H, CH₂, alifático Cicleno), 2.40 (s, 8H, alifático), 1.56 (s, 8H, alifático), 1.46 (s, 8H, alifático) ppm.

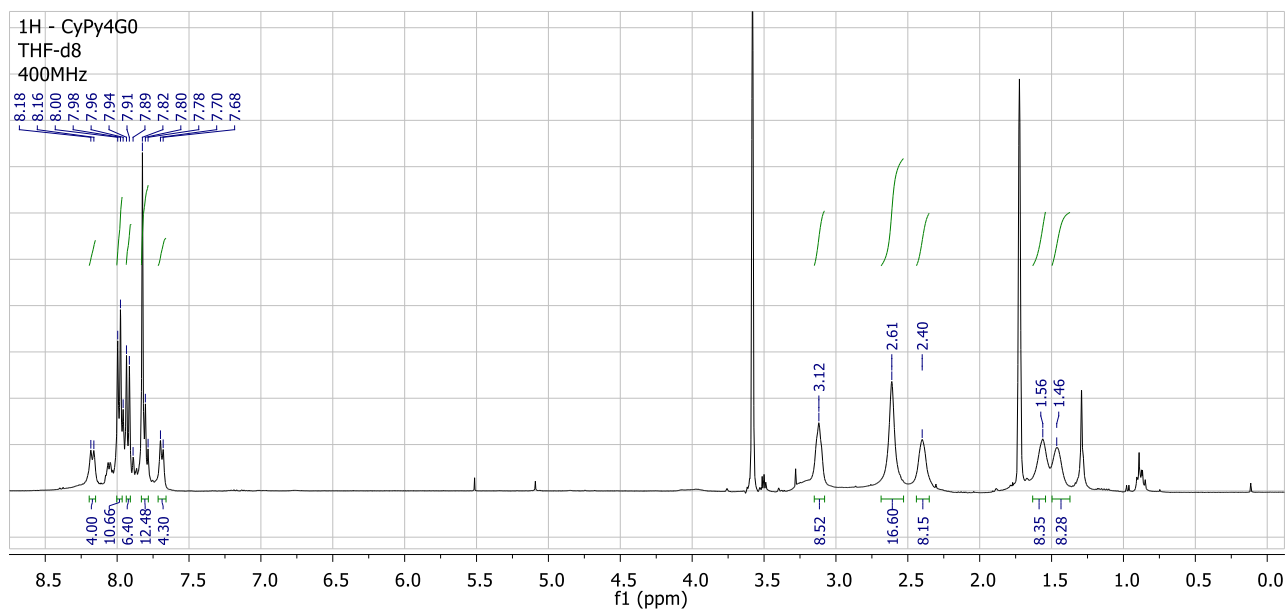


Figura 5.13. Espectro de RMN ^1H del compuesto CyPy4Go.

- Espectrometría de Masas: Peso molecular calculado para $C_{88}H_{84}N_4 [M]^+$ $m/z=1197.67$ g/mol MALDI-TOF: $[M]^+$ $m/z=1197.758$ g/mol.

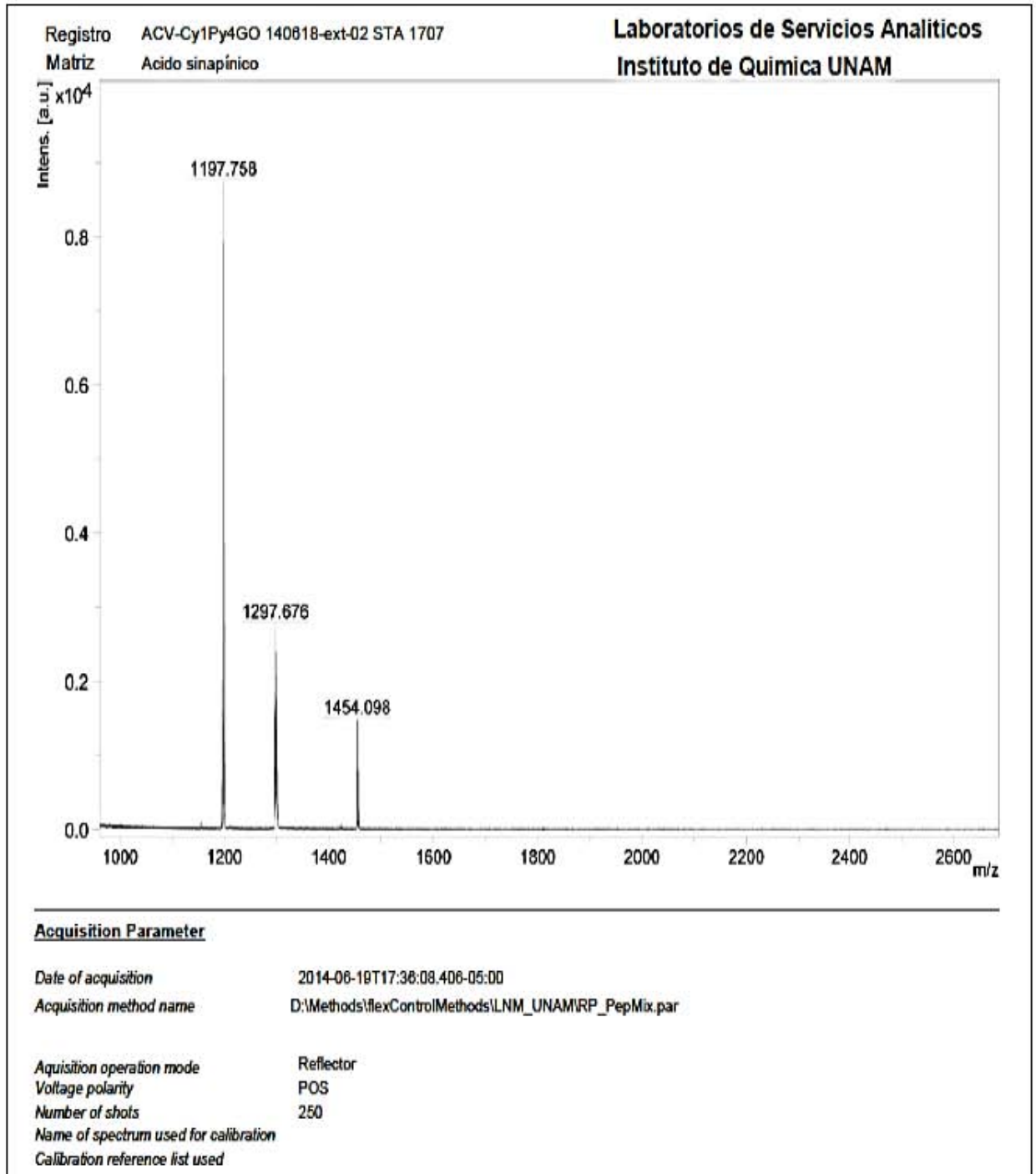
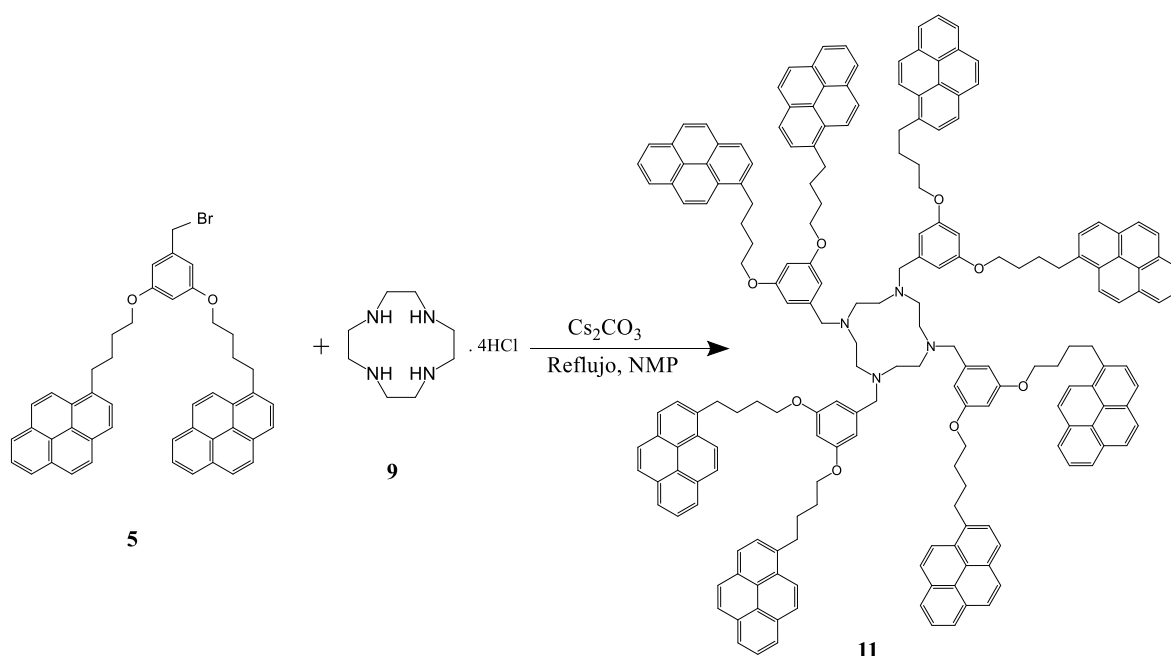


Figura 5.14. Espectro de MALDI-TOF del compuesto CyPy4Go.

5.2.2 Síntesis del Dendrímtero de “Primera” Generación “CyPy₈G₁”:



Esquema 5.7. Síntesis del Dendrímtero de “Primera” Generación CyPy₈G₁.

A una solución de 1 equivalentes de 1,4,7,10-tetraazaciclododecano tetrahidrocloruro (**9**) (0.0202 g, 0.063 mmol) en NMP anhidro (1 mL) y bajo atmósfera de argón, se agregaron 20 equivalentes de Cs_2CO_3 (0.413 g, 1.270 mmol). La mezcla de reacción fue calentada a reflujo (90 °C) durante 5 horas. Transcurrido este tiempo se agregaron 4.4 equivalentes de Py₂G₁Br (**5**) (0.1999 g, 0.297 mmol). La reacción se mantuvo a reflujo, durante 24 horas con agitación vigorosa. Transcurrido este tiempo el disolvente fue evaporado a presión reducida y el sólido remanente disuelto en diclorometano y lavado con una solución acuosa saturada de NaHCO_3 , por una ocasión y con agua por 2 ocasiones más. La fase orgánica fue secada con MgSO_4 anhidro, filtrada y concentrada utilizando presión reducida. El producto CyPy₈G₁ (**11**) fue purificado por columna cromatográfica en una mezcla diclorometano/metanol (98:2) para obtener un sólido amarillento. Rendimiento: 36%.

Caracterización:

- Punto de Fusión: 105-106 °C
- RMN ^{13}C , experimento DEPT 135 (CDCl_3 100 MHz, 25 °C): δ = 127.7 (CH), 127.4 (CH), 127.4 (CH), 126.8 (CH), 126.0 (CH), 125.1 (CH), 125.0 (CH), 124.9 (CH), 123.5 (CH), 108.8 (CH), 100.8 (CH), 68.0 (CH_2), 49.9 (CH_2), 33.2 (CH_2), 30.0 (CH_2), 29.4 (CH_2), 28.3 (CH_2) ppm.

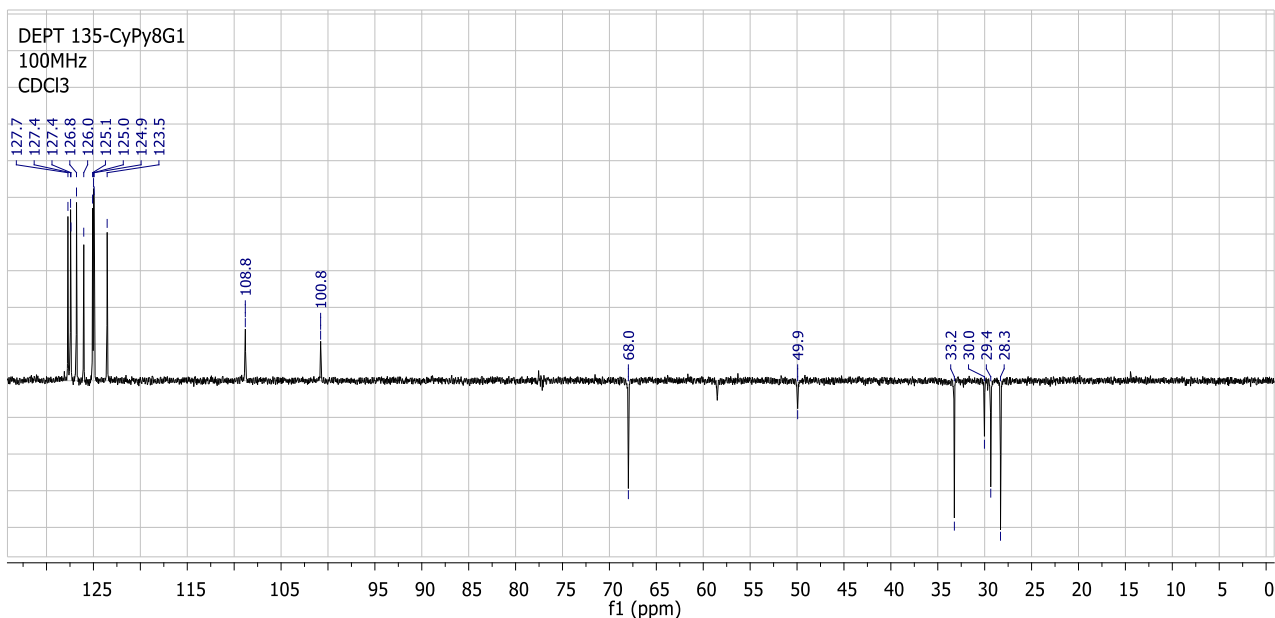


Figura 5.15. Espectro de RMN ^{13}C -DEPT del compuesto CyPy8G1.

- RMN ^{13}C (CDCl_3 100 MHz, 25 °C): δ =160.4 (*m*, C, Ar base de oxígeno), 136.5 (*1'*, C, Ar), 131.5 (*1*, C, Ar_{py}), 130.9 (*2*, C, Ar_{py}), 129.9 (*3*, C, Ar_{py}), 128.7 (*4*, C, Ar_{py}), 127.9 (*10*, CH, Ar_{py}), 127.6 (*6*, CH, Ar_{py}), 127.3 (*5*, C, Ar_{py}), 127.2 (*7*, CH, Ar_{py}), 126.6 (*8*, CH, Ar_{py}), 125.9 (*9*, CH, Ar_{py}), 125.1 (*11*, C, Ar_{py}), 125.1 (*12*, C, Ar_{py}), 124.9 (*13*, CH, Ar_{py}), 124.8 (*14*, CH, Ar_{py}), 124.8 (*15*, CH, Ar_{py}), 123.4 (*16*, CH, Ar_{py}), 108.7 (*o*, CH, Ar), 100.8 (*p*, CH, Ar), 67.9 (*alpha*, CH_2 , alifático), 50.0 (*alpha''*, CH_2 , alifático cicleno), 33.1 (*alpha'*, CH_2 , alifático), 29.8 (*delta*, CH_2 , alifático), 29.2 (*gamma*, CH_2 , alifático), 28.2 (*beta*, CH_2 , alifático) ppm.

o Ar), 6.18 (s, 4H, *p* Ar), 3.68 (t, $J = 5.9$ Hz, 16H, CH₂, α alifático), 3.45 (s, 8H, CH₂, α' alifático), 3.13 (t, $J = 7.4$ Hz, 16H, CH₂, δ alifático), 2.58 (s, 16H, CH₂-N, α'' alifático cicleno), 1.78 (q, $J = 8.0$ Hz, 16H, CH₂, β alifático), 1.70 – 1.63 (q, $J = 8.1$ Hz, 16H, CH₂, γ alifático) ppm.

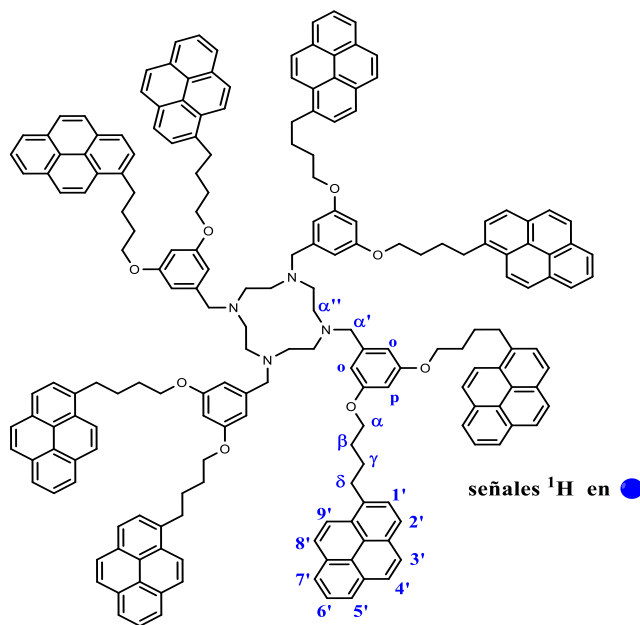


Figura 5.18. Asignación de señales de RMN ¹H para el compuesto CyPy₈G₁.

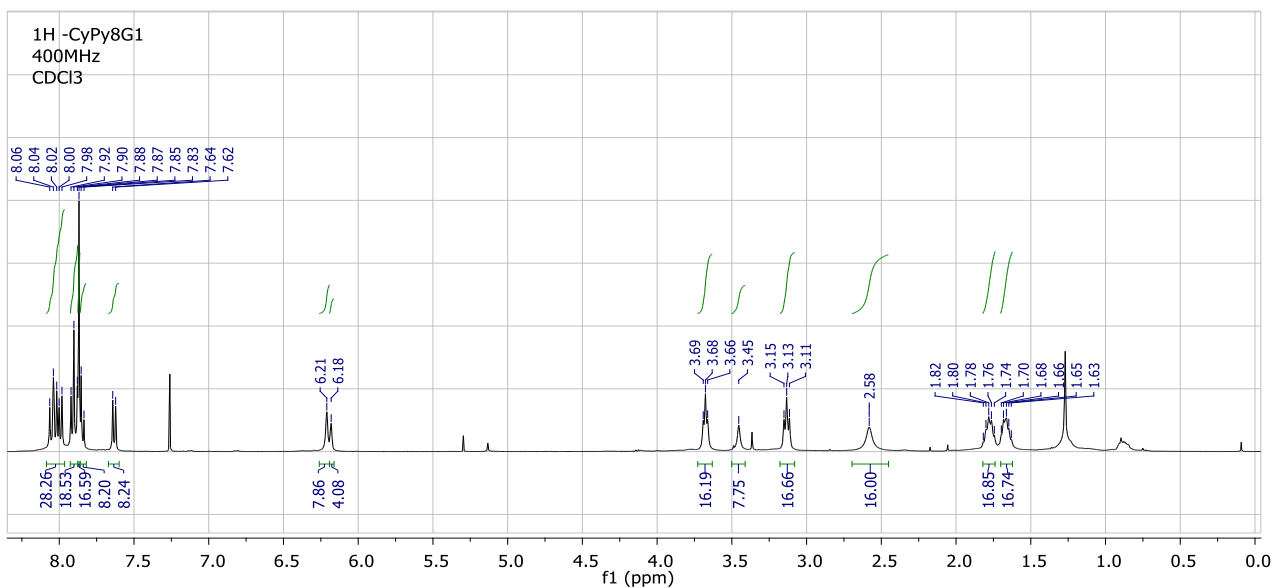
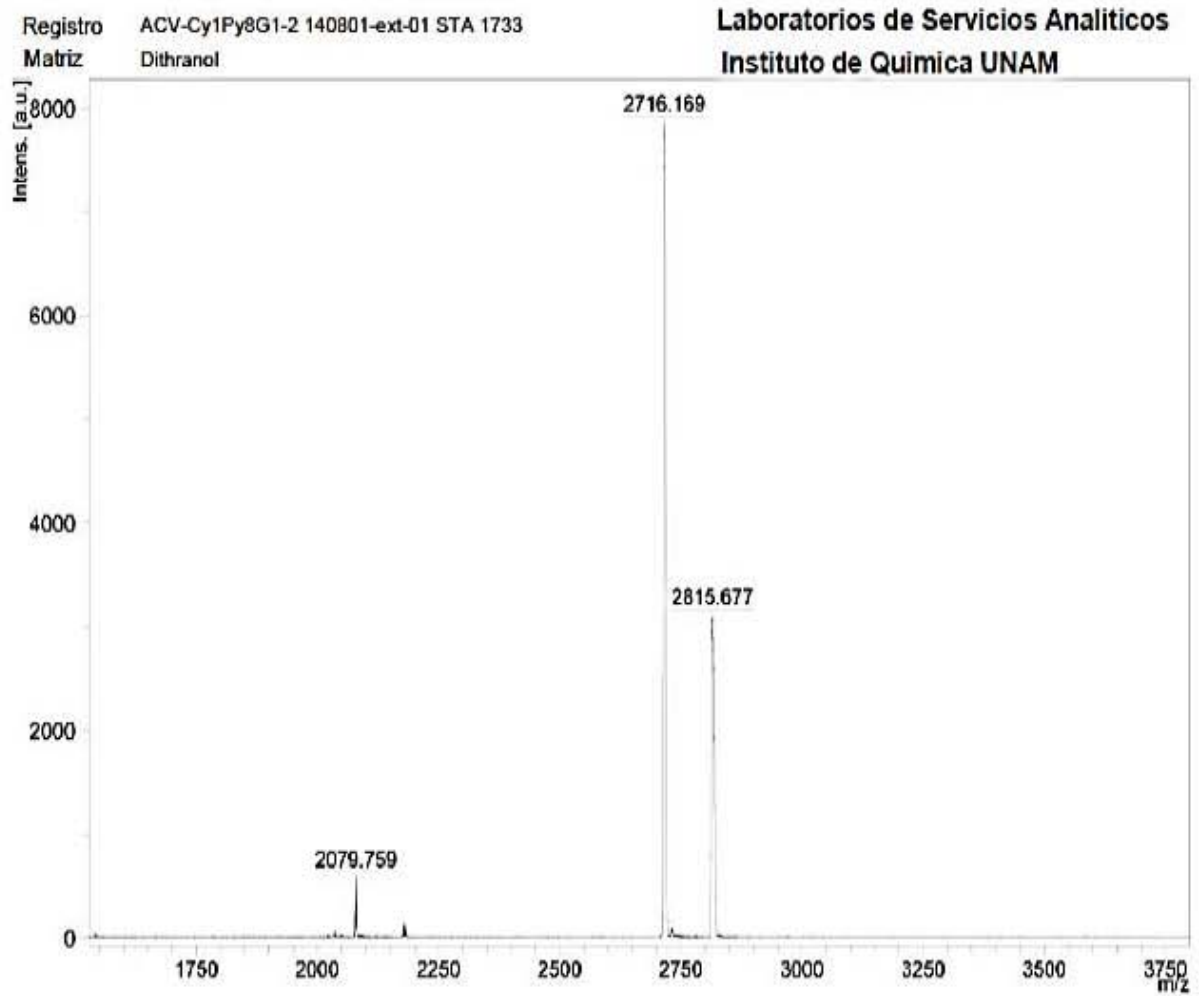


Figura 5.19. Espectro de RMN ¹H del compuesto CyPy₈G₁.

- Espectrometría de Masas: Peso molecular calculado para $C_{196}H_{172}N_4O_8$ $[M]^+$
 $m/z = 2711.324$ g/mol, MALDI-TOF: $[M+4H]^+$ $m/z = 2716.169$ g/mol.

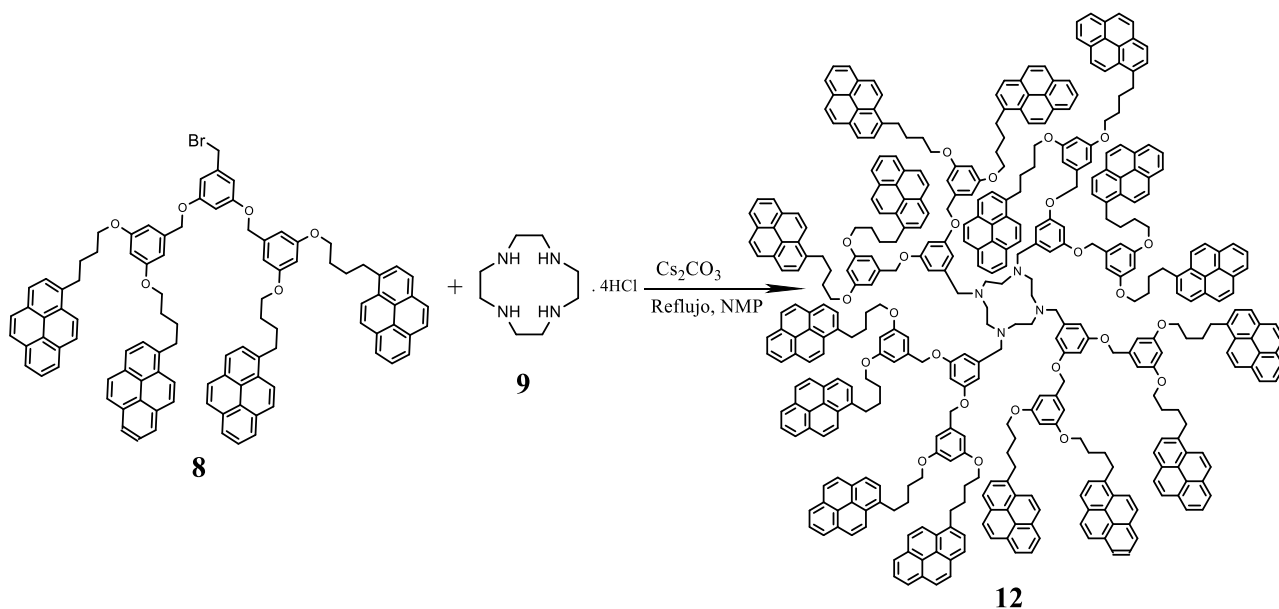


Acquisition Parameter

Date of acquisition	2014-08-07T13:51:00.500-05:00
Acquisition method name	D:\Methods\flexControlMethods\LNM_UNAM\RP_PepMix.par
Acquisition operation mode	Reflector
Voltage polarity	POS
Number of shots	50
Name of spectrum used for calibration	
Calibration reference list used	

Figura 5.20. Espectro MALDI-TOF del compuesto CyPysG1.

5.2.3 Síntesis del Dendrímero de “Segunda” Generación “CyPy₁₆G₂”:



Esquema 5.8. Síntesis del dendrímero de “Segunda” Generación CyPy₁₆G₂.

A una solución de 1 equivalente de 1,4,7,10-tetraazaciclododecano tetrahidrocloruro (**9**) (4.64 mg, 0.014 mmol) en NMP anhidro (1 mL) y bajo atmósfera de argón, se agregaron 20 equivalentes de Cs_2CO_3 (95.05 mg, 0.292 mmol). La mezcla de reacción fue calentada a reflujo (90 °C) durante 5 horas. Transcurrido este tiempo la solución anterior se agregó a 4.4 equivalentes de Py₄G₂Br (**8**) (94.5 mg, 0.064 mmol) en 1 mL de NMP anhidro y bajo atmósfera de argón. La mezcla reacción se calentó a reflujo, durante 24 horas con agitación vigorosa. Transcurrido este tiempo el disolvente fue evaporado a presión reducida y el sólido remanente disuelto en diclorometano y lavado con una solución acuosa saturada de NaHCO_3 , por una ocasión y con agua por 2 ocasiones más. La fase orgánica fue secada con MgSO_4 anhidro, filtrada y concentrada utilizando presión reducida. El producto CyPy₁₆G₂ (**12**) fue purificado por columna cromatográfica en una mezcla diclorometano/metanol (97:3) para obtener un sólido amarillento. Rendimiento: 37%.

Caracterización:

- Punto de Fusión: 110 °C

- RMN ^{13}C , experimento APT (CDCl_3 100 MHz, 25 °C): $\delta=160.4$ (C cuaternario), 139.0 (C cuaternario), 136.5 (C cuaternario), 131.4 (C cuaternario), 130.9 (C cuaternario), 129.8 (C cuaternario), 128.6 (C cuaternario), 127.5 (CH), 127.2 (CH), 127.2 (CH), 126.6 (CH), 125.8 (CH), 125.0 (C cuaternario), 125.0 (C cuaternario), 124.9 (CH), 124.8 (CH), 124.7 (CH), 123.4 (CH), 105.8 (CH), 67.7 (CH_2), 51.9 (CH_2), 43.9 (CH_2), 33.1 (CH_2), 29.9 (CH_2), 29.2 (CH_2), 28.2 (CH_2) ppm.

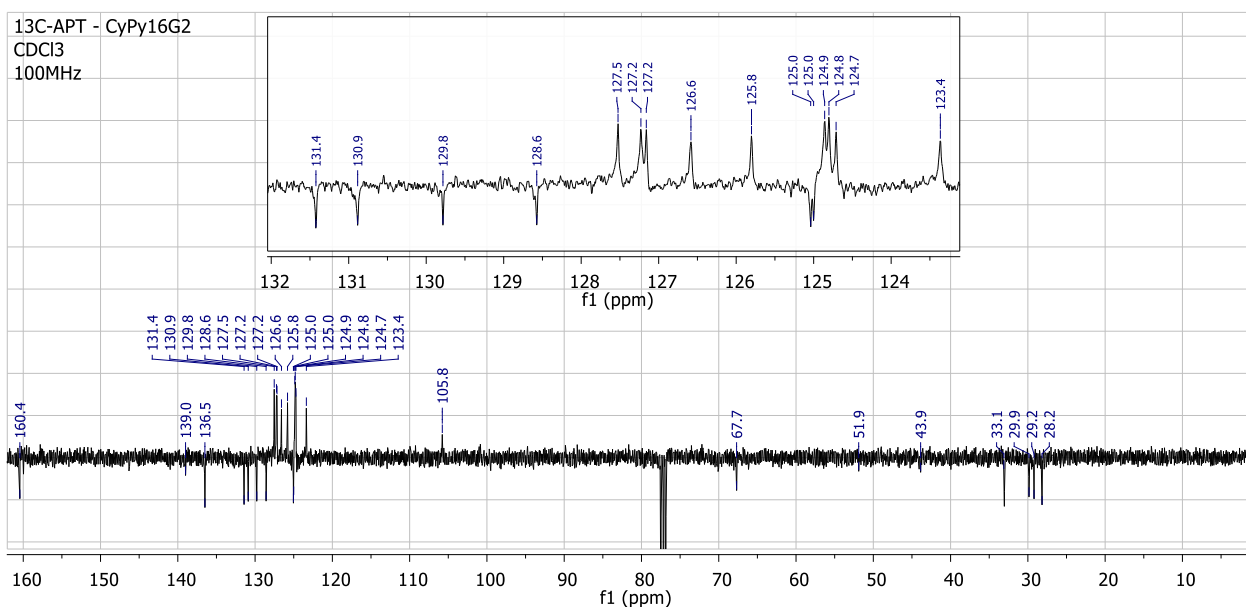


Figura 5.21. Espectro de RMN ^{13}C -APT del compuesto CyPy16G2.

- RMN ^{13}C (CDCl_3 100 MHz, 25 °C): $\delta=160.5$ (**m**, C cuaternario Ar), 139.0 (**1'**, C cuaternario Ar), 136.5 (**1**, C cuaternario Ar_{py}), 131.5 (**2**, C cuaternario Ar_{py}), 130.9 (**3**, C cuaternario Ar_{py}), 129.8 (**4**, C cuaternario Ar_{py}), 128.6 (**5**, C cuaternario Ar_{py}), 127.5 (**6**, CH Ar_{py}), 127.2 (**7**, CH Ar_{py}), 127.2 (**8**, CH Ar_{py}), 126.6 (**9**, CH Ar_{py}), 125.8 (**10**, CH Ar_{py}), 125.1 (**11**, C cuaternario Ar_{py}), 125.0 (**12**, C cuaternario Ar_{py}), 124.9 (**13**, CH Ar_{py}), 124.8 (**14**, CH Ar_{py}), 124.7 (**15**, CH Ar_{py}), 123.4 (**16**, CH Ar_{py}), 105.9 (**o** y **p**, CH aromático), 67.7 (**α'**, CH_2 bencílico base de oxígeno), 52.1 (**α'''**, CH_2 alifático cicleno), 42.3 (**α''**, CH_2 alifático bencílico base de nitrógeno), 33.1 (**α**, CH_2 alifático base

de oxígeno), 29.9 (δ , CH₂ alifático), 29.2 (β , CH₂ alifático), 28.2 (γ , CH₂ alifático) ppm.

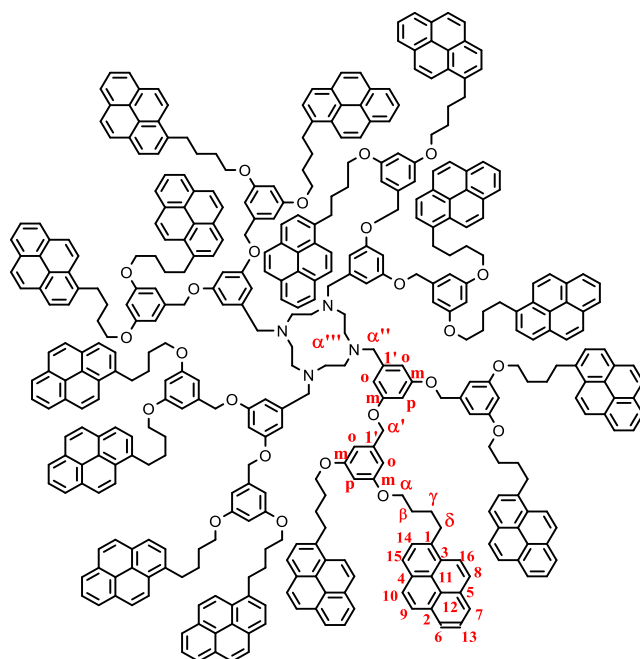


Figura 5.22. Asignación de señales de RMN ¹³C del compuesto CyPy₁₆G₂.

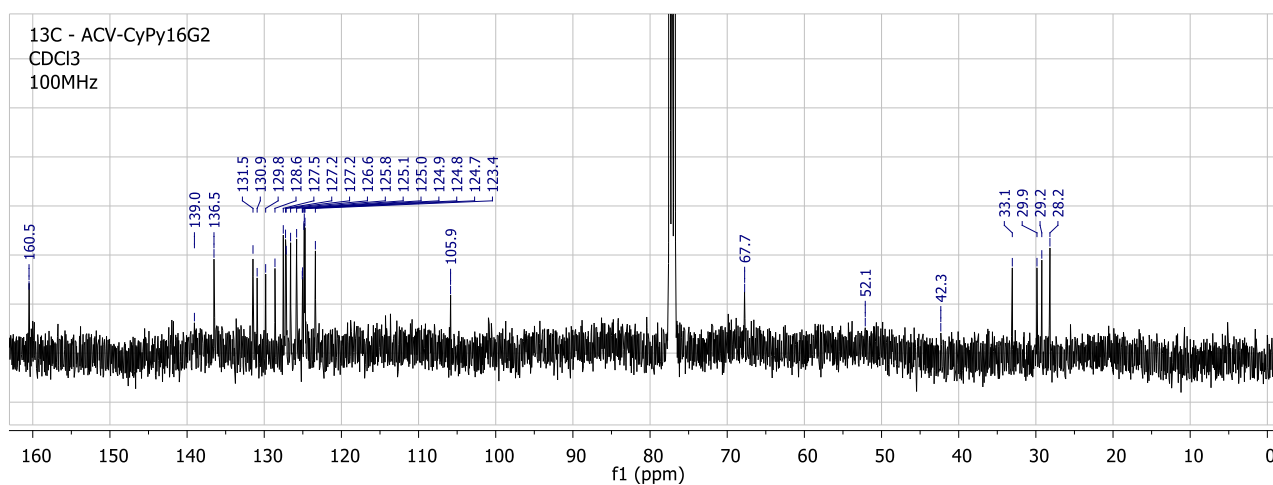


Figura 5.23. Espectro de RMN ¹³C del compuesto CyPy₁₆G₂.

- RMN ¹H (CDCl₃ 400 MHz, 25 °C): δ = 7.99 (d, J = 9.3 Hz, 16H, CH, **5** aromático pireno), 7.96 (d, J = 7.6 Hz, 16H, CH, **7** aromático pireno), 7.92 (d, J = 7.4 Hz, 16H, CH, **2** aromático pireno), 7.86 – 7.83 (m, 32H, CH, **4** y **3**

aromático pireno), 7.81 – 7.77 (m, 48H, CH, **8**, **6** y **1** aromático pireno), 7.58 (d, $J = 7.8$ Hz, 16H, CH, **9** aromático pireno), 6.36 (d, $J = 1.3$ Hz, 24H, CH, **o** aromático), 6.20 (s, 16H, CH, **p** aromático), 4.68 (s, 16H, CH₂, **α''** bencílico base de oxígeno), 3.62 (t, $J = 5.6$ Hz, 32H, CH₂, **α** alifático base de oxígeno), 3.36 (s, 8H, CH₂, **α'** bencílico base de nitrógeno), 3.15 (s, 16H, CH₂, **α'''** alifático ciclono), 3.06 (t, $J = 7.4$ Hz, 32H, CH₂, **δ** alifático), 1.74 – 1.68 (m, 32H, CH₂, **γ** alifático), 1.62 (d, $J = 5.2$ Hz, 32H, CH₂, **β** alifático) ppm.

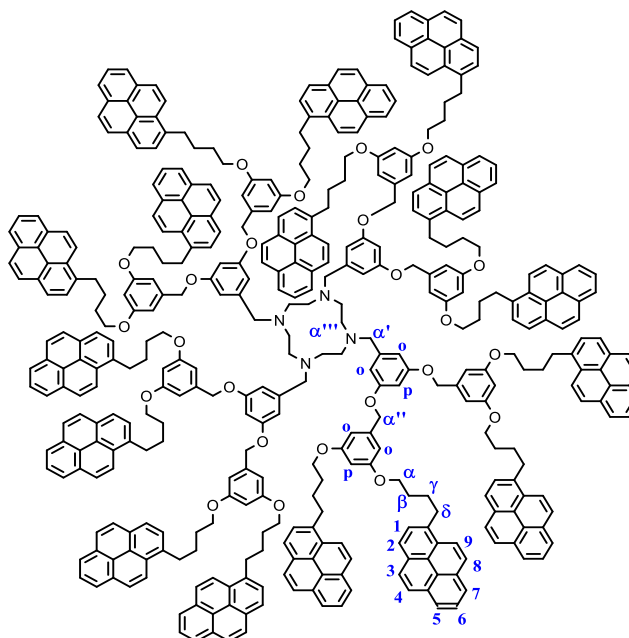


Figura 5.24. Asignación de señales de RMN ¹H del compuesto CyPy₁₆G₂.

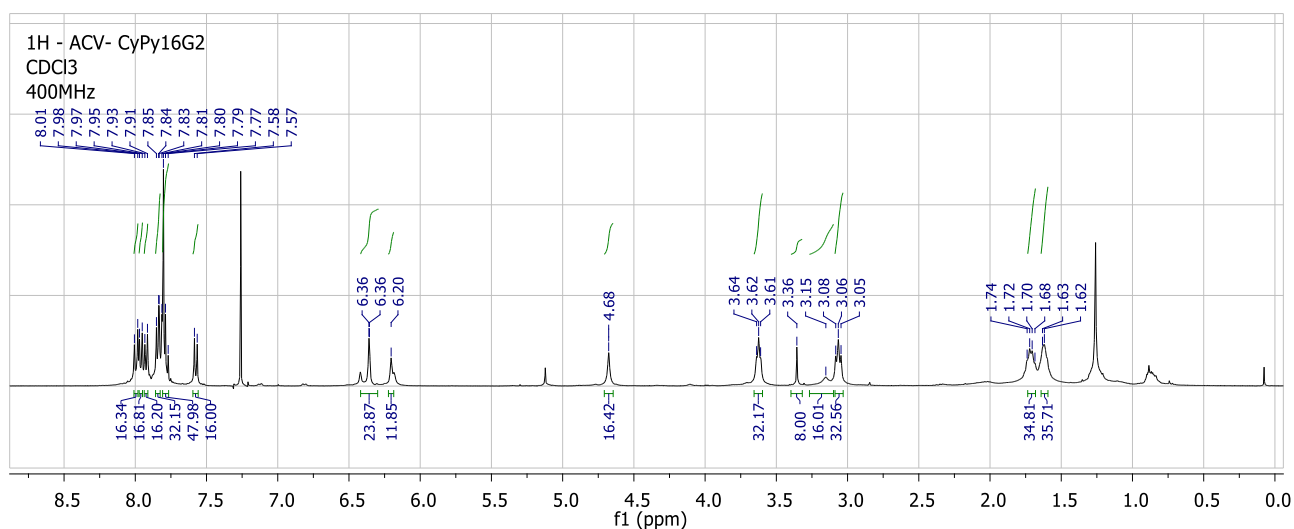
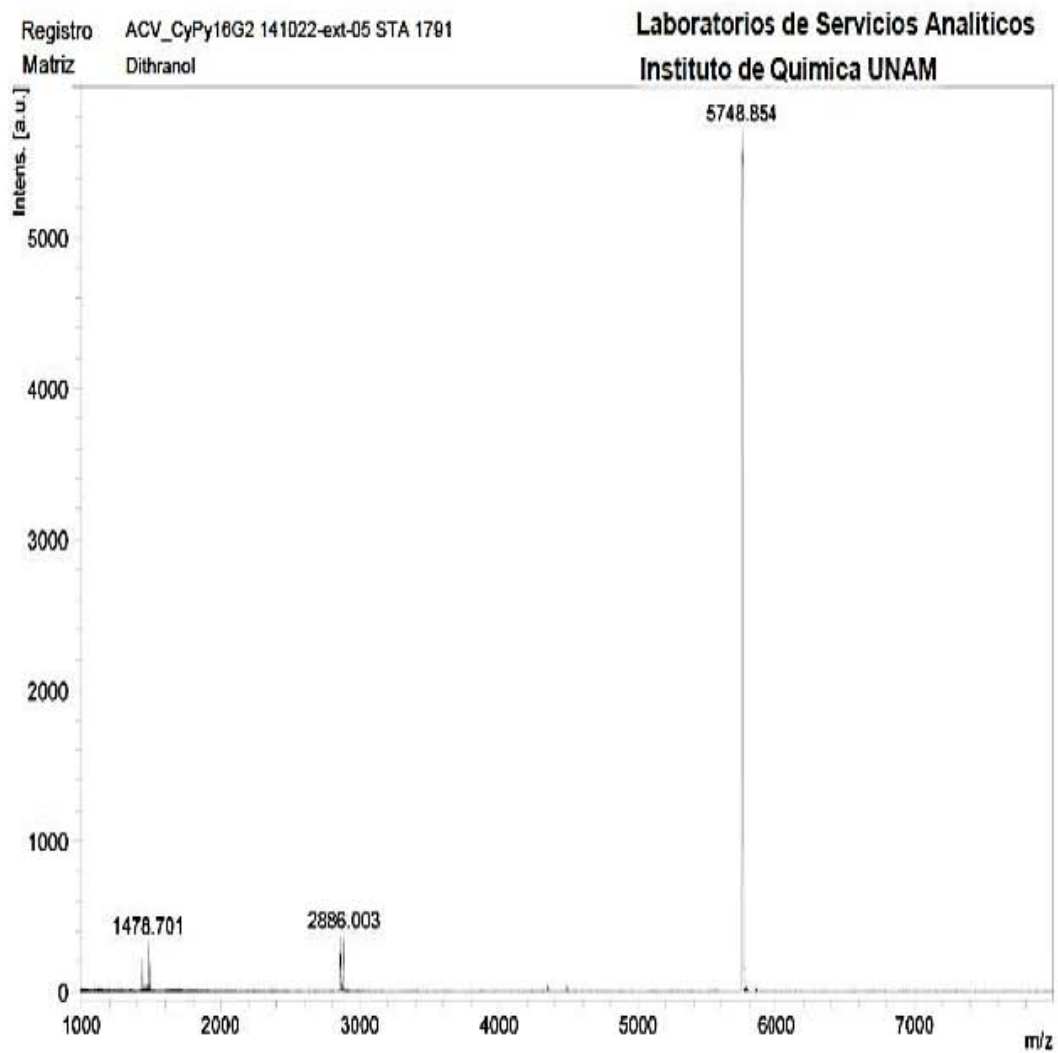


Figura 5.25. Espectro de RMN ¹H del compuesto CyPy₁₆G₂.

- Espectrometría de Masas: Peso molecular calculado para $C_{412}H_{348}N_4O_{24} [M]^+$
 $m/z = 5739.630$ g/mol MALDI-TOF: $[M+H]^+$ $m/z = 5748.854$ g/mol.



Acquisition Parameter

Date of acquisition	2014-10-24T14:39:51.328-05:00
Acquisition method name	D:\Methods\flexControlMethods\LNM_UNAMRP_PepMix.par
Acquisition operation mode	Reflector
Voltage polarity	POS
Number of shots	100

Figura 5.26. Espectro de MALDI-TOF para el compuesto CyPy16G2.

5.3 Estudio de las propiedades ópticas y fotofísicas de los dendrímeros sintetizados

Los espectros de absorción de UV-vis fueron obtenidos en un espectrofotómetro UV-Vis Thermo Spectronic UNICAM UV-300, y los datos correspondientes procesados en Microsoft Excel®. Los espectros de fluorescencia fueron obtenidos en un espectrofotómetro de Fluorescencia Horiba Fluorolog FL3C-11. Las medidas en ambos equipos se llevaron a cabo en celdas de cuarzo de 1 cm. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente, cuidando que las condiciones de trabajo cumplieran con la Ley de Lambert-Beer. Todos los disolventes utilizados fueron adquiridos en Sigma-Aldrich en grado espectroscópico.

5.3.1 Espectros de Emisión y de Absorción del Pireno “referencia”.

Para estudiar los espectros de absorción y emisión, y para realizar los cálculos de los rendimientos cuánticos se siguió un procedimiento fijo para todas las soluciones de los compuestos en estudio. Primero, se obtuvo el espectro de absorción y posteriormente se obtuvo el espectro de emisión.

Para la obtención del espectro de absorción del pireno se preparó por triplicado una solución pesando 1.1 mg (5.44×10^{-6} mol) en un matraz volumétrico de 10 mL para posteriormente aforar utilizando ciclohexano grado espectroscópico. La concentración de esta disolución fue de 5.44×10^{-4} M.

A continuación se tomó una alícuota de 100 μ L y se aforó a 10 mL en un matraz volumétrico con ciclohexano, teniendo una concentración de 5.44×10^{-6} M. Esta solución fue colocada en una celda de cuarzo de 1 cm y se obtuvo su espectro de absorción en el espectrofotómetro UV-vis.

Una vez obtenido el espectro de esta solución se tomó una alícuota de 1 mL y se llevó a 10 mL en un matraz aforado, para registrar su espectro de emisión; para ello se

eliminó el oxígeno, que pudiera ocasionar un *quenching* de la emisión, con el burbujeo de argón durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, el espectro se obtuvo del espectrofotómetro de emisión en la misma celda de cuarzo utilizada en la determinación del espectro de absorción, a una longitud de onda de excitación de 335nm. Se realizó el mismo procedimiento con las otras 2 soluciones de pireno preparadas.

5.3.2 Espectros de Emisión y de Absorción del compuesto CyPy₄G₀ “modelo de estudio”.

Para estudiar el espectro de absorción del compuesto CyPy₄G₀ se preparó por triplicado una solución, pesando 1.0 mg (8.34×10^{-7} mol) en un matraz volumétrico de 10 mL para posteriormente aforar utilizando cloroformo grado espectroscópico. La concentración de esta disolución fue de 8.34×10^{-5} M.

A continuación se tomó una alícuota de 400 μ L y se aforó a 10 mL en un matraz volumétrico con cloroformo, teniendo una concentración de 3.34×10^{-6} M. Esta solución fue colocada en una celda de cuarzo de 1cm y se obtuvo su espectro de absorción en el espectrofotómetro UV-vis. De la misma forma se tomaron las lecturas de las otras dos soluciones preparadas.



Figura 5.27. Espectro de Absorción del compuesto CyPy₄G₀.

Una vez obtenido el espectro de esta solución, se tomó una alícuota de 1 mL y se llevó a 10 mL en un matraz aforado, para registrar su espectro de emisión; para ello se eliminó el oxígeno que pudiera ocasionar un *quenching* de la emisión, con el burbujeo de argón durante 1 hora, transcurrido este tiempo, el espectro se obtuvo del espectrofotómetro de emisión en la misma celda de cuarzo utilizada en la determinación del espectro de absorción, a una longitud de onda de excitación de 330 nm. Se realizó el mismo procedimiento con las otras 2 soluciones preparadas.

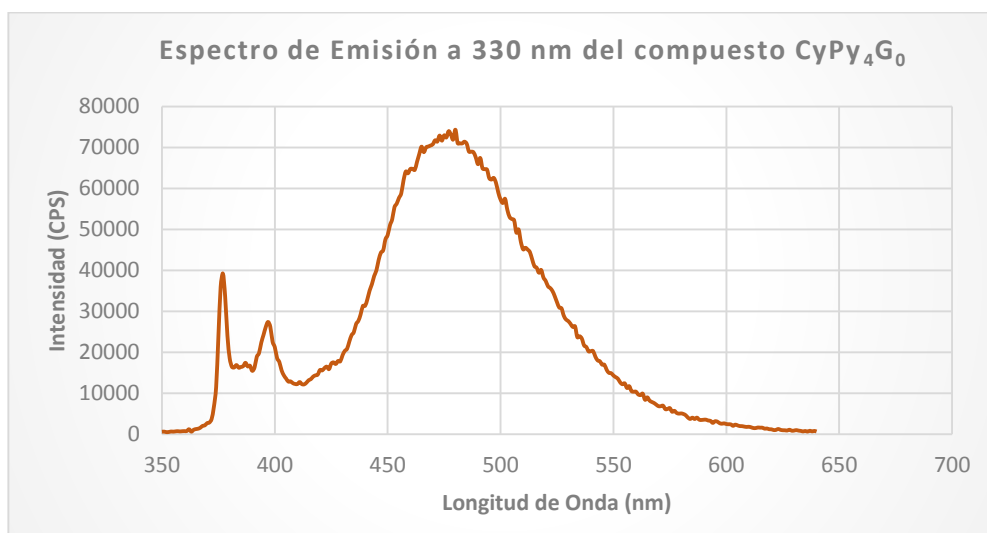


Figura 5.28. Espectro de Emisión a $\lambda_{excitación}=330nm$ del compuesto CyPy₄G₀.

5.3.3 Espectros de Emisión y de Absorción del compuesto CyPy₈G₁ “primera generación”.

Siguiendo el mismo procedimiento que se utilizó para estudiar el espectro de absorción del pireno y el compuesto CyPy₄G₀, se prepararon por triplicado soluciones del compuesto CyPy₈G₁ pesando 0.7 mg (2.58×10^{-7} mol) en un matraz volumétrico de 10mL para posteriormente aforar utilizando cloroformo grado espectroscópico. La concentración de esta disolución fue de 2.58×10^{-5} M.

A continuación se tomó una alícuota de 1mL y se aforó a 10mL en un matraz volumétrico con cloroformo, teniendo una concentración de 2.58×10^{-6} M. Esta

solución fue colocada en una celda de cuarzo de 1 cm y se obtuvo su espectro de absorción en el espectrofotómetro UV-vis. Se tomaron las lecturas de las otras dos soluciones preparadas.

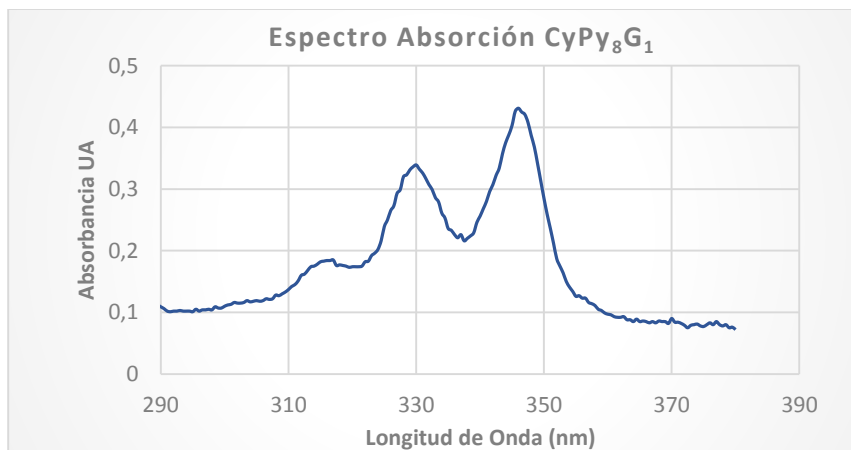


Figura 5.29. Espectro de Absorción del compuesto CyPysG₁.

Una vez obtenido el espectro de absorción de esta solución, se tomó una alícuota de 1 mL y se llevó a 10 mL en un matraz aforado, para registrar su espectro de emisión; para ello se eliminó el oxígeno que pudiera ocasionar un *quenching* de la emisión, con el burbujeo de argón durante 1 hora, transcurrido este tiempo, el espectro se obtuvo en el fluorímetro, en la misma celda de cuarzo utilizada para la determinación del espectro de absorción, a una longitud de onda de excitación de 330 nm. Se realizó el mismo procedimiento con las otras 2 soluciones preparadas.

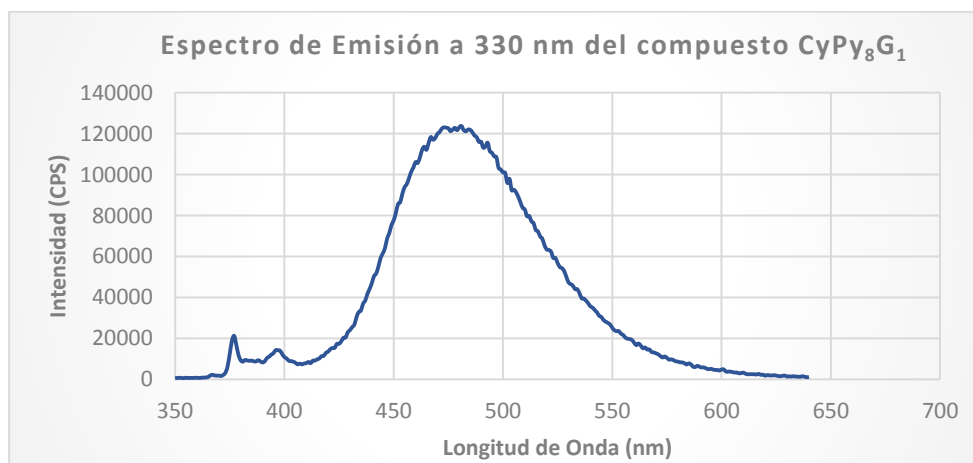


Figura 5.30. Espectro de Emisión a $\lambda_{excitación}=330nm$ del compuesto CyPysG₁.

5.3.4 Espectros de Emisión y de Absorción del compuesto CyPy₁₆G₂ “segunda generación”.

De la misma manera, se prepararon por triplicado soluciones del compuesto CyPy₁₆G₂ pesando 0.49 mg (8.53×10^{-8} mol) en un matraz volumétrico de 10 mL para posteriormente aforar utilizando cloroformo grado espectroscópico. La concentración de esta disolución fue de 8.53×10^{-6} M.

A continuación, se tomó una alícuota de 800 μ L y se aforó a 10 mL en un matraz volumétrico con cloroformo, teniendo una concentración de 2.58×10^{-7} M. Esta solución fue colocada en una celda de cuarzo de 1 cm y se obtuvo su espectro de absorción en el espectrofotómetro UV-vis. Se tomaron las lecturas de las otras dos soluciones preparadas.



Figura 5.31. Espectro de Absorción del compuesto CyPy₁₆G₂.

Una vez obtenido el espectro de esta solución, se tomó una alícuota de 1 mL y se llevó a 10 mL en un matraz aforado, para registrar su espectro de emisión, para ello se eliminó el oxígeno que pudiera ocasionar un *quenching* de la emisión, con el burbujeo de argón durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, el espectro se obtuvo del espectrofotómetro de emisión en la misma celda de cuarzo utilizada en la determinación del espectro de absorción a una longitud de onda de excitación de 330 nm. Se realizó el mismo procedimiento con las otras 2 soluciones preparadas.

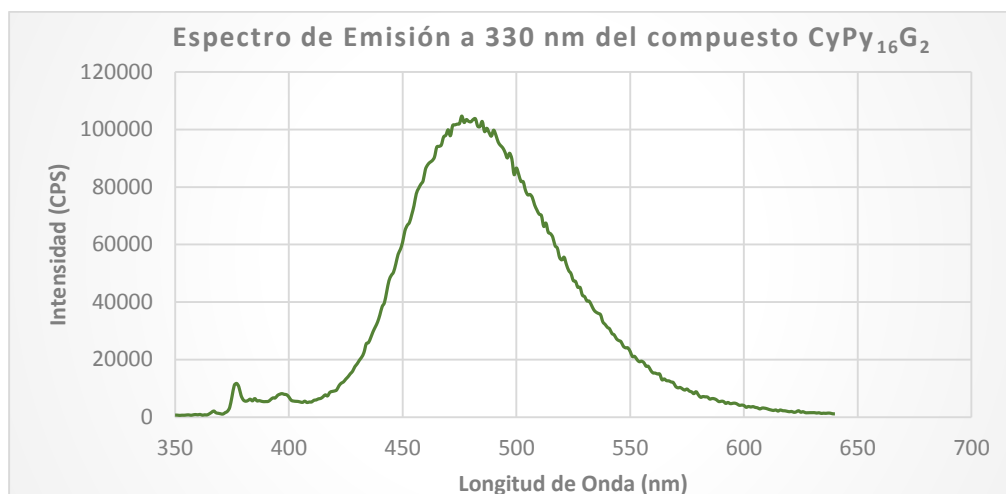


Figura 5.32. Espectro de Emisión a $\lambda_{excitación} = 330$ nm del compuesto $CyPy_{16}G_2$.

Las longitudes de onda de excitación seleccionadas para la obtención de los espectros de emisión correspondientes al pireno, al estándar y a los dendrímeros de generación cero, primera y segunda, como muestras; fueron escogidas de acuerdo al procedimiento detallado en la bibliografía³⁷. En la que se describe, que para la determinación de los rendimientos cuánticos es necesario que los máximos de absorción del estándar y la muestra estén cercanos entre sí o se traslapen. Para ello se superpusieron los espectros absorción tanto del pireno como de los compuestos a estudiar; para escoger de esta manera la mejor longitud de onda *Figura 5.33*.

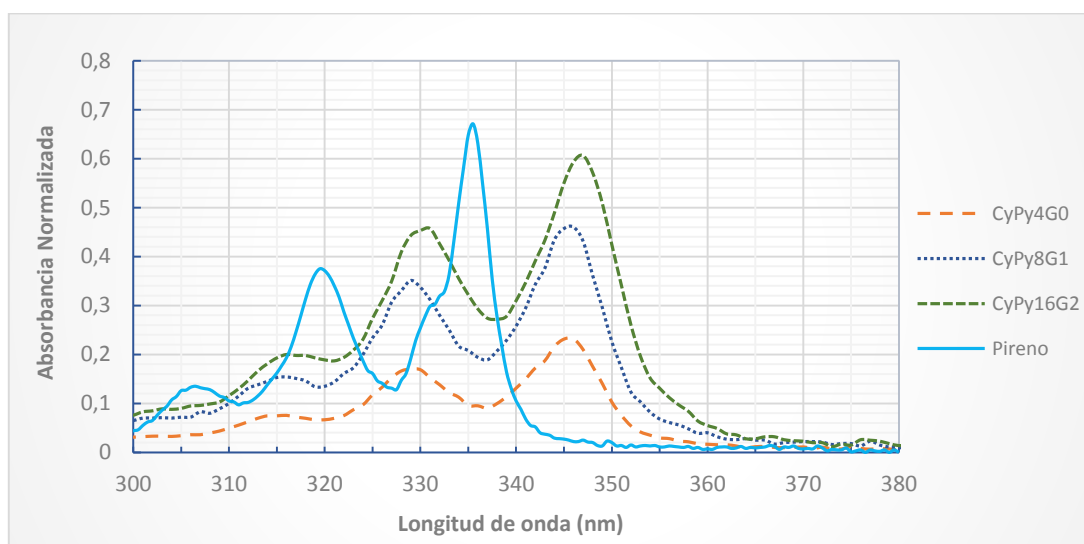


Figura 5.33. Superposición de los espectros de absorción de pireno y dendrímeros

6 CONCLUSIONES

- Se sintetizaron exitosamente los dendrones del tipo Frechét, con grupos pireno en la periferia, de generación “cero”, de primera generación $\text{Py}_2\text{G}_1\text{OH}$ y de segunda generación $\text{Py}_4\text{G}_2\text{OH}$, con sus respectivos derivados bromados. Los compuestos bromados se acoplaron posteriormente a un núcleo de cicleno. Con la metodología sintética empleada, se obtuvieron buenos rendimientos.
- Se caracterizaron todos los dendrones, mediante las técnicas de RMN de ^{13}C , RMN de ^1H y espectrometría de masas MALDI-TOF, las cuales permitieron confirmar sus estructuras, para poder usarlos en los siguiente etapa de reacción.
- Se sintetizó y caracterizó exitosamente el compuesto dendrimérico de generación “cero” CyPy_4G_0 con cuatro unidades pireno en la periferia y núcleo de cicleno, como un modelo de estudio, ya que permitió la comparación de propiedades ópticas y fotofísicas de éste con los otros dendrímeros sintetizados.
- Se sintetizaron por primera vez los dendrímeros de primera y segunda generación representados como CyPy_8G_1 y $\text{CyPy}_{16}\text{G}_2$, con ocho y dieciséis unidades de pireno en la periferia, respectivamente, y con un núcleo de cicleno. Estos fueron caracterizados a través de espectroscopía de RMN ^{13}C y ^1H , para elucidar sus estructuras, y mediante espectrometría de masas MALDI-TOF, para confirmar sus pesos moleculares.
- De acuerdo al estudio de las propiedades ópticas y fotofísicas a través de los espectros de absorción y de emisión, esta nueva serie de dendrímeros con grupos pireno presentan propiedades ópticas y fotofísicas que dependen del número de unidades pireno enlazadas en su periferia. La formación de excímeros presentada por estos compuestos es de naturaleza intramolecular.

7 PERSPECTIVAS

Todos los compuestos sintetizados en este trabajo se hicieron bajo la perspectiva de que cumplan con la propiedad de Transferencia de Energía de Resonancia (RET).

De acuerdo con las propiedades medidas de los compuestos sintetizados, es posible señalar que la nueva familia de dendrímeros, podría ser probada en aplicaciones que utilicen la transferencia de energía; sin embargo, para esto es necesario mencionar que los dendrímeros sintetizados, deberán coordinarse a un núcleo metálico, el cual actuará como aceptor de energía. Para determinar, que metal es el adecuado para coordinarse al núcleo de cicleno, se deberá realizar una titulación fluorométrica con varias sales de metales, con este análisis, se podría comprobar si los compuestos pueden transferir energía de resonancia fluorescente de la periferia hacia el núcleo, propiedad que también dependería del metal y anión usado, esto de acuerdo a la bibliografía en donde se reporta varios complejos formados por cicleno con metales, para ser usado como sensor. Un ejemplo de ello, son los complejos formados con cobre⁴⁵ y con plata⁴⁶.

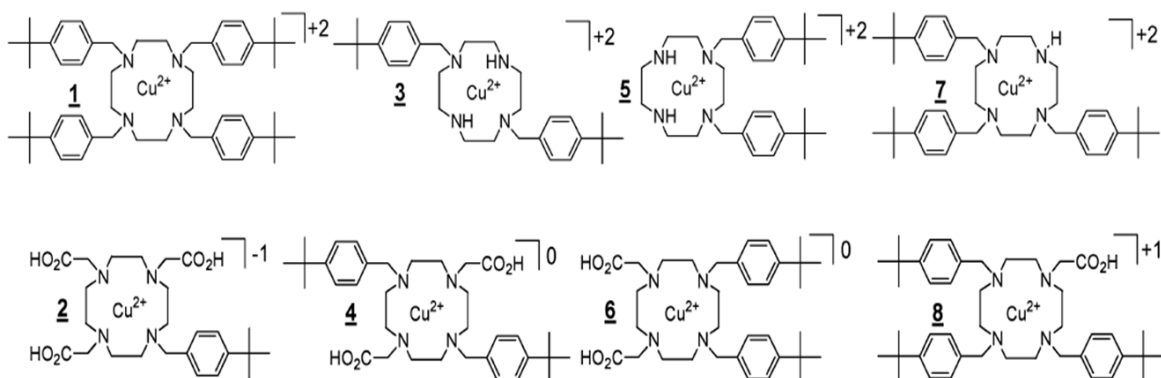


Figura 7.1. Complejos de cicleno y cobre reportados por Yoo, 2004⁴⁵.

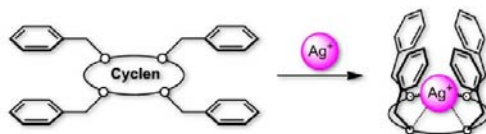


Figura 7.2. Complejo de cicleno y plata reportados por Habata, 2012⁴⁶.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym. J.* **1985**, *17*, 117–132.
- (2) Brunner, H.; Fürst, J.; Ziegler, J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *87*, 454.
- (3) Gregoradis, G.; Wills, E.; Swain, C. P.; Tavill, A. S. *Lancet* **1974**, *1*, 1313.
- (4) Inoue, K. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 453–571.
- (5) Didier, A.; Elodie, B.; Cátia, O. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1857–1959.
- (6) Ceroni, P.; Bergamini, G.; Marchioni, F.; Balzani, V. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 453–473.
- (7) Birks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*; Wiley-Interscience: London, 1970.
- (8) Zachariasse, K. A.; Kühnle, W. *Z. Phys. Chem. NF* **1976**, *101*, 267–276.
- (9) Zachariasse, K. A.; Busse, R.; Duvencek, G.; Kühnle, W. *J. Photochem.* **1985**, *28*, 237–253.
- (10) Illescas, J.; Caicedo, C.; Zaragoza-Galán, G.; Ramírez-Fuentes, Y. S.; Gelover-Santiago, A.; Rivera, E. *Synthet. Metal.* **2011**, *161*, 775–782.
- (11) Rivera, E.; Belletête, M.; Zhu, X. X.; Durocher, G.; Giasson, R. *Polymer* **2002**, *43*, 5059–5068.
- (12) Rivera, E.; Aguilar-Martínez, M.; Terán, G.; Flores, R.; Bautista-Martínez, J. A. *Polymer* **2005**, *46*, 4789–4798.
- (13) Zaragoza-Galán, G.; Fowler, M. A.; Duhamel, J.; Rein, R.; Rivera, E. *Langmuir* **2012**, *30*, 11195–11205.
- (14) Izalt, R. M.; Krystyna, P.; Bradshaw, J. S. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1721–2085.
- (15) Kimura, E. *Acc Chem Res* **2001**, *34*, 171.
- (16) Cruz-Morales, J. A.; Guadarrama, P. *Journal of Molecular Structure* **2005**, *779*, 1–10.
- (17) Weng, J.; Zhang, Q. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 5414–5428.
- (18) Shiraishi, Y.; Kohno, Y.; Hirai, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 847–851.

- (19) Fréchet, J. M. J.; Tomalia, D. A. *Dendrimers and other dendritic polymers*; John Wiley & Sons Ltd.: Michigan, 2001.
- (20) Baker, L. A.; Crooks, R. M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9034–9039.
- (21) Newkome, G. R.; Shreiner, C. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6338–6442.
- (22) Vögtle, F.; Richardt, G.; Werner, N. *Dendrimer Chemistry Concepts, Syntheses, Properties, Applications*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, 2009.
- (23) Newkome, G. R.; Zhong-qi, Y.; Baker, G. R.; Gupta, V. K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003–2004.
- (24) Sowinska, M.; Urbanczyk-Lipkowska, Z. *New J.Chem* **2014**, *38*, 2168.
- (25) Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7639–7647.
- (26) Graebe, C. *Liebigs Ann.* **1871**, *158*, 285.
- (27) Meyer, R. *Chem. Ber* **1912**, *45*, 1609.
- (28) Förster, T.; Kasper, K. *Z. Elektrochem.* **1955**, *59*, 976.
- (29) Duarte-Figueira, T. M.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260–7314.
- (30) Berlman, I. B. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*; Academic Press: New York, 1971.
- (31) Winnik, F. M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587–614.
- (32) Duhamel, J. *Langmuir* **2012**, *28*, 6527–6538.
- (33) Stetter, H.; Meyer, K.-H. *Chem. Ber* **1960**, *94*, 1410–1416.
- (34) Suchý, M.; Hudson, R. H. E. *Eur. J. Org. Chem* **2008**, *29*, 4847–4865.
- (35) Lakowicz, J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer: Singapore, 2006.
- (36) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim-Alemania, 2001.
- (37) Fery-Forgues, S.; Lavabre, D. *J. Chem. Ed* **1999**, *76*, 1260–1264.
- (38) Zaragoza Galán, G. “Desarrollo de nuevos sistemas dendríticos con grupos donador-aceptor,” 2012.
- (39) Saudan, C.; Balzani, V.; Ceroni, P.; Gorka, M.; Maestri, M.; Vicinella, V.; Vögtle, F. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3845–3852.

- (40) Koganty, R. R.; Manvedra B., S.; George A., D. *Tetrahedron Letters* **1973**, 4511–4514.
- (41) Yajima, T.; Munakata, K. *Chemistry Letters* **1977**, 891–892.
- (42) Moorthie, V. A.; McGarrigle, E. M.; Stenson, R.; Aggarwal, V. K. *ARKIVOC* **2007**, 139–151.
- (43) Jones, G.; Stanforth, S. In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons: England, 2000; Vol. 56.
- (44) Chaemin, L.; Dong Jae, B.; Deukjoon, K.; So , W. *Organic Letters* **2009**, *11*, 2583–2586.
- (45) Yoo, J.; Reichert, D. E.; Welch, M. J. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 6625.
- (46) Habata, Y.; Ikeda, M.; Yamada, S.; Takahashi, H.; Ueno, S.; Suzuki, T.; Kuwahara, S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4576.

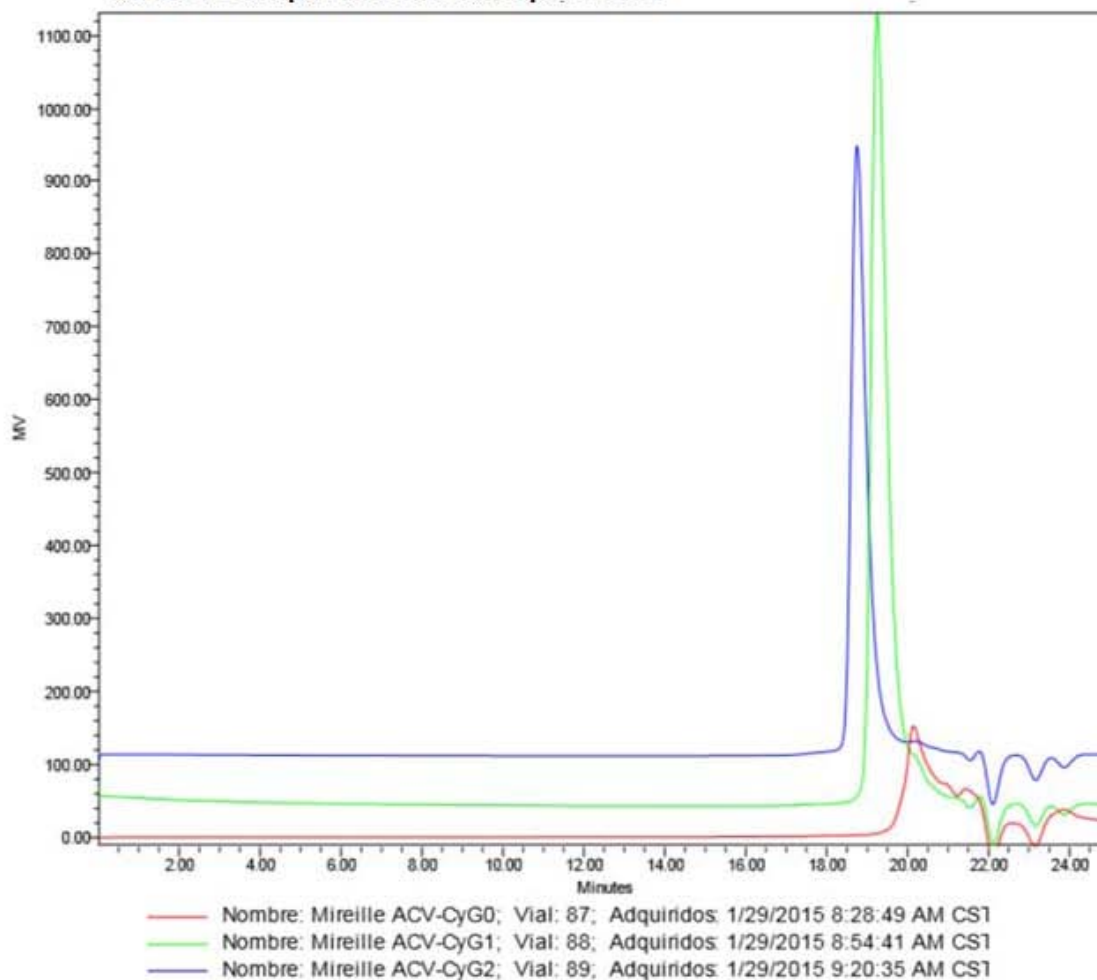
9 ANEXOS

9.1 Cromatograma



Reporte Elaborado por: Salvador Lopez (Salvador) Metodo Proceso: STD_PST_IR_102414 Proyecto: GPC_IIM-UNAM

Pureza de compuestos analizados por HPSEC



	Nombre muestra	Iny (uL)	T.R. (min)	%Area	MW relativo poliestireno
1	ACV-CyG0	50.00	20.146	100.00	648
2	ACV-CyG1	50.00	19.251	100.00	1979
3	ACV-CyG2	50.00	18.753	100.00	3490