

# **PREPARACIÓN DE UNA FULLEROPIRROLIDINA PARA LA FORMACIÓN DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES**

**Andrea Melissa Cabrera Espinoza**



**UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS  
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA**

**Santiago de Cali, Enero de 2015**

**PREPARACIÓN DE UNA FULLEROPIRROLIDINA PARA LA  
FORMACIÓN DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES**

**Andrea Melissa Cabrera Espinoza**

**Trabajo de grado como requisito parcial para optar por el título de  
Química**

**Director: Manuel N. Chaur Valencia, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS  
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA**

**Santiago de Cali, Enero de 2015**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS**  
**PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA**

**Andrea Melissa Cabrera Espinoza**

**PREPARACIÓN DE UNA FULLEROPIRROLIDINA PARA LA  
FORMACIÓN DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES**

**Palabras clave:** Cicloadición 1,3-dipolar, fulleropirrolidina, piridinhidrazona, complejos metálicos, química supramolecular

## Nota de aceptación

El trabajo de grado titulado “PREPARACIÓN DE UNA FULLEROPIRROLIDINA PARA LA FORMACIÓN DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES” cumple con los requisitos exigidos por el programa académico de Química para que la estudiante Andrea Melissa Cabrera Espinoza opte por el título de Química en la Universidad del Valle.

---

Manuel N. Chaur, Ph.D.

Director del trabajo

---

Jurado

*A John, Ofelia y Angie, por ser la razón de mí existir*

## AGRADECIMIENTOS

Eternamente agradecida con mis padres, quienes me enseñaron que la vida es muy corta para desaprovechar las oportunidades que nos brinda para hacer lo que queramos y a quienes además les debo todo lo soy. ¡Infinitas gracias por todo!

A Angie, por quien vivo honrada y orgullosa de decir que soy su hermana. ¡Gracias!

A Daniel, por ser ese alguien que le ha brindado a mi vida un derroche de alegrías, sonrisas y distracción, ¡Mucha distracción! ¡Muchas gracias!

A mis compañeros, amigos, familia y como más se le pueda llamar al grupo de increíbles seres que compartieron conmigo todos estos cinco años en esta maravillosa carrera; Deysi, Daniela, Lina, Andrey, Sergio, Álvaro, Juan, Mónica, Luis y Alejandro.

Al Profesor Manuel Chaur por darme la oportunidad de trabajar bajo su dirección, por todo el apoyo, la paciencia y la confianza que ha depositado en mí a favor de contribuir en mi formación científica y personal.

A Paola, Nathaly, Juan Camilo, Christian, Vivian, David, Alejandro, Andrés Camilo y Dianita, por la ayuda brindada, por su inigualable disposición en resolver las dudas generadas a lo largo de esta investigación y por hacer tan agradables las horas de trabajo en el laboratorio.

A Luis Hurtado, Carlos Rodríguez, Mario Velasco y José Alberto Nieto por su contribución en el desarrollo de este trabajo.

A los profesores del departamento de Química que contribuyeron en mi formación académica, a la vicerrectoría de investigaciones de la Universidad del Valle, al Centro en Excelencia de Nuevos Materiales (CENM), al Banco de la República y a Colciencias por el apoyo económico para el desarrollo de este proyecto de investigación.

## CONTENIDO

|                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| LISTA DE FIGURAS                                                                                                                                                     | I   |
| LISTA DE TABLAS                                                                                                                                                      | III |
| LISTA DE ESQUEMAS                                                                                                                                                    | IV  |
| ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS                                                                                                                                             | V   |
| RESUMEN                                                                                                                                                              | 1   |
| 1. INTRODUCCIÓN                                                                                                                                                      | 2   |
| 2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES                                                                                                                                      | 3   |
| 2.1. Estructura del C <sub>60</sub>                                                                                                                                  | 4   |
| 2.2. Propiedades fotofísicas del C <sub>60</sub> y sus derivados                                                                                                     | 4   |
| 2.3. Reactividad del C <sub>60</sub>                                                                                                                                 | 6   |
| 2.4. Cicloadición 1,3-dipolar                                                                                                                                        | 7   |
| 2.5. Método de Benesi-Hildebrand                                                                                                                                     | 11  |
| 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA                                                                                                                                        | 14  |
| 4. OBJETIVOS                                                                                                                                                         | 16  |
| 4.1. General                                                                                                                                                         | 16  |
| 4.2. Específicos                                                                                                                                                     | 16  |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN                                                                                                                                            | 17  |
| 5.1. Síntesis de la 6-hidroximetil-2-piridincarbozaldehído <b>1a</b>                                                                                                 | 17  |
| 5.2. Síntesis de la 6-hidroximetil-2-piridincarbaldehído-2'-piridinhidrazona <b>2</b>                                                                                | 19  |
| 5.3. Síntesis de la 6-carbaldehído-2-piridincarbaldehído-2'-piridinhidrazona <b>3</b>                                                                                | 20  |
| 5.4. Síntesis de la <i>N</i> -Etil-2-(6'-(2'-piridincarbaldehído-2''-piridinhidrazona)-3,4-fulleropirrolidina <b>4</b>                                               | 22  |
| 5.5. Características fotofísicas de la <i>N</i> -Etil-2-(6'-(2'-piridincarbaldehído-2''-piridinhidrazona)-3,4-fulleropirrolidina <b>4</b>                            | 26  |
| 5.6. Determinación de la estequiometría y la constante de asociación de los complejos <b>4-Zn<sup>2+</sup></b> , <b>4-Cd<sup>2+</sup></b> y <b>4-Fe<sup>2+</sup></b> | 27  |
| 5.7. Síntesis y características fotofísicas de los complejos <b>4-Zn<sup>2+</sup></b> , <b>4-Cd<sup>2+</sup></b> y <b>4-Fe<sup>2+</sup></b>                          | 33  |
| 6. PERSPECTIVAS                                                                                                                                                      | 36  |
| 7. CONCLUSIONES                                                                                                                                                      | 38  |
| 8. SECCIÓN EXPERIMENTAL                                                                                                                                              | 39  |
| 8.1. Síntesis                                                                                                                                                        | 39  |

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 8.2. Estudios fotofísicos        | 41 |
| 8.3. Método de Benesi-Hildebrand | 41 |
| 9. REFERENCIAS                   | 42 |
| 10. ANEXOS                       | 48 |

## LISTA DE FIGURAS

|                   |                                                                                                                                       |    |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b>  | Estructuras supramoleculares con derivados de fullereno                                                                               | 3  |
| <b>Figura 2.</b>  | Estado fundamental y excitado de los fullerenos                                                                                       | 5  |
| <b>Figura 3.</b>  | Espectro de absorción del estado fundamental, del estado excitado singlete y del estado excitado triplete en tolueno desoxigenado     | 5  |
| <b>Figura 4.</b>  | Estructura de resonancia y geometría de los orbitales de enlace de los dipolos                                                        | 8  |
| <b>Figura 5.</b>  | Mecanismo concertado y radicalario para las cicloadiciones 1,3-dipolar                                                                | 8  |
| <b>Figura 6.</b>  | Clasificación de Sustmann para las reacciones 1,3-dipolar en base a las interacciones HOMO-LUMO entre el 1,3-dipolo y el dipolarófilo | 9  |
| <b>Figura 7.</b>  | Estereoselectividad para iluros de azometino                                                                                          | 10 |
| <b>Figura 8.</b>  | Mezcla diastereoisomérica en la cicloadición 1,3-dipolar del C <sub>60</sub> con iluros de azometino                                  | 11 |
| <b>Figura 9.</b>  | Estructura y diversidad funcional en hidrazonas                                                                                       | 14 |
| <b>Figura 10.</b> | Espectro RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) de <b>1a</b> en DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>                                                    | 18 |
| <b>Figura 11.</b> | Espectro RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) de <b>2</b> en DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>                                                     | 20 |
| <b>Figura 12.</b> | Espectro RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) de <b>3</b> en DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>                                                     | 21 |
| <b>Figura 13.</b> | Espectro RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) de <b>4</b> en CS <sub>2</sub> :CHCl <sub>3</sub> - <i>d</i> 10:1                              | 24 |
| <b>Figura 14.</b> | Espectro FT-IR de <b>4</b> , <b>3</b> y C <sub>60</sub> en pastilla de KBr                                                            | 25 |
| <b>Figura 15.</b> | Enantiómeros del monoadducto en la reacción de cicloadición 1,3-dipolar                                                               | 26 |
| <b>Figura 16.</b> | Impedimento estérico en los enantiómeros de la cicloadición 1,3-dipolar                                                               | 26 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 17.</b> Espectro UV-Vis de <b>4</b> , C <sub>60</sub> y la hidrazona <b>H</b> en tolueno ( $2 \times 10^{-5}$ M)                                                                                                                                                                | 28 |
| <b>Figura 18.</b> Titulación de <b>4</b> ( $1.2 \times 10^{-5}$ M) con M <sup>2+</sup> en Tolueno:MeOH 10%. (a) Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, (b) Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O y (c) Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 29 |
| <b>Figura 19.</b> Isoterma de la fulleropirrolidina <b>4</b> en presencia de M <sup>2+</sup> a 390 nm                                                                                                                                                                                     | 30 |
| <b>Figura 20.</b> Graficas de la linealización de Benesi-Hildebrand para las titulaciones de <b>4</b> con M <sup>2+</sup>                                                                                                                                                                 | 33 |
| <b>Figura 21.</b> Espectro UV-Vis de <b>4</b> y los complejos <b>4</b> -M <sup>2+</sup> en tolueno ( $\sim 1.1 \times 10^{-5}$ M)                                                                                                                                                         | 35 |
| <b>Figura 22.</b> Espectro de absorción y emisión de <b>4</b> y los complejos <b>4</b> -M <sup>2+</sup> en tolueno ( $\sim 1.1 \times 10^{-5}$ M)                                                                                                                                         | 36 |

## LISTA DE TABLAS

|                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla 1.</b> Resultados obtenidos por medio de la regresión lineal de las gráficas de $1/\Delta A$ contra $1/C_{M2+}$ | 33 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

## LISTA DE ESQUEMAS

|                    |                                                                                                               |    |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Esquema 1.</b>  | Reacción de Prato                                                                                             | 7  |
| <b>Esquema 2.</b>  | Análisis retrosintético para la síntesis de <b>4</b>                                                          | 15 |
| <b>Esquema 3.</b>  | Síntesis de 6-hidroximetil-2-piridincarbozaldehído <b>1a</b>                                                  | 17 |
| <b>Esquema 4.</b>  | Síntesis de 6-hidroximetil-2-piridincarbaldehído-2'-piridinhidrazona <b>2</b>                                 | 19 |
| <b>Esquema 5.</b>  | Síntesis de 6-carbaldehído-2-piridincarbaldehído-2'-piridinhidrazona <b>3</b>                                 | 20 |
| <b>Esquema 6.</b>  | Síntesis de la fulleropirrolidina <b>4</b>                                                                    | 22 |
| <b>Esquema 7.</b>  | Mecanismo para la formación de la fulleropirrolidina <b>4</b>                                                 | 22 |
| <b>Esquema 8.</b>  | Relación estequiométrica entre <b>4</b> (L) y los iones metálicos $M^{2+}$                                    | 30 |
| <b>Esquema 9.</b>  | Síntesis de los complejos <b>4</b> - $M^{2+}$                                                                 | 34 |
| <b>Esquema 10.</b> | Síntesis del dímero supramolecular de la fulleropirrolidina <b>4</b>                                          | 37 |
| <b>Esquema 11.</b> | Formación del sistema supramolecular entre <b>4</b> y el polímero <b>5</b> e imagen del dopaje en el polímero | 38 |
| <b>Esquema 12.</b> | Formación del sistema supramolecular entre <b>4</b> y la <i>bis</i> -hidrazona <b>6</b>                       | 38 |

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

| Abreviatura y/o acrónimo     | Significado                                                                                        |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $A$                          | Absorbancia                                                                                        |
| AcOEt                        | Acetato de etilo                                                                                   |
| AcOH                         | Ácido acético                                                                                      |
| Å                            | Ångström                                                                                           |
| CHCl <sub>3</sub> - <i>d</i> | Cloroformo deuterado                                                                               |
| $\varepsilon_n$              | Coeficiente de absortividad molar de $n$                                                           |
| $R$                          | Coeficiente de correlación lineal                                                                  |
| $C_n$                        | Concentración analítica de la especie $n$                                                          |
| $[n]$                        | Concentración molar de $n$ relativa a su estado estándar                                           |
| $J$                          | Constante de acoplamiento                                                                          |
| $K$                          | Constante de equilibrio                                                                            |
| DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>  | Dimetilsulfóxido deuterado                                                                         |
| MnO <sub>2</sub>             | Dióxido de manganeso                                                                               |
| CS <sub>2</sub>              | Disulfuro de carbono                                                                               |
| <i>Ec.</i>                   | Ecuación                                                                                           |
| Eq.                          | Equivalente                                                                                        |
| COSY                         | Espectroscopía de correlación (Correlated Spectroscopy)                                            |
| FT-IR                        | Espectroscopía de infrarroja con transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) |
| $S_i$                        | Estado excitado singlete                                                                           |
| $T_i$                        | Estado excitado triplete                                                                           |

|                         |                                                                                                    |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| S <sub>0</sub>          | Estado fundamental                                                                                 |
| EtOH                    | Etanol                                                                                             |
| °C                      | Grado Celsius                                                                                      |
| h                       | Hora                                                                                               |
| $a$                     | Intercepto de la recta $y = mx + a$                                                                |
| $b$                     | Longitud del camino óptico en la celda del espectrofotómetro                                       |
| MeOH                    | Metanol                                                                                            |
| μL                      | Microlitro                                                                                         |
| mL                      | Mililitro                                                                                          |
| min                     | Minuto                                                                                             |
| nm                      | Nanómetro                                                                                          |
| OMF                     | Orbital molecular de frontera                                                                      |
| HOMO                    | Orbital molecular más alto ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital)                            |
| LUMO                    | Orbital molecular más bajo desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)                        |
| $m$                     | Pendiente de la recta $y = mx + a$                                                                 |
| RMN                     | Resonancia magnética nuclear                                                                       |
| s, d, t, m, ddd, dt, dq | Señales de singulete, doblete, triplete, multiplete, doble doblete, doble triplete, doble cuartete |
| SIMERQO                 | Síntesis y mecanismo de reacción en química orgánica                                               |
| T                       | Temperatura                                                                                        |
| t.a.                    | Temperatura ambiente                                                                               |
| UV-Vis                  | Ultravioleta-Visible                                                                               |
| u.a.                    | Unidades arbitrarias                                                                               |

## RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis en cuatro etapas del derivado fullerénico *N*-Etil-2-(6'-(2'-piridincarbaldéhidó-2''-piridinhidrazona)-3,4-fulleropirrolidina con rendimiento del 32%, el cual es capaz de formar arquitecturas supramoleculares de coordinación a través de su sistema quelante piridin-hidrazónico. Para los compuestos sintetizados, se realizaron estudios fotofísicos y se caracterizaron por FT-IR, RMN-<sup>1</sup>H, COSY y análisis elemental.

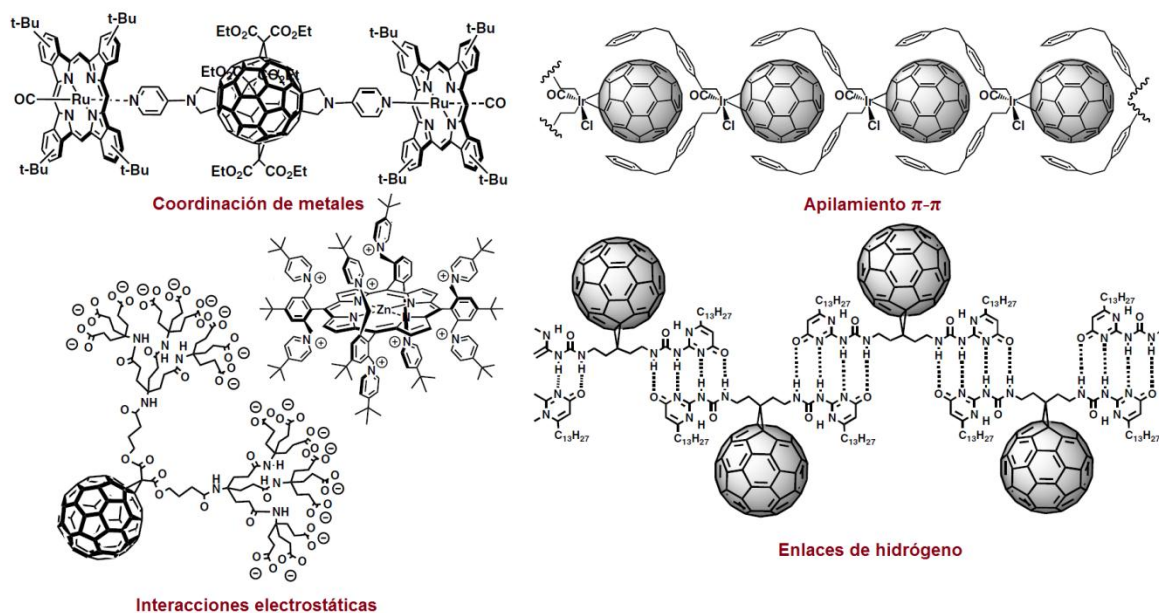
## 1. INTRODUCCIÓN

El  $C_{60}$  fue descubierto en 1985 por los premios Nobel R. R. Curl, H. W. Kroto y R. E. Smalley<sup>1</sup> y preparado en cantidades multigramo, por primera vez, en 1990.<sup>2</sup> La disponibilidad del  $C_{60}$  a gran escala, ha permitido tanto el desarrollo de su reactividad química como el estudio de sus excepcionales propiedades electroquímicas y fotofísicas, que han despertado gran interés en varias áreas de la química, entre ellas, la química supramolecular, definida por el Nobel Jean-Marie Lehn como “la química de los enlaces intermoleculares no-covalentes, que estudia las estructuras y funciones de entidades formadas por dos o más especies químicas”.<sup>3</sup> Aunque la química de los fullerenos y la química supramolecular han sido estudiadas a fondo en la últimas décadas y se han hecho avances muy significativos de forma independiente, el cruce de estas dos áreas dio origen a un nuevo campo interdisciplinario en donde la imaginación de los químicos ha permitido el diseño y la construcción de múltiples arquitecturas supramoleculares basados en fullerenos y cuyas propiedades físicas y químicas conservan las de sus precursores.<sup>4</sup>

En este sentido, el gran número de publicaciones dedicadas a fullerenos en la química supramolecular señalan el interés en este campo de la química derivada de ambas áreas que abarca una amplia gama de aplicaciones, que van desde la química biomédica, hasta la ciencia de los materiales.<sup>4</sup>

## 2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

A lo largo de los últimos años, las propiedades físicas y químicas del fullereno han sido objeto de interés para la formación de nanoarquitecturas supramoleculares. Con base a este propósito, los diferentes tipos de fuerzas débiles, tales como, enlaces de hidrógeno,<sup>5</sup> apilamientos  $\pi$ - $\pi$ ,<sup>6</sup> coordinación de cationes metálicos,<sup>7</sup> interacciones electrostáticas<sup>8</sup> y fuerzas solvofóbicas<sup>9</sup> han sido utilizadas para la síntesis de una amplia gama de estructuras unidas por enlaces intermoleculares no-covalentes (Figura 1).



**Figura 1.** Estructuras supramoleculares con derivados de fullereno

La versatilidad de estructuras supramoleculares que se pueden diseñar para múltiples aplicaciones en las que el fullereno juega un papel fundamental, son la razón por la cual el estudio de sus propiedades y la síntesis de sus derivados es de gran importancia para la ciencia moderna y para el propósito de este trabajo.

A continuación, se detallaran las propiedades físicas y químicas del  $C_{60}$  que fueron utilizadas para el desarrollo de este trabajo y un método empleado para el cálculo de la constante de asociación en sistemas supramoleculares.

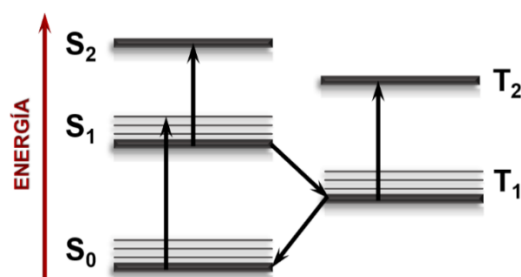
## 2.1. Estructura del C<sub>60</sub>

Según el teorema de Euler, el C<sub>60</sub> está constituido por 12 anillos pentagonales rodeados por 20 hexagonales. En ellos, cada átomo de carbono tiene hibridación  $sp^2$  y debido a su geometría icosaédrica ( $I_h$ ), todos los átomos son equivalentes.<sup>10</sup> En el C<sub>60</sub>, todos los dobles enlaces se encuentran conjugados y aunque inicialmente se consideró como una molécula "superaromática", más tarde se encontró que se comporta como un "superpolieno", con todos los dobles enlaces localizados en los anillos de seis eslabones.<sup>11</sup> La determinación estructural mediante difracción de rayos X del C<sub>60</sub> y de algunos derivados, reveló la existencia de dos tipos de enlaces: los enlaces [6,6] (1.38 Å) y los enlaces [5,6] (1.45 Å). Esto hace que la estructura pueda describirse como una esfera construida a partir de subunidades de [5]radialeno y 1,3,5-ciclohexatrieno fusionadas.<sup>10</sup> La demanda geométrica del esqueleto esférico es tal, que todos los dobles enlaces en el C<sub>60</sub> se desvían de la planaridad. Esta piramidalización de los átomos de carbono  $sp^2$  confiere al C<sub>60</sub>, un exceso de tensión que es la responsable de su elevada reactividad.<sup>12</sup>

## 2.2. Propiedades fotofísicas del C<sub>60</sub> y sus derivados

Los fullerenos y sus derivados presentan importantes propiedades fotofísicas, el C<sub>60</sub> se caracteriza por fuertes bandas de absorción en la región UV y débiles, pero importantes, en la región visible. Los derivados del fullereno conservan las mismas características básicas del C<sub>60</sub>, sin embargo, su absorción se extiende hasta la región del IR cercano. Esto implica que el C<sub>60</sub> y sus derivados son fácilmente excitados por luz de baja energía, lo que combinado con las altas afinidades electrónicas de los fullerenos, hace que estos materiales sean atractivos para los procesos de transferencia de electrones fotoinducida y también para aplicaciones en medicina.<sup>13</sup>

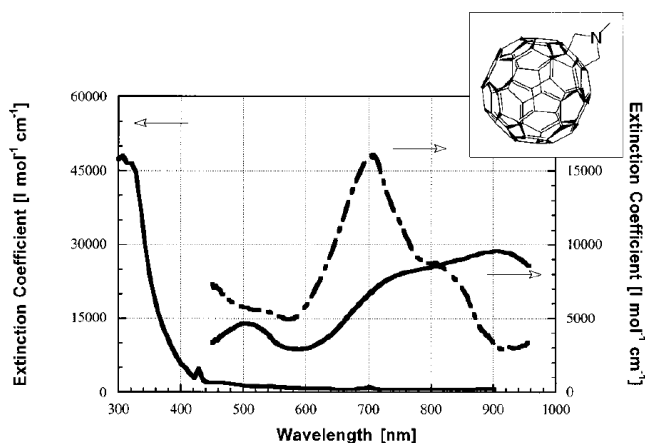
La excitación del estado fundamental del fullereno ( $S_0$ ) con luz ultravioleta o visible conduce al estado excitado singlete  $S_1$  (Figura 2).



**Figura 2.** Estado fundamental y excitado de los fullerenos

El tiempo de vida media de este estado transitorio es relativamente corto (intervalo menor de nanosegundos), debido a que tanto el  $C_{60}$  como la mayoría de sus derivados se convierten rápidamente al estado excitado triplete ( $T_1$ ) cuyo tiempo de vida es más largo (intervalo entre diez a cientos de microsegundos) debido a la alta velocidad del cruce intersistémico desde el estado singlete ( $5.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ).<sup>13</sup> Como resultado, el estado excitado singlete de los fullerenos está parcialmente desactivado a través de un proceso que conduce a la emisión de fluorescencia a longitudes de onda superior a 700 nm.

Las características espectrales de estos estados excitados se establecieron inicialmente con la *N*-metilfulleropirrolidina como modelo para el estudio de las propiedades fotofísicas y electroquímicas de los derivados del fullereno. Con el espectro de absorción (Figura 3) se muestra que tanto el estado excitado singlete como el triplete dan lugar a absorciones transitorias en el IR cercano, con máximos de absorción alrededor de 900 nm correspondiente a la transición  $S_1 \rightarrow S_2$ , y un máximo en 717 nm correspondiente a la transición  $T_1 \rightarrow T_2$ .<sup>13</sup>



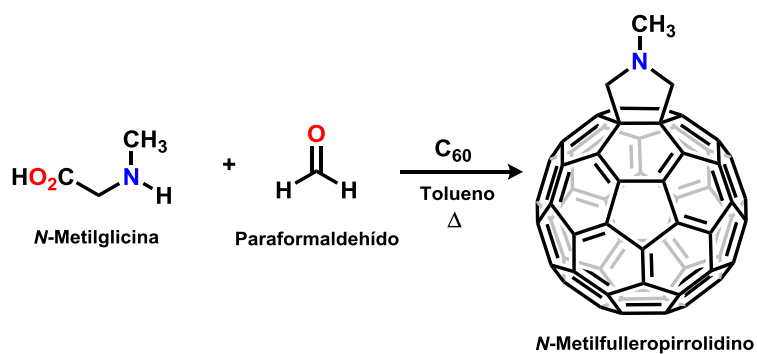
**Figura 3.** Espectro de absorción del estado fundamental (línea continua), del estado excitado singlete (línea continua) y del estado excitado triplete (línea discontinua) en tolueno desoxigenado

Todos los estudios hechos para derivados de  $C_{60}$  han demostrado que éstos presentan propiedades físicas y químicas que resultan especialmente interesantes para la preparación de dispositivos electrónicos, y en particular para su aplicación en sistemas fotosintéticos artificiales y dispositivos optoelectrónicos.<sup>14</sup>

### 2.3. Reactividad del $C_{60}$

Teniendo en cuenta que el  $C_{60}$  presenta una baja solubilidad en la mayoría de los solventes orgánicos,<sup>15</sup> su manipulación en términos de reactividad química ha sido relativamente difícil. Sin embargo, la funcionalización ha permitido preparar derivados solubles que mantienen las propiedades electrónicas y fotofísicas de los fullerenos.<sup>16</sup> La química del fullereno es característica de alquenos deficientes en electrones y, como consecuencia, reacciona con nucleófilos y sus enlaces [6,6] son buenos dienófilos. De las reacciones químicas que pueden desarrollarse en el fullereno, se destacan las reacciones de adición ya que están especialmente favorecidas debido a que la transformación de los átomos de carbono  $sp^2$  a  $sp^3$  supone una reducción de la tensión existente en la estructura.<sup>17</sup> Dentro de este tipo de reacciones, las más importantes son las reacciones de cicloadición [1+2],<sup>18</sup> [2+2],<sup>19</sup> [3+2],<sup>20</sup> [4+2]<sup>21</sup> y [8+2].<sup>22</sup>

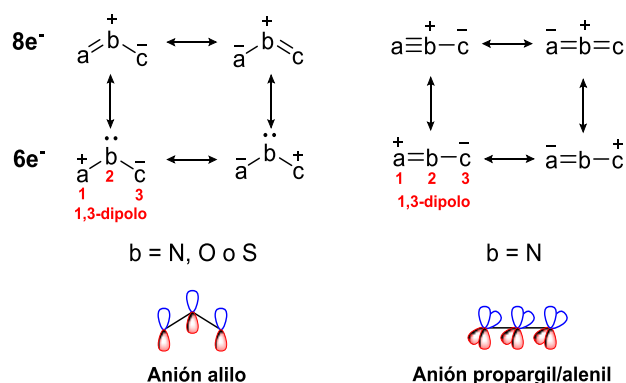
En contexto a este trabajo, se centrará la atención en la cicloadición [3+2] entre un 1,3-dipolo particular; los iluros de azometino y el  $C_{60}$  para la formación de [60]fulleropirrolidinas. Esta funcionalización se desarrolló por primera vez por Prato y colaboradores en 1993<sup>20</sup> y a partir de la fecha varias estrategias sintéticas como la fotorreacción con trietilamina,<sup>23</sup> la reacción con iminas<sup>24</sup> y la apertura térmica de aziridinas<sup>25</sup> han permitido también la obtención de esta clase de derivados fullerénicos. A la fecha, el proceso más utilizado para la síntesis de fulleropirrolidinas ha sido el descrito por Prato, en este proceso, la síntesis del iluro de azometino se llevó a cabo mediante la reacción de *N*-metilglicina con paraformaldehído a reflujo de tolueno y la posterior cicloadición al  $C_{60}$  generó el fulleroderivado *N*-metilpirrolidino con un 41% de rendimiento (Esquema 1).<sup>20</sup>



**Esquema 1.** Reacción de Prato

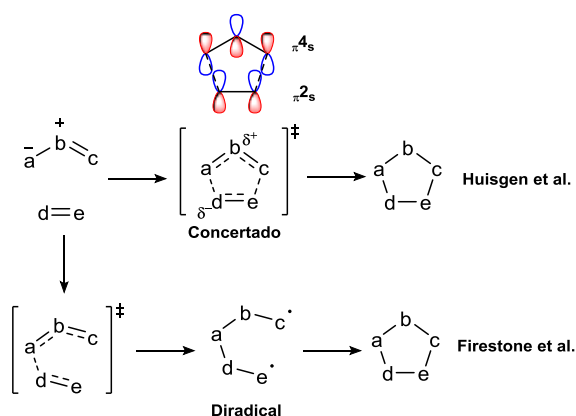
## 2.4. Cicloadición 1,3-dipolar

Las reacciones 1,3-dipolar son cicloadiciones [3+2] en las que cuatro electrones  $\pi$  son aportados por un dipolo con tres átomos en los que existe una separación de cargas, y dos electrones  $\pi$  provienen del enlace entre dos átomos del dipolarófilo [ $\pi 4s + \pi 2s$ ], el cual puede ser un alqueno, alquino, carbonilo o un nitrilo.<sup>26</sup> En este contexto, los sistemas 1,3-dipolo se clasifican en dos tipos: el tipo anión alilo y el tipo propargil/alenil. El tipo de anión alilo se caracteriza por tener cuatro electrones  $\pi$  en tres orbitales  $p_z$  perpendiculares al plano del dipolo en una geometría angular y su estructuras de resonancia se pueden representar por dos estructuras en las que los tres átomos tienen un octeto de electrones y dos estructuras en las que los átomos terminales tienen un sexteto de electrones (Figura 4). En esta clase de aniones, el átomo central puede ser un átomo de N, P, O o S y entre los dipolos más representativos se tienen las azometinimas, azometiniluros y los iluros de carbonilo. El tipo anión propargil/alenil tiene un orbital  $p_x$  adicional situado en el plano ortogonal al orbital molecular (OM) del tipo anión alenil, dicho orbital le confiere cierta linealidad al dipolo y no participa en las estructuras de resonancia y en las reacción del dipolo. Las estructuras de resonancia del dipolo tipo anión propargil/alenil también se representan bajo los mismos conceptos del tipo anión alilo y a diferencia de este último, el átomo central se limita a los elementos del grupo V, ya que sólo los átomos de este grupo pueden soportar una carga positiva en el estado cuaternario de valencia y entre los ejemplos más representativos de esta clase de dipolos se tienen los óxidos de nitrilo, nitrilimas, azidas y los diazocompuestos.<sup>27</sup>



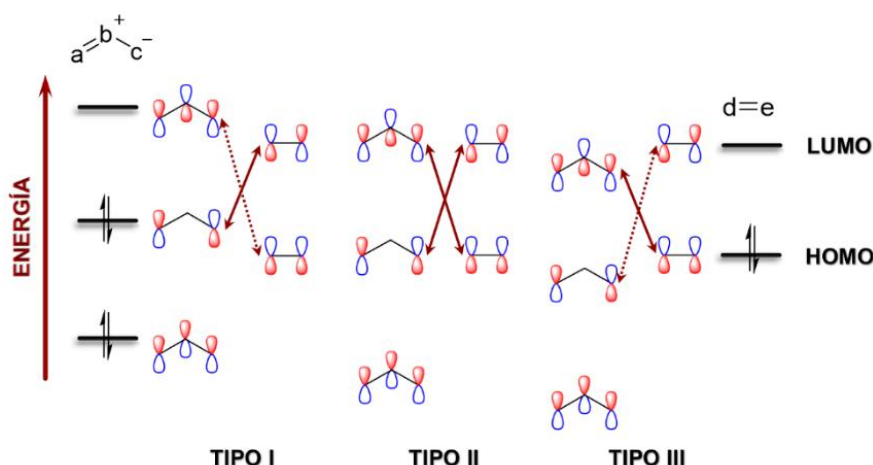
**Figura 4.** Estructura de resonancia y geometría de los orbitales de enlace de los dipolos (Se omiten las estructuras de resonancia hipervalentes de anión propargil/alenil)

El mecanismo de la cicloadición 1,3-dipolar fue objeto de muchos debates durante la década de 1960. Sobre la base de una serie extraordinaria de investigaciones que condujeron a una colección monumental de datos, Huisgen y colaboradores desarrollaron una justificación detallada de un mecanismo concertado para la reacción 1,3-dipolar, la cual es térmicamente permitida con la descripción  $[\pi 4s + \pi 2s]$  según las reglas de Woodward-Hoffman.<sup>28</sup> Mientras que Firestone y colaboradores consideraban que la reacción de cicloadición 1,3-dipolar procedía a través de un intermediario diradical (Figura 5).<sup>26</sup> Ambas partes en el debate basaron sus argumentos en una serie de factores experimentales sobre la estereoespecificidad de la reacción, que finalmente se resolvió a favor del mecanismo concertado mediado por un estado de transición en el que los tres orbitales  $p_z$  del dipolo interactúan con los orbitales  $p_z$  del dipolarófilo de tal forma que se combinan suprafacialmente.<sup>29</sup>



**Figura 5.** Mecanismo concertado y radicalario para las cicloadiciones 1,3-dipolar

Por lo tanto, si la cicloadición 1,3- dipolar es una reacción concertada, el estado de transición de la reacción estará dominado por los orbitales moleculares de frontera (OMF) del dipolo y el dipolarófilo. En función de esta consecuencia, Sustmann clasificó las cicloadiciones 1,3-dipolar en tres tipos, en el Tipo I, El LUMO del dipolarófilo interactúa con el HOMO del dipolo. En el Tipo II las energías de los OMF del dipolo y dipolarófilo son muy similares y una combinación de ambos modos de interacción son importantes por igual y finalmente, en el Tipo III, la interacción del HOMO del dipolarófilo con el LUMO del dipolo es más fuerte que la interacción  $\text{HOMO}_{\text{dipolo}}\text{-LUMO}_{\text{dipolarófilo}}$ , tal como se indica en la Figura 6.<sup>30</sup>



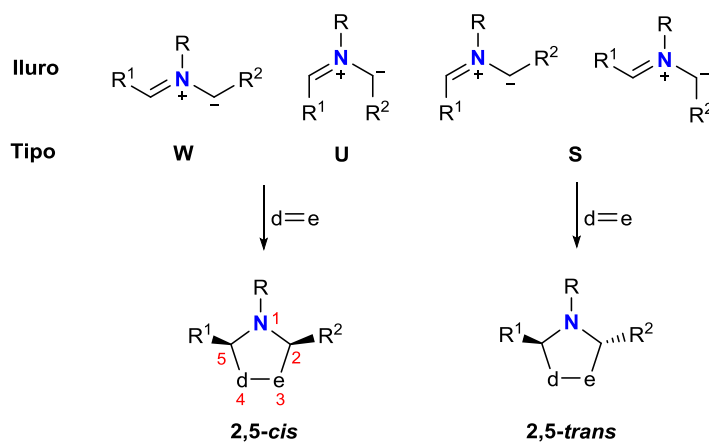
**Figura 6.** Clasificación de Sustmann para las reacciones 1,3-dipolar en base a las interacciones HOMO-LUMO entre el 1,3-dipolo y el dipolarófilo: —, interacción fuerte; ---, interacción débil.

De acuerdo con cálculos teóricos y datos experimentales, las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar de Tipo I son típicas para azometiniluros o azometiniminas con dipolarófilos deficientes de electrones, mientras que las reacciones de nitronas y óxidos de nitrilo se clasifican normalmente como Tipo II y las cicloadiciones Tipo III son típicas para dipolarófilos ricos de electrones.<sup>31</sup> Sin embargo, la presencia de sustituyentes donores o electroaceptores puede conducir a una aceleración o desaceleración de la velocidad de reacción en función del aumento o disminución de la brecha de energía de los OMF. En este sentido, si se introducen donores de electrones, la energía de los niveles HOMO y LUMO se eleva y si se introducen sustituyentes aceptores, la energía de ambos orbitales disminuye, mientras que los grupos de conjugación elevan la energía del HOMO pero

disminuye la energía del LUMO en el dipolo o en el dipolarófilo, lo que produce una alteración drástica en la regioselectividad de la reacción.<sup>31</sup>

En el contexto de este trabajo se utilizará un azometiniluro para la cicloadición a un doble enlace del C<sub>60</sub> y es por esta razón, que en el marco de esta sección se desarrollará un breve análisis de la estereoselectividad en esta clase de 1,3-dipolo.

Además de los problemas de regioselectividad, la reacción de cicloadición 1,3-dipolar puede conducir a mezclas de estereoisómeros. Si se consideran las cuatro posible geometrías del azometiniluro para una reacción suprafacial (iluro en forma de W, U y dos forma de S), los productos de la ciclación corresponderían al isómero 2,5-*cis*, si la cicloadición emplea el iluro en forma de W y U y al isómero 2,5-*trans*, si se emplean los iluros en forma de S, tal como se muestra en la Figura 7.<sup>32</sup>

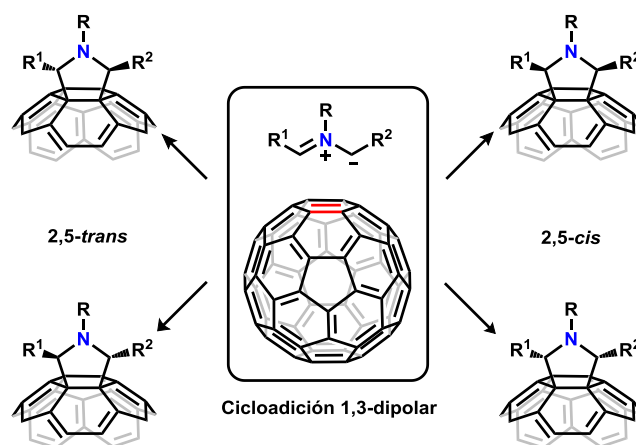


**Figura 7.** Estereoselectividad para iluros de azometino

Sobre la estereoselectividad de las cicloadiciones con iluros de azometino, en la literatura se reporta la preferencia por cicloadiciones a través del iluro en forma de S, pero también se reporta cierta influencia de los efectos estéricos y conformacionales que podrían favorecer el isómero 2,5-*cis*.<sup>32</sup>

En el marco de la cicloadición térmica 1,3-dipolar de un iluro de azometino quiral y el C<sub>60</sub> como dipolarófilo, se produce una mezcla de fulleropirrolidinas diastereoisoméricas, que se pueden separar por técnicas cromatográficas y cuya caracterización se puede lograr con espectros de dicroísmo circular y la regla de sectores para derivados de C<sub>60</sub>.<sup>33</sup> Para tener esta mezcla diastereoisomérica (Figura 8) se necesita un aldehído quiral y/o un centro

quiral adicional en el  $\alpha$ -aminoácido, ya que su quiralidad inicial se pierde durante la adición a consecuencia de la planaridad de los iluros intermediarios.<sup>34</sup>

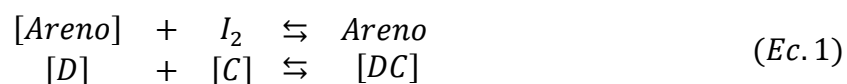


**Figura 8.** Mezcla diastereoisomérica en la cicloadición 1,3-dipolar del  $C_{60}$  con iluros de azometino

Esta estrategia, basada en reacciones con materiales de partida quirales ha sido la más empleada para obtener derivados fullerénicos quirales, aunque la selectividad por uno de los cuatro diastereoisómeros este influenciada por factores estéricos y conformacionales.<sup>34</sup>

## 2.5. Método de Benesi-Hildebrand

El método propuesto por Benesi H. y Hildebrand J. en 1949 para la determinación de constantes de asociación de complejos, es uno de los métodos más utilizados para este propósito.<sup>35</sup> El estudio empleado fue hecho para el complejo de transferencia de carga formado entre yodo, que actuaría como aceptor de electrones, e hidrocarburos aromaticos, que serían los donores de electrones. En sus experimentos, mezclas de donador y aceptor mostraron una nueva banda de absorción con un máximo a  $\sim 500$  nm, en donde la absorción del yodo y el hidrocarburo aromático son despreciables. Dicha banda fue atribuida a la formación en equilibrio de un complejo 1:1 entre el hidrocarburo aromático y el yodo:



Si  $C_D$  y  $C_C$  son las concentraciones analíticas en el sistema para ambos constituyentes, el balance de masas para  $D$  y  $C$ , serían:

$$C_D = [D] + [DC] \quad (\text{Ec. 2})$$

$$C_C = [C] + [DC] \quad (\text{Ec. 3})$$

La expresión para la constante de equilibrio  $K$ , remplazando  $[C]$  y  $[D]$  de las Ec. 2 y Ec. 3, sería:

$$K = \frac{[DC]}{(C_D - [DC])(C_C - [DC])} \quad (\text{Ec. 4})$$

En presencia de un gran exceso de  $D$  ( $C_D \gg C_C$ ), se deduce que  $C_D \gg [DC]$  y una aproximación de la Ec. 4 sería:

$$K \approx \frac{[DC]}{C_D(C_C - [DC])} \quad (\text{Ec. 5})$$

Reacomodando los términos, se tiene que:

$$\frac{C_C}{[DC]} = \frac{1}{KC_D} + 1 \quad (\text{Ec. 6})$$

Ahora, asumiendo que la banda de absorción en  $\sim 500$  nm se debe sólo a la presencia de complejo, la absorbancia  $A$  en esa longitud de onda sería:

$$A = b\epsilon_{DA}[DA] \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde  $b$  es la longitud de la celda usada en el análisis para las mediciones de  $A$ . Despejando  $[DA]$  en la Ec. 7 y sustituyendo en la Ec. 6:

$$\frac{C_C b \epsilon_{DA}}{A} = \frac{1}{KC_D} + 1 \quad (\text{Ec. 8})$$

Reacomodando los términos,

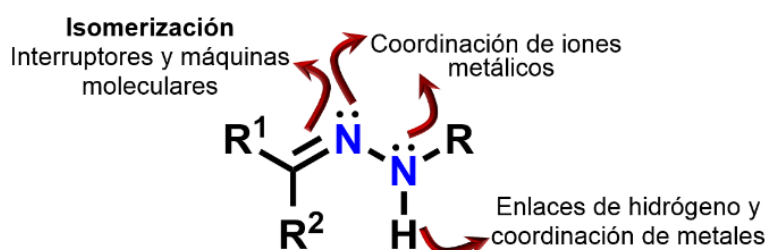
$$\frac{C_C b}{A} = \left( \frac{1}{K\epsilon_{DA}} \right) \frac{1}{C_D} + \frac{1}{\epsilon_{DA}} \quad (\text{Ec. 9})$$

Esta última ecuación tiene la forma  $y = mx + a$ , lo que hace posible calcular  $K$  y  $\epsilon_{DA}$  por medio de la pendiente y el intercepto de una gráfica de  $C_C b/A$  contra  $1/C_D$ . Por lo general, esta ecuación se le conoce como la ecuación de Benesi-Hildebrand y es ampliamente

utilizada para el cálculo de las constantes de asociación en complejos metálicos y en sistemas supramoleculares.<sup>36</sup>

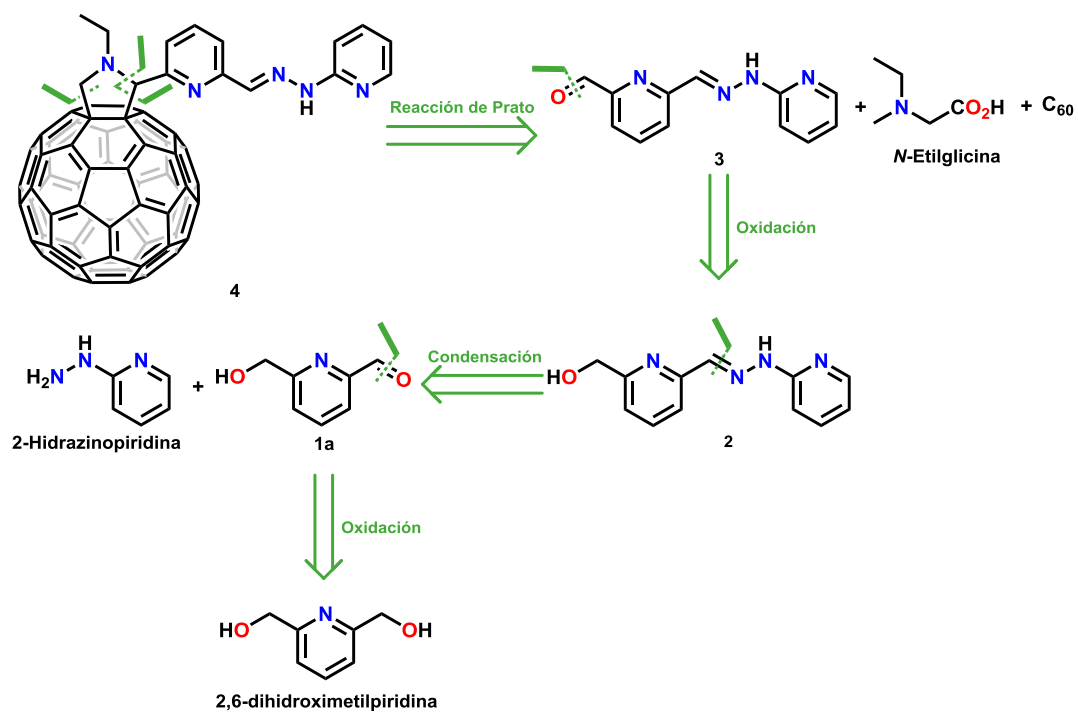
### 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Desde hace algún tiempo, el grupo de investigación SIMERQO ha centrado su interés en la síntesis de nuevos nanomateriales de carbono y compuestos hidrazónicos con potenciales aplicaciones en la formación de interruptores moleculares, polímeros autorreparables, materiales fotovoltaicos y bibliotecas de dinámica combinatoria. La gran atención que han tenido las hidrazonas en el grupo para la formación de sistemas supramoleculares, se debe a su diversidad funcional, la cual ha permitido la coordinación de metales de transición mediante los pares de electrones libres del nitrógeno, la isomería configuracional derivada de la naturaleza intrínseca del doble enlace  $C=N^{37}$  y la variación de la propiedades optoelectrónicas por cambios de pH debido al protón ácido del N-H (Figura 9).<sup>38-41</sup>



**Figura 9.** Estructura y diversidad funcional en hidrazonas

Las propiedades que tienen las hidrazonas para hacer parte de estructuras supramoleculares, junto a las propiedades únicas que presenta el  $C_{60}$  hacen que su interés por conjugar ambos sistemas sea de gran atención para el desarrollo de nuestra línea de investigación. Es por esta razón, que en este trabajo se presenta la síntesis de la fulleropirrolidina **4** a partir de una reacción de Prato entre la *N*-etilglicina y el aldehído hidrazónico **3**, el cual fue preparado de acuerdo a la ruta sintética en el Esquema 2.



**Esquema 2.** Análisis retrosintético para la síntesis de **4**

## 4. OBJETIVOS

### 4.1. General

Sintetizar y caracterizar el fulleroderivado *N*-Etil-2-(6'-(2'-piridincarbaldéido-2'')-piridinhidrazona)-3,4-fulleropirrolidina **4**.

### 4.2. Específicos

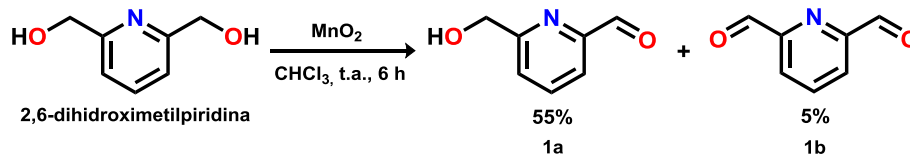
- Sintetizar la fulleropirrolidina **4** a través de una reacción de Prato.
- Sintetizar tres complejos de coordinación **4-Zn<sup>2+</sup>** y **4-Cd<sup>2+</sup>** y **4-Fe<sup>2+</sup>**.
- Caracterizar la fulleropirrolidina **4** por RMN-<sup>1</sup>H, COSY, FT-IR y análisis elemental.
- Analizar las características fotofísicas de la fulleropirrolidina **4** y los complejos **4-Zn<sup>2+</sup>**, **4-Cd<sup>2+</sup>** y **4-Fe<sup>2+</sup>**.
- Determinar la estequiometría de los complejos y la constante de asociación por medio del método de Benesi-Hildebrand.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la síntesis de la fulleropirrolidina **4** el análisis retrosintético del Esquema 2, indica la formación previa de los precursores **1a**, **2** y **3**, mediante reacciones de oxidación y condensación. Aunque la síntesis de **3** ha sido reportada con anterioridad en nuestro grupo de investigación,<sup>41</sup> en este trabajo se variaron las condiciones de reacción en función de aumentar el porcentaje de rendimiento.

### 5.1. Síntesis de la 6-hidroximetil-2-piridincarbozaldehído **1a**

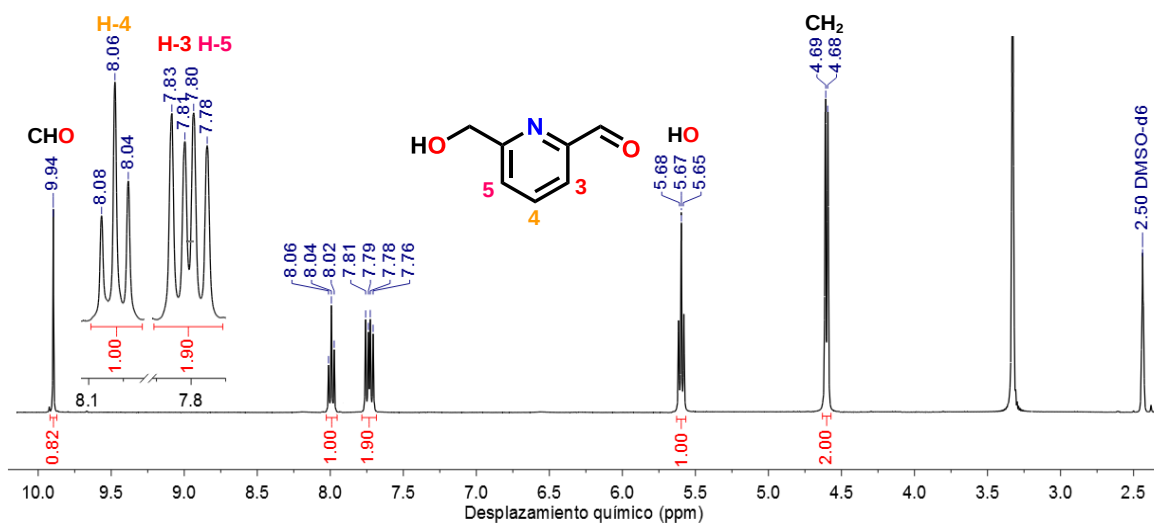
De acuerdo al análisis retrosintético para la obtención de **4**, la primera etapa consistió en la síntesis del monoaldehído **1a** a partir de la oxidación de la 2,6-dihidroximetilpiridina (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis de 6-hidroximetil-2-piridincarbozaldehído **1a**

La reacción en el Esquema 3 se llevó a cabo con dióxido de manganeso para favorecer la oxidación de uno de los dos grupos hidroxilos de la 2,6-hidroximetilpiridina, pues este oxidante se caracteriza por ser débil bajo condiciones suaves de reacción.<sup>42</sup> En este sentido, también se eligió realizar la reacción a temperatura ambiente y en un solvente no polar para evitar que el solvente entre a competir con el alcohol por los sitios de interacción en la superficie del MnO<sub>2</sub>.<sup>42</sup> El seguimiento por cromatografía en placa delgada usando como eluyente CHCl<sub>3</sub>:MeOH al 5% permitió determinar el tiempo de reacción al ver la formación de **1b**. La mezcla de reacción fue purificada por cromatografía de columna empleando CHCl<sub>3</sub>:MeOH al 5% para obtener un porcentaje de rendimiento del 55 y el 5% para **1a** y **1b**, respectivamente.

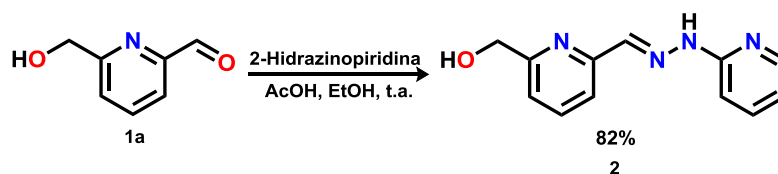
En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  de **1a** (Figura 10), se observa un doblete a 4.69 ppm ( $J = 5.6$  Hz) producto del acoplamiento vecinal con el protón del  $-\text{OH}$ , el cual aparece como un triplete a 5.67 ppm con  $J = 5.7$  Hz. Este acoplamiento inusual se debe a la formación de enlaces de hidrogeno entre el grupo hidroxilo y moléculas del solvente, que reducen la velocidad del proceso de intercambio intermolecular del protón hidroxilo.<sup>43</sup> La señal a 9.94 ppm corresponde al protón del grupo formilo, mientras que los dos dobletes solapados a 7.79 y 7.82 ppm con  $J_{45} = 7.8$  y  $J_{34} = 7.5$  Hz corresponden a los protones H-5 y H-3, respectivamente. La similitud de estas dos últimas constantes de acoplamiento hace que la señal a 8.06 ppm del protón H-4 no se vea como un doblete sino como un triplete con  $J = 7.7$  Hz.



**Figura 10.** Espectro RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) de **1a** en DMSO- $d_6$

La caracterización del dialdehído **1b** también se realizó por RMN- $^1\text{H}$ , donde se muestran todas las señales esperadas para este subproducto (Anexo 1).

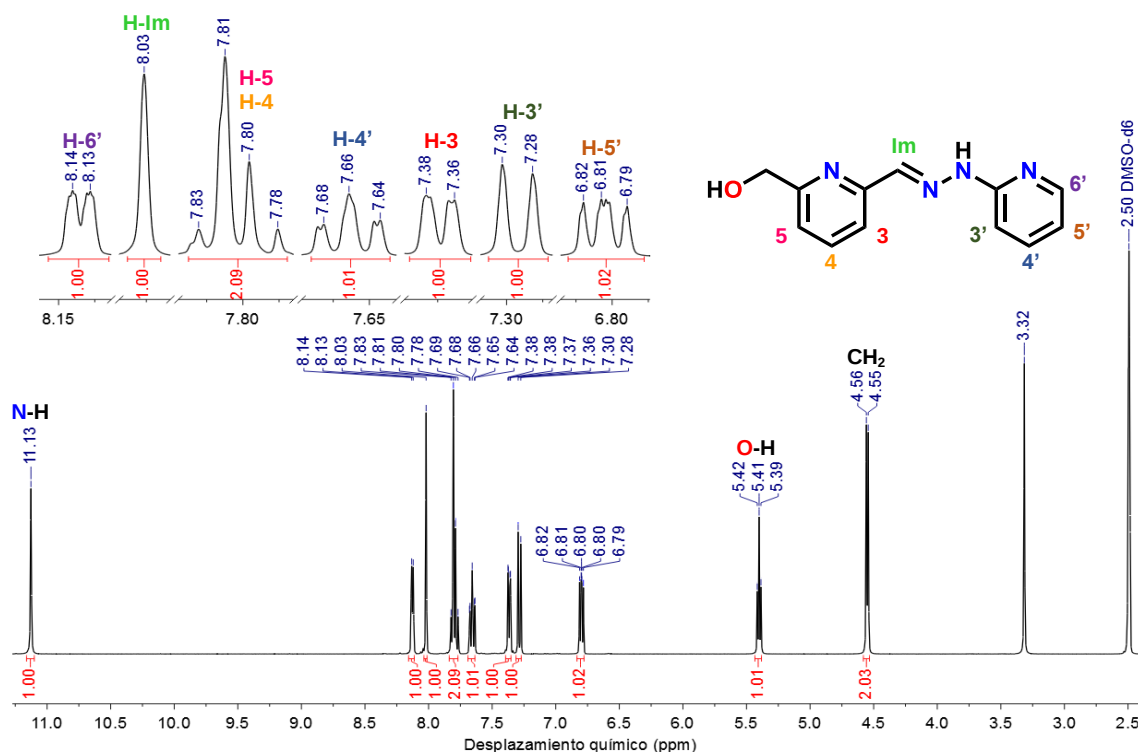
## 5.2. Síntesis de la 6-hidroximetil-2-piridincarbaldehído-2'-piridinhidrazona 2



**Esquema 4.** Síntesis de 6-hidroximetil-2-piridincarbaldehído-2'-piridinhidrazona 2

Para la obtención de la hidrazona **2**, el aldehído **1a** se disolvió en la mínima cantidad de etanol posible y se adicionó ácido acético diluido para catalizar la condensación con la 2-hidrazinopiridina.<sup>44</sup> Bajo estas condiciones, inmediatamente se agregó la hidrazina, se formó un precipitado de color amarillo, el cual se lavó con  $\text{CHCl}_3$  y luego se recrystalizó en EtOH.

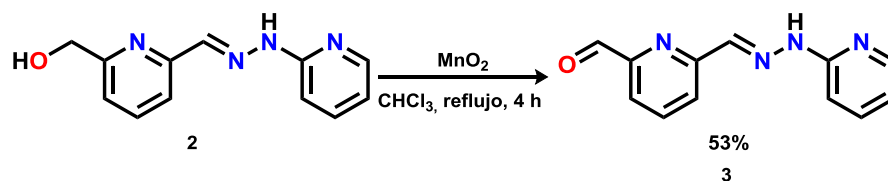
En el espectro RMN- $^1\text{H}$  de la Figura 11, las señales a 11.13 y 8.03 ppm correspondientes al protón del  $-\text{NH}$  y al protón del carbono imino, confirman la presencia de la función hidrazona. El doblete a 4.56 ppm ( $J = 5.8 \text{ Hz}$ ) corresponde a los protones metilenos que acoplan con el protón hidroxilo que aparece a 5.41 ppm como un triplete con  $J = 5.9 \text{ Hz}$ . En el espectro también se observa un doblete a 8.13 ppm correspondiente al protón H-6' ( $J = 4.9 \text{ Hz}$ ), un multiplete entre 7.84 - 7.77 ppm producto del solapamiento de las señales de los protones H-5 y H-4, un triplete a 7.66 ppm con  $J = 7.8 \text{ Hz}$  para la señal del protón H-4', un doblete en 7.37 ppm con  $J = 8.4 \text{ Hz}$  correspondiente al protón H-3, un doblete a 7.29 ppm para el protón H-3' ( $J = 7.8 \text{ Hz}$ ) y un multiplete entre 6.83 - 6.78 ppm correspondiente al protón H-5'.



**Figura 11.** Espectro RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) de **2** en  $\text{DMSO-}d_6$

La asignación de los protones en la región aromática se confirmó por medio del espectro COSY (Anexo 2), pues la multiplicidad de las señales no fue la más indicada para correlacionar las constantes de acoplamiento.

### 5.3. Síntesis de la 6-carbaldehído-2-piridincarbaldehído-2'-piridinhidrazona **3**



**Esquema 5.** Síntesis de 6-carbaldehído-2-piridincarbaldehído-2'-piridinhidrazona **3**

Para la síntesis del aldehído **3** se utilizaron las condiciones descritas en la síntesis del aldehído **1a**. Sólo que esta vez, la mayor cantidad de equivalentes del  $\text{MnO}_2$  y el

calentamiento de la reacción fueron dos condiciones necesarias para lograr un rendimiento mayor.

En el espectro RMN- $^1\text{H}$  (Figura 12), la ausencia de las señales del protón hidroxilo y de los protones metilenos y la nueva señal a 9.97 ppm confirman la oxidación de la hidrazona **2**. El doblete a 8.24 ppm con  $J_{45} = 8.0$  ppm corresponde al protón H-5 debido al acople *orto* con H-4, el falso triplete a 8.03 ppm con  $J = 7.8$  Hz corresponde al protón H-4 y el doblete a 7.82 ppm con  $J_{34} = 7.5$  Hz, al protón H-3. La señal a 8.16 ppm tiene dos señales solapadas correspondientes al protón del carbono imino y al protón H-6', el cual acopla con el multiplete entre 6.86–6.81 ppm correspondiente al protón H-5' según el espectro COSY (Anexo 3), el falso triplete a 7.69 ppm con  $J = 8.7$  Hz se debe al protón H-4', el doblete a 7.34 ppm con  $J = 8.4$  Hz corresponde al protón H-3' y los singuletes a 11.36 y 9.97 ppm son del protón N-H y del grupo formilo, respectivamente.

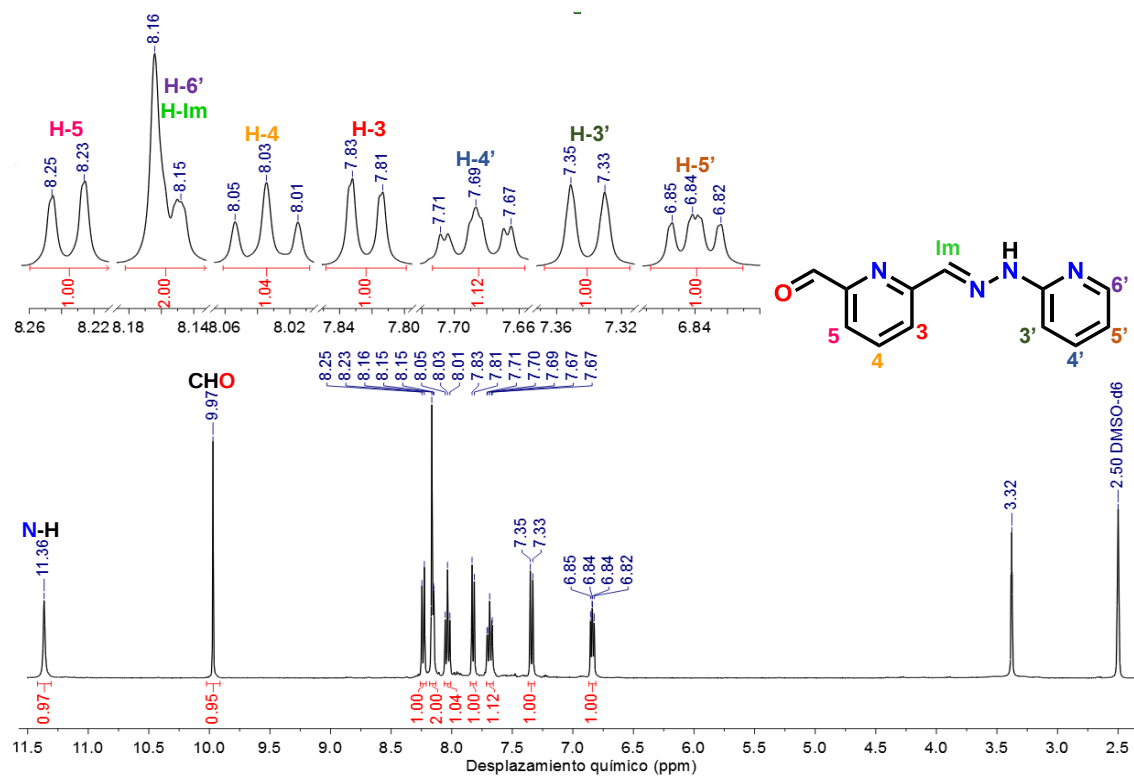
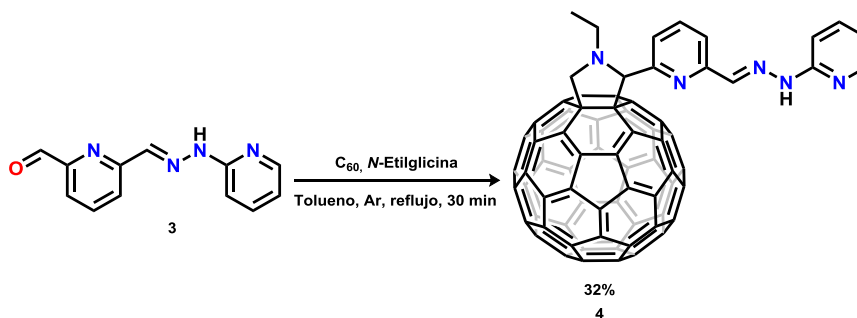


Figura 12. Espectro RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) de **3** en DMSO- $d_6$

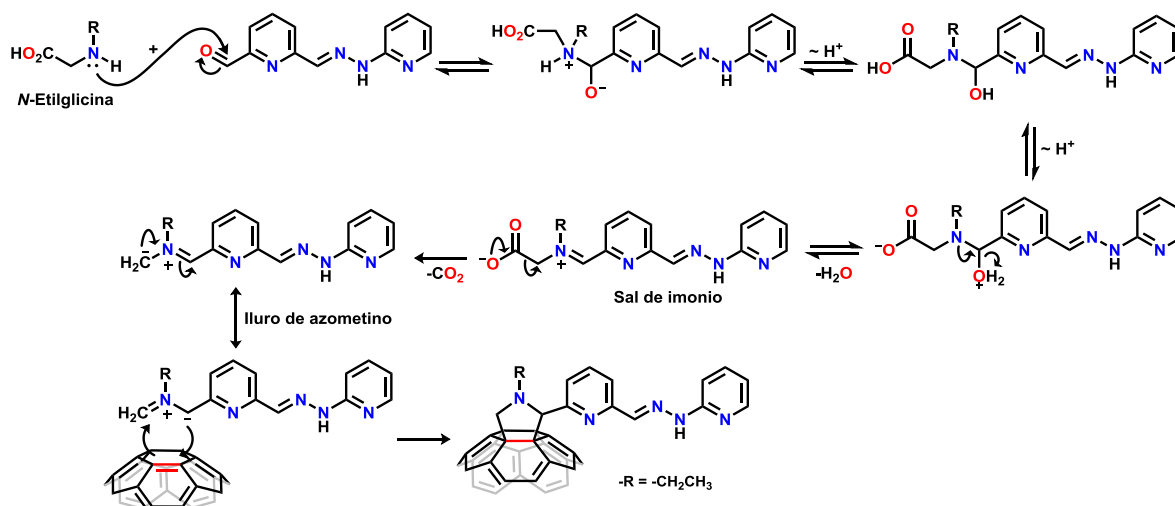
#### 5.4. Síntesis de la *N*-Etil-2-(6'-(2'-piridincarbaldehído-2'')-piridinhidrazona)-3,4-fulleropirrolidina 4

Una vez sintetizado el aldehído **3**, se llevó a cabo la funcionalización con C<sub>60</sub> a través de una reacción de Prato (Esquema 6).



**Esquema 6.** Síntesis de la fulleropirrolidina **4**

La reacción en el Esquema 6 permitió la formación de la fulleropirrolidina **4** a través de la cicloadición a un enlace [6,6] de C<sub>60</sub> con el iluro de azometino sintetizado *in situ* por descarboxilación de la sal de imonio derivada de la condensación térmica de la *N*-etilglicina y el aldehído **3**, tal como se muestra en el Esquema 7.<sup>45</sup>



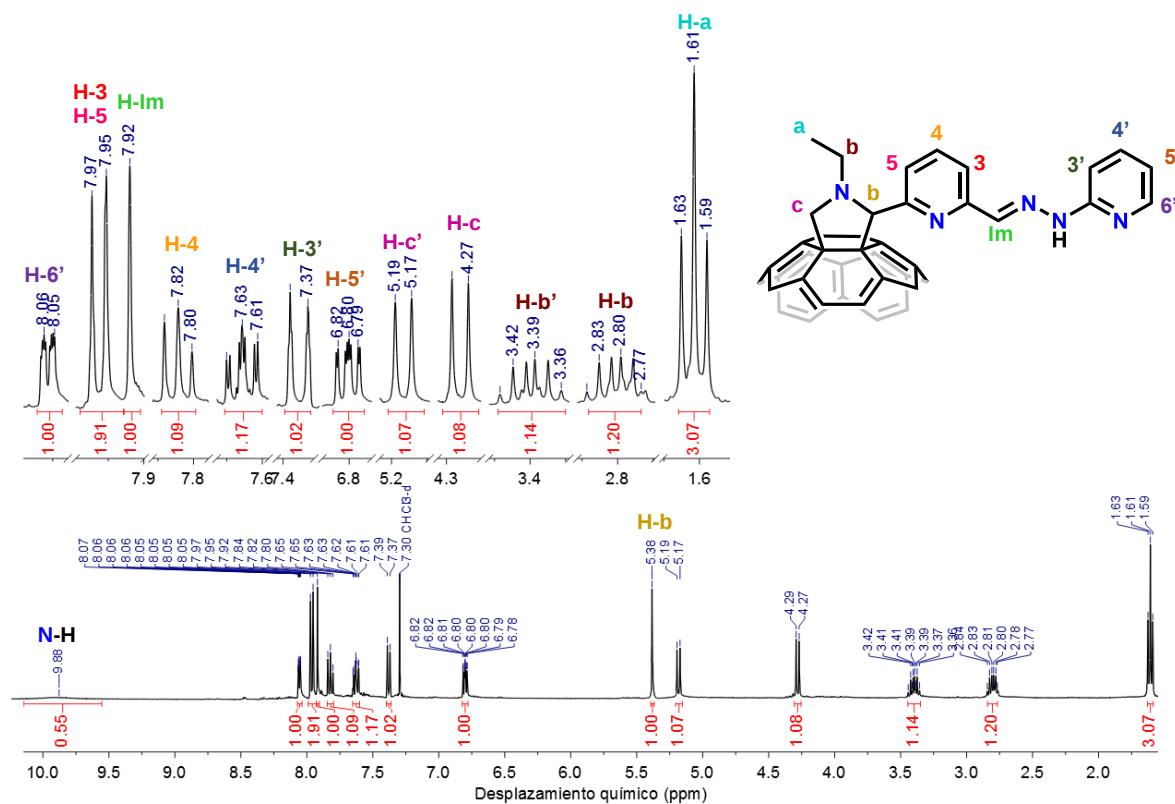
**Esquema 7.** Mecanismo para la formación de la fulleropirrolidina **4**

Para la síntesis de **4** se utilizó bolsa seca para colocar en un balón de dos bocas, el aldehído **3**, la *N*-etilglicina y el C<sub>60</sub>. Luego, por medio de cánula, se agregó tolueno lo suficientemente seco para evitar la hidrólisis del enlace imino en la sal de imonio generado

por la condensación entre el aminoácido y el aldehído.<sup>46</sup> Una vez el solvente se adicionó, se calentó a reflujo para favorecer la reacción de condensación y la descarboxilación<sup>45,47</sup> y se dejó en atmosfera inerte de argón para garantizar que el tiempo de vida de iluro de azometino fuera suficiente y logrará reaccionar con el C<sub>60</sub>.<sup>45</sup> El seguimiento por cromatografía en capa fina usando la mezcla Tolueno:AcOEt 9:1, permitió identificar el primer producto formado en la reacción, el cual se supuso era el correspondiente monoadducto, pues de acuerdo con la literatura los poliadductos son resultado de cicloadiciones en el primer aducto y por cromatografía en capa fina deberían tener un menor coeficiente de retención debido a su mayor polaridad.<sup>45</sup> De acuerdo con esto, la reacción se dio por terminar al ver la formación de nuevos productos más polares al monoadducto, el solvente fue evaporado a presión reducida y el crudo de la reacción se disolvió en CS<sub>2</sub> para la posterior purificación por cromatografía de columna. El CS<sub>2</sub> fue útil para la recuperación del C<sub>60</sub> sin reaccionar y una mezcla de acetato de etilo al 10% en tolueno permitió la separación de la fulleropirrolidina **4** del resto de crudo.

El espectro RMN-<sup>1</sup>H para **4** en la Figura 13, permitió dar certeza de la cicloadición 1,3-dipolar, ya que muestra las señales características del anillo de pirrol, además de las señales aromáticas de la función hidrazona. En este sentido, se observa un triplete a 1.61 ppm ( $J_{ab} = 7.2$  Hz) debido al acoplamiento de los protones metilo con los dos protones adyacentes en el metileno, los dos dobles cuartetos a 3.40 ( $J_{ab} = 7.4$  Hz,  $J_{bb'} = 12.3$  Hz) y 2.80 ppm ( $J_{ab} = 7.3$  Hz,  $J_{bb'} = 11.4$  Hz)) corresponden a los protones diastereotópicos del metileno, esta multiplicidad se debe al acople con el protón geminal cuya constante de acoplamiento es  $J_{bb'}$  y al acople con los protones metilo. Los dos dobletes a 5.18 ppm ( $J_{cc'} = 9.2$  Hz) y 4.28 ppm ( $J_{cc'} = 9.2$  Hz) corresponden a los protones diastereotópicos en el carbono 5 del anillo de pirrol y el singulete a 5.38 ppm al protón en el carbono 2 del pirrol. En la región aromática, el doble doblete (ddd) a 8.06 ppm tiene  $J_{5'6'} = 5.1$  Hz,  $J_{4'6'} = 1.7$  Hz y  $J_{3'6'} = 0.8$  Hz, estas constantes de acoplamiento concuerdan con los valores estimados para las constante de dos protones que acoplan en posición *orto*, *meta* y *para*, cuyos rangos oscilan entre 8-10, 1-3 y 0-1 Hz, respectivamente<sup>48</sup> y es por esta razón que la señal es asignada al protón H-6'. De acuerdo con esto, el ddd a 6.80 ppm con  $J_{4'5'} = 7.2$  Hz,  $J_{5'6'} = 5.1$  Hz y  $J_{3'5'}$

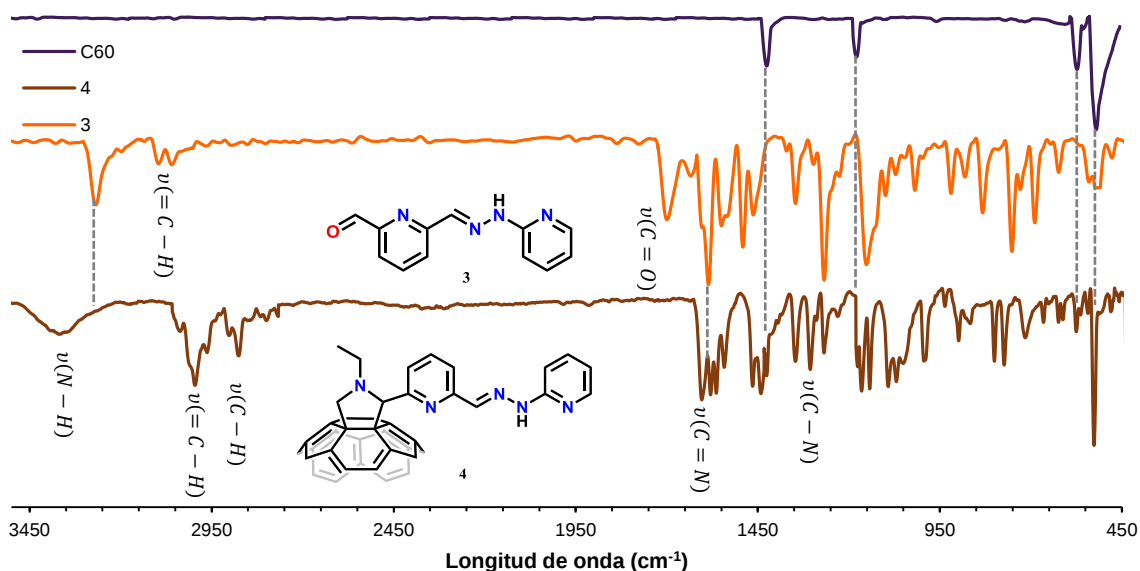
= 1.0 Hz, se debe al acoplamiento *orto* de H-5' con H4' y H-5' con H-6' y al acoplamiento *meta* de H-5' con H-3' y por tanto corresponde al protón H-5'. Bajo el mismo análisis, el ddd a 7.63 ppm corresponde al protón H-4' con  $J_{3',4'} = 8.9$  Hz,  $J_{4',5'} = 7.2$  Hz y  $J_{4',6'} = 1.8$  Hz y el doble triplete a 7.38 ppm con  $J_{3',4'} = 8.5$  Hz y  $J_{3',5'} = 1.0$  Hz corresponde al protón H-3' debido a que las constantes de acoplamiento concuerdan para un acople *orto* de H-3' con H-4' y al acoplamiento *meta* de H-5' con H-3'. El triplete a 7.82 ppm con  $J = 7.8$  Hz corresponde al protón H-4 en donde las constantes de acoplamiento  $J_{34}$  y  $J_{45}$  son tan similares que hay solapamiento de estas señales. Por esta misma razón, el doblete a 7.96 ppm con  $J = 8.1$  Hz corresponde a los dos protones H-3 y H-5 pues el solapamiento no permite diferenciar entre estos dos protones no equivalentes que además tienen un desplazamiento químico similar. Por último, el singulete a 7.92 ppm corresponde a la señal del protón en el carbono imino y la señal ancha a 9.88 ppm del protón del N-H. Este análisis para el espectro RMN- $^1\text{H}$  está en común acuerdo con el espectro COSY en los Anexos 4 y 5.



**Figura 13.** Espectro RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) de **4** en  $\text{CS}_2:\text{CHCl}_3\text{-}d$  10:1

El espectro RMN- $^{13}\text{C}$  no se logró obtener debido a la poca solubilidad de **4**. En su lugar, el análisis elemental, los espectros de FT-IR, UV-Vis, junto con el espectro RMN- $^1\text{H}$ , demuestran que efectivamente la cicloadición 1,3-dipolar entre el aldehído **3** y el  $\text{C}_{60}$  fue llevada a cabo con éxito.

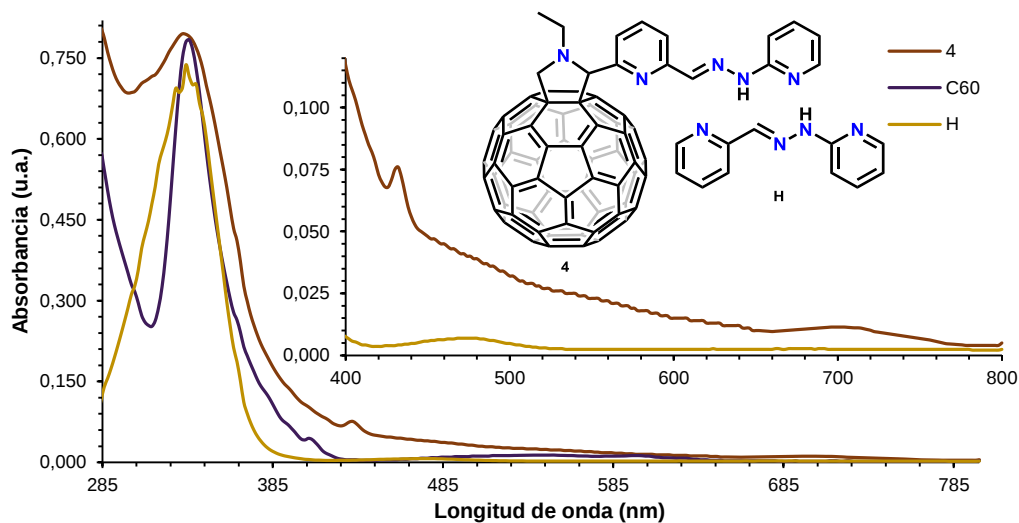
El espectro FT-IR de **4** en la Figura 14, conserva las cuatro bandas en 1425, 1178, 573 y 520  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los cuatro modos normales de vibración con simetría  $T_{1u}$  activos en el IR para el  $\text{C}_{60}$ .<sup>49</sup> Las bandas en 573 y 520  $\text{cm}^{-1}$  están asociados principalmente con el movimiento radial de los átomos de carbono y las bandas en 1425 y 1178  $\text{cm}^{-1}$ , con el movimiento tangencial.<sup>49</sup> La banda ancha a 3212  $\text{cm}^{-1}$  fue asignada a la vibración de tensión del enlace N-H, las bandas entre 3040 y 2966  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de tensión del enlace  $=\text{C}-\text{H}$  en los anillos de piridina, las banda entre 2905-2761  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración de tensión de los enlaces C-H en el anillo pirrolidínico y del grupo etilo, la banda en 1605  $\text{cm}^{-1}$ , a la vibración de tensión del enlace  $\text{C}=\text{N}$  y la banda a 1305  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-N es característica de las fulleropirrolidinas *N*-sustituidas.<sup>50</sup> Al comparar el espectro de la hidrazona **3** con **4**, se observa un corrimiento de algunas señales a longitudes de onda mayor, esto probablemente sea consecuencia de la mayor fuerza de enlace producto del aumento de la tensión que se genera en la hidrazona al estar funcionalizada al  $\text{C}_{60}$ .



**Figura 14.** Espectro FT-IR de **4**, **3** y  $\text{C}_{60}$  en patilla de KBr

### 5.5. Características fotofísicas de la la *N*-Etil-2-(6'-(2'-piridincarbaldéido-2'')-piridinhidrazona)-3,4-fulleropirrolidina **4**

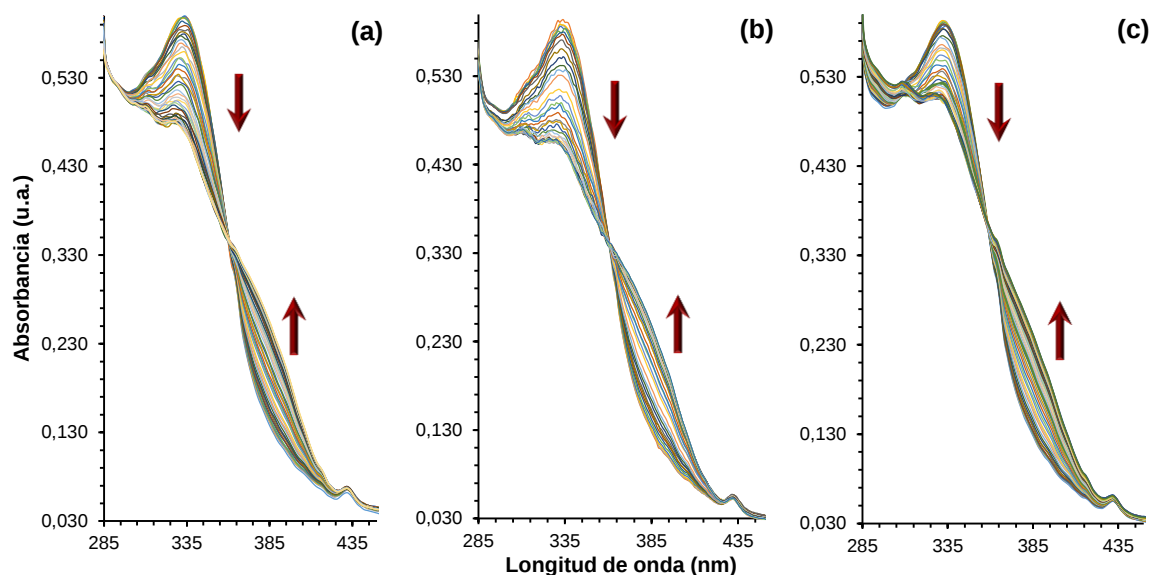
El espectro UV-Vis de **4** en la Figura 17 indica que este derivado conserva las principales características electrónicas del C<sub>60</sub>, ya que posee una banda intensa alrededor de 336 nm, una banda ancha centrada en 710 nm y una banda aguda en 430 nm, típica de los monoadductos [6,6] fullerenos (cuya naturaleza aún no se ha definido).<sup>51</sup> La banda en 334 nm corresponde a las transiciones  $\pi-\pi^*$  del enlace C=C del C<sub>60</sub>,<sup>52</sup> del enlace C=N del grupo imino<sup>53</sup> y de los anillos de piridina en la función hidrazona,<sup>53</sup> ya que si se compara con los espectros UV-Vis del fullereno y la hidrazona **H** que forma parte de la estructura de **4**, se observan máximos de absorción para esta transición en la misma región del espectro. En el espectro de **4** también se observa un corrimiento hipsocrómico de esta banda comparado con el espectro del C<sub>60</sub> y esto se debe a la perturbación del sistema  $\pi$  del fullereno que proviene de la eliminación de un doble enlace C=C por funcionalización.<sup>54</sup> La banda en torno a 710 nm ha sido reportada por algunos autores como indicativo de interacciones electrónicas que conllevan a procesos de transferencia de carga entre el C<sub>60</sub> y el adente.<sup>25</sup> En el espectro UV-Vis de **H**, la banda alrededor de 480 nm correspondiente a la transición  $n\rightarrow\pi^*$  que se obtiene por efecto de la excitación de los pares de electrones libres de los átomos de nitrógeno,<sup>53</sup> no es tan clara en el espectro de la fulleropirrolidina **4** debido a la gran absorción que hay desde 450 a 650 nm, pues es bien conocido que sus coeficientes de correlación son pequeños comparados con las transiciones  $\pi-\pi^*$  y además, aún más pequeños si el solvente utilizado es poco polar.<sup>55</sup>



**Figura 17.** Espectro UV-Vis de **4**, C<sub>60</sub> y la hidrazona **H** en tolueno ( $2 \times 10^{-5}$  M). (La hidrazona **H** se utilizó para obtener una mejor comparación con la estructura de **4**)

### 5.6. Determinación de la estequiometría y la constante de asociación de los complejos **4-Zn<sup>2+</sup>**, **4-Cd<sup>2+</sup>** y **4-Fe<sup>2+</sup>**

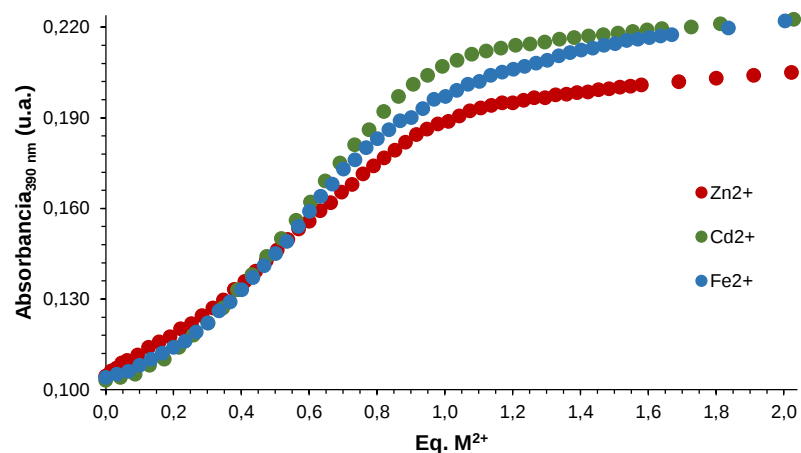
Para determinar la constante de asociación de los complejos y su estequiometría se utilizó el análisis hecho por Benesi-Hildebrand. Para esto, 3.00 mL de una solución  $1.2 \times 10^{-5}$  M de **4**, se adicionaron en la celda del espectrofotómetro y se tomó el espectro de absorción en función de equivalentes de metal agregado. La titulación se llevó a cabo usando Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> y Fe<sup>2+</sup> y los resultados se muestran en las Figuras 18 (el espectro completo desde 285 nm a 800 nm se puede contemplar en los Anexos 6-8).



**Figura 18.** Titulación de **4** ( $1.2 \times 10^{-5}$  M) con  $M^{2+}$  en Tolueno:MeOH 10%. (a)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , (b)  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  y (c)  $Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

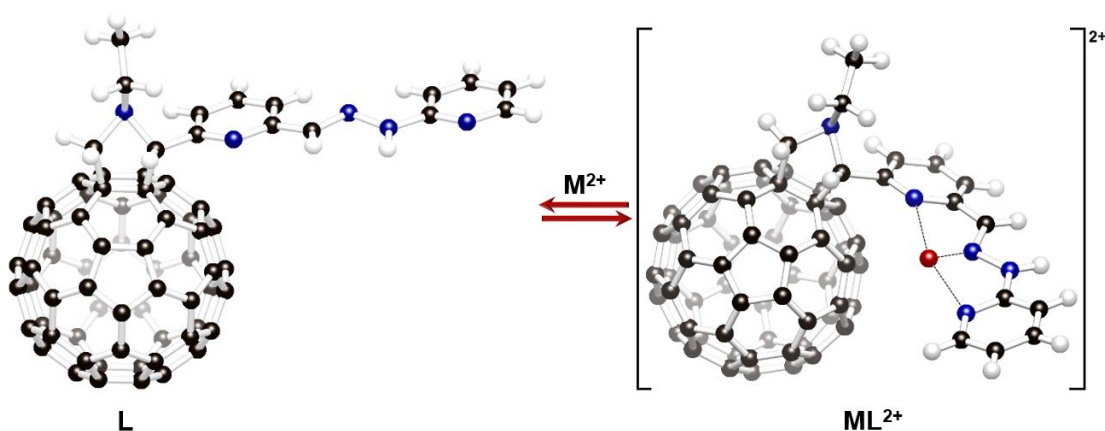
Tras la adición de  $M^{2+}$  la banda de absorción en 334 nm disminuyó gradualmente mientras una banda centrada en 390 nm, aumentó su absorbancia a causa de la transferencia de carga desde los nitrógenos de piridina e imino a los centros metálicos y viceversa.<sup>56,57</sup> En las gráficas de la Figura 18, se observa un punto alrededor de 360 nm en donde la intensidad de absorción es constante a lo largo de la titulación. A este punto se le conoce como *punto isosbético* y es una clara evidencia de la ausencia de intermediarios en la conversión de ligando a complejo y una prueba de la existencia de un equilibrio entre estas dos especies.<sup>58</sup>

En la Figura 19 se muestra la curva de titulación resultante de la variación de absorbancia a 390 nm en función de equivalentes de  $M^{2+}$  agregado. A esta curva de titulación también se le llama *Isoterma*.<sup>36</sup>



**Figura 19.** Isotherma de la fulleropirrolidina **4** en presencia de  $M^{2+}$  a 390 nm

Las gráficas en la Figura 19 señalan que después de un equivalente de  $M^{2+}$ , los cambios de absorbancia se vuelven más pequeños con cada adición, lo que sugiere que en esta región la mayor parte de las moléculas de ligando ya se encuentran enlazadas con el metal, de modo que al agregar más metal no se pueda formar más complejo tan eficientemente como en la región donde la concentración de ligando es mayor que la concentración de metal. Por lo tanto, de las curvas de titulación se deduce que la saturación del sistema después de un equivalente infiere que la relación estequiométrica entre la fulleropirrolidina **4** y los iones metálicos  $M^{2+}$  es 1:1, tal como se muestra en la Esquema 8, donde se representa **4** como L.



**Esquema 8.** Relación estequiométrica entre **4** (L) y los iones metálicos  $M^{2+}$

Por otra parte, de acuerdo con los espectros de absorción en la Figura 18 y a las isotermas de la Figura 19, se tiene que la absorbancia a 390 nm ( $A$ ) corresponde tanto a la absorbancia del complejo formado, como a la absorbancia de ligando sin acomplejar que se encuentra en el equilibrio de esta reacción. Por tanto, si no existen interacciones intermoleculares significativas entre ambas especies, la absorbancia a esta longitud de onda se puede expresar como la suma de las absorbancias de  $L$  y  $ML^{2+}$  (Ec. 10).<sup>59</sup>

$$A = \varepsilon_L b[L] + \varepsilon_{ML^{2+}} b[ML^{2+}] \quad (Ec. 10)$$

Donde  $\varepsilon_L$  y  $\varepsilon_{ML^{2+}}$  son los coeficientes de absortividad molar y  $[L]$  y  $[ML^{2+}]$  son las concentraciones en equilibrio del ligando y el complejo, respectivamente.

La expresión para el balance de masas del ligando se muestra en la Ec. 11.

$$C_L = [L] + [ML^{2+}] \quad (Ec. 11)$$

Donde  $C_L$  representa la concentración analítica del ligando en el sistema.

Despejando  $[L]$  de la expresión en la Ec. 11 y remplazando en la Ec. 10, la expresión para la absorbancia sería:

$$A = \varepsilon_L b C_L + \Delta \varepsilon b [ML^{2+}] \quad (Ec. 12)$$

Donde por definición,  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{ML^{2+}} - \varepsilon_L$

Cuando la concentración de metal es cero,  $[ML^{2+}] = 0$  y de acuerdo con la Ec. 12, la absorbancia en ausencia de metal ( $A_0$ ) sería:

$$A_0 = \varepsilon_L b C_L \quad (Ec. 13)$$

Utilizando la Ec. 12 y Ec. 13, la diferencia entre  $A$  y  $A_0$  sería:

$$\Delta A = \Delta \varepsilon b [ML^{2+}] \quad (Ec. 14)$$

Siguiendo con el análisis hecho por Benesi-Hildebrand, el complejo  $ML^{2+}$  formado por el ion metálico  $M^{2+}$  y el ligando  $L$  tiene un constante de asociación dada por la siguiente ecuación:

$$K = \frac{[ML^{2+}]}{[L][M^{2+}]} \quad (Ec. 15)$$

La expresión para el balance de masas del metal en el sistema es:

$$C_{M^{2+}} = [M^{2+}] + [ML^{2+}] \quad (Ec. 16)$$

Donde  $C_{M^{2+}}$  representa la concentración total de metal en el sistema.

Remplazando las Ec. 11 y Ec. 16 en la Ec. 15, la constante de asociación estaría representada según la siguiente ecuación:

$$K = \frac{[ML^{2+}]}{(C_L - [ML^{2+}])(C_{M^{2+}} - [ML^{2+}])} \quad (Ec. 17)$$

Ahora bien, cuando  $C_{M^{2+}} \gg C_L$  se deduce que  $C_{M^{2+}} \gg [ML^{2+}]$  y el término  $C_{M^{2+}} - [ML^{2+}]$  en el denominador de la ecuación anterior puede ser remplazado por  $C_{M^{2+}}$  para obtener:

$$K \approx \frac{[ML^{2+}]}{(C_L - [ML^{2+}])C_{M^{2+}}} \quad (Ec. 18)$$

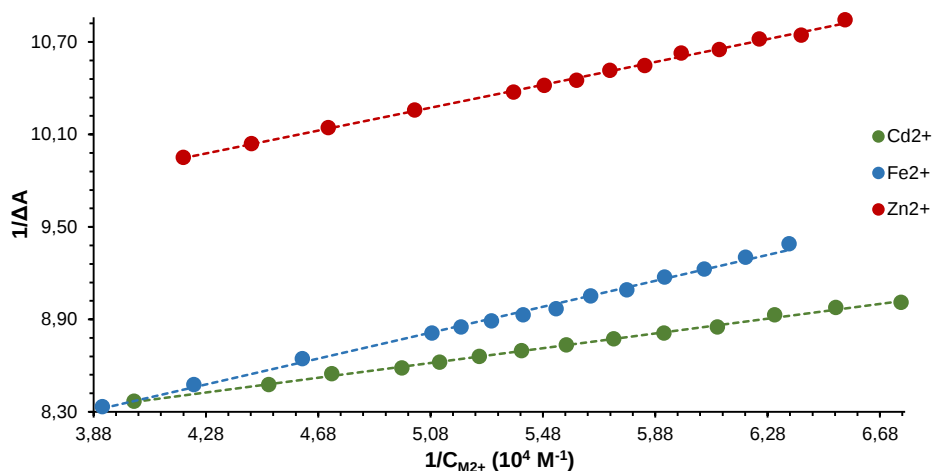
Despejando  $[ML^{2+}]$  de la Ec. 18, sustituyendo en Ec. 14 y reacomodando los términos, se tiene que:

$$\Delta A = \frac{\Delta \epsilon b C_L C_{M^{2+}} K}{1 + C_{M^{2+}} K} \quad (Ec. 19)$$

La relación que se muestra en la Ec. 19 entre el cambio de absorbancia  $\Delta A$  y la concentración de metal  $C_{M^{2+}}$  no es lineal, pero el recíproco de ambos miembros permite obtener una ecuación con la forma  $y = mx + a$ :

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta \epsilon b C_L K} \frac{1}{C_{M^{2+}}} + \frac{1}{\Delta \epsilon b C_L} \quad (Ec. 20)$$

Esta última ecuación es la ecuación de Benesi-Hildebrand y con ella fue posible calcular  $K$  y  $\Delta \epsilon$  por medio de la pendiente y el intercepto de las gráficas de  $1/\Delta A$  en función  $1/C_{M^{2+}}$  cuando la  $C_{M^{2+}} > C_L$ . Las gráficas se muestran en la Figura 20 y los resultados obtenidos por medio de la regresión lineal, en la Tabla 1.



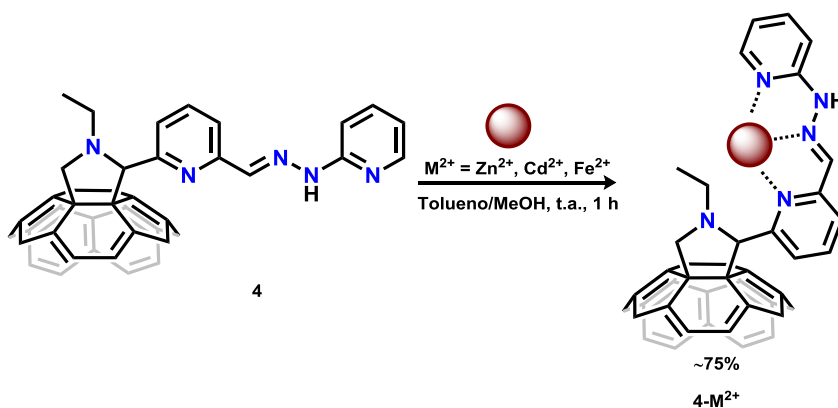
**Figura 20.** Graficas de la linealización de Benesi-Hildebrand para las titulaciones de **4** con  $M^{2+}$

**Tabla 1.** Resultados obtenidos por medio de la regresión lineal de las gráficas de  $1/\Delta A$  contra  $1/C_{M^{2+}}$ . Los valores de  $m$  son las pendientes,  $a$  es el intercepto y  $R$  es el coeficiente de correlación lineal ( $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

| $M^{2+}$         | $m (10^{-5} \text{ M})$ | $a$             | $R$    | $\Delta\epsilon (\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ | $K (10^5 \text{ M}^{-1})$ |
|------------------|-------------------------|-----------------|--------|------------------------------------------------------|---------------------------|
| $\text{Cd}^{2+}$ | $2,40 \pm 0,03$         | $7,40 \pm 0,02$ | 0,9976 | $11477 \pm 119$                                      | $3,09 \pm 0,04$           |
| $\text{Zn}^{2+}$ | $3,72 \pm 0,05$         | $8,39 \pm 0,03$ | 0,9977 | $10128 \pm 107$                                      | $2,26 \pm 0,03$           |
| $\text{Fe}^{2+}$ | $4,21 \pm 0,08$         | $6,68 \pm 0,04$ | 0,9958 | $12720 \pm 151$                                      | $1,59 \pm 0,03$           |

De acuerdo con la constante de asociación calculada para los complejos formados con los tres iones metálicos, se observa que el ligando tiene una afinidad mayor por  $\text{Cd}^{2+}$  que por  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  y entre estos dos últimos iones, una afinidad mayor por  $\text{Zn}^{2+}$  que por  $\text{Fe}^{2+}$ . Esta preferencia del ligando por metales con radio iónico mayor, probablemente sea consecuencia de la menor tensión angular y mayor estabilidad que adquieren los anillos quelados de cinco miembros con iones más grandes.<sup>60</sup>

### 5.7. Síntesis y características fotofísicas de los complejos $4\text{-Zn}^{2+}$ , $4\text{-Cd}^{2+}$ y $4\text{-Fe}^{2+}$

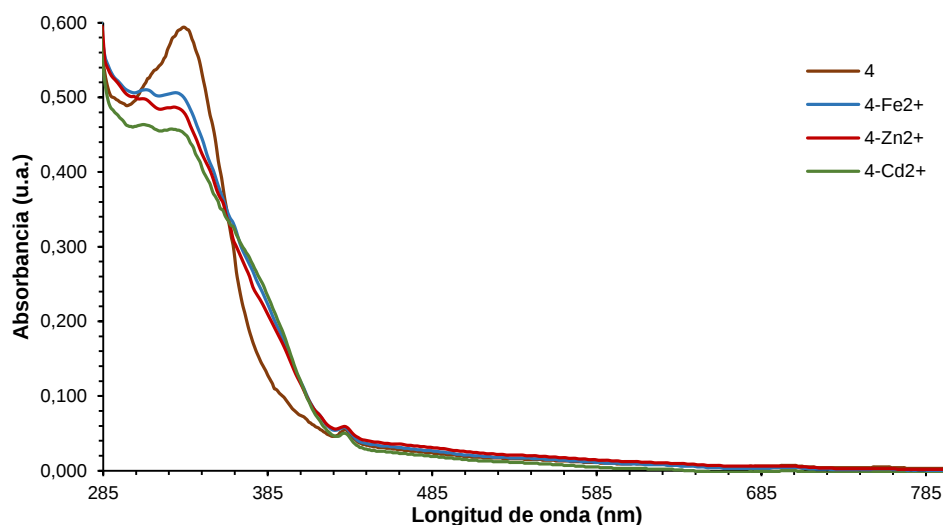


Esquema 9. Síntesis de los complejos  $4\text{-M}^{2+}$

Para la preparación de los complejos de coordinación 1:1 entre **4** y los iones metálicos  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , el ligando se disolvió en tolueno y se agregó la sal correspondiente disuelta en metanol. Inmediatamente la sal fue adicionada, se formó una turbidez en el recipiente de reacción debido a la formación de compuestos más insolubles que **4**. La reacción se siguió por cromatografía de capa fina usando la mezcla Tolueno:AcOEt 9:1, y después de una hora se dio por terminada la reacción al percatarse que en el crudo no había más ligando libre. El solvente en la mezcla de reacción se rotavaporo a presión reducida y los complejos se lavaron con metanol y éter etílico para su purificación. La poca solubilidad de los complejos no permitió la caracterización por RMN. Sin embargo, los espectros UV-Vis y fluorescencia dan certeza de la coordinación de los iones metálicos en la fulleropirrolidina **4**.

En los espectros UV-Vis de los complejos (Figura 21) se observa la banda en 430 nm, característica de los [6,6]monoadductos,<sup>51</sup> la misma disminución de absorbancia máxima reportada en los espectros de la Figura 18 y la resolución de dos bandas a 336 nm y 313 nm, correspondientes a las transición  $\pi\text{-}\pi^*$  del  $\text{C}_{60}$ , la cual no sufre modificación alguna por la coordinación del ión metálico y a las transiciones  $\pi\text{-}\pi^*$  presentes en la función hidrazona, respectivamente. El corrimiento hipsocrómico de esta última banda probablemente sea consecuencia de la deslocalización de los electrones libres de los átomos de nitrógeno en los orbitales de ion metálico.<sup>61</sup> La banda a 390 nm, como se mencionó anteriormente, se

debe a la transferencia de carga entre el sistema  $\pi$  del ligando hacia los orbitales vacíos de los iones metálicos o desde los electrones en los orbitales  $d$  del metal a orbitales  $\pi^*$  del ligando hidrazónico.<sup>56,57</sup>

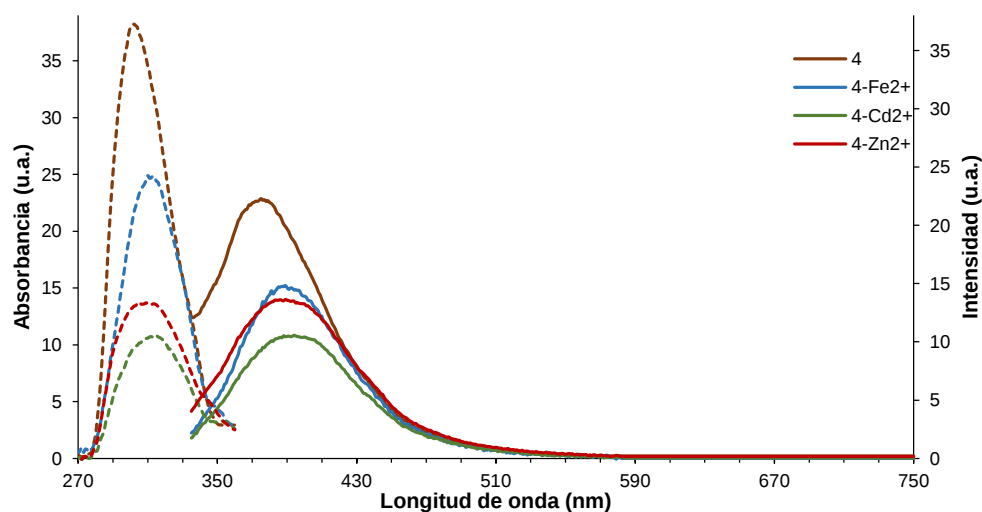


**Figura 21.** Espectro UV-Vis de **4** y los complejos **4-M<sup>2+</sup>** en tolueno ( $\sim 1.1 \times 10^{-5}$  M)

En cuanto a los espectros de fluorescencia, Todos los complejos muestran bandas anchas de emisión que indican la naturaleza de transferencia de carga de las transiciones. En la Figura 22 se observa una disminución en la intensidad por parte de los complejos debido a la coordinación de **4** con los centros metálicos. Este fenómeno, conocido como “*Quenching por quelación*”, es bastante conocido<sup>62</sup> y su causa proviene de procesos tales como la perturbación magnética, actividad redox, transferencia de energía electrónica, etc.<sup>63,64</sup>

Otro factor observado en los espectros de los complejos es su corrimiento batocrómico en función del tamaño del ión metálico, Esto probablemente se deba a que la coordinación de iones metálicos mejora la movilidad de la transición de electrones en el complejo por medio del acoplamiento de enlace  $\pi$  entre el metal y el ligando, lo que hace que disminuya la energía de transición de transferencia de carga. Por otra parte, el ligando se coordina con los iones metálicos para formar anillos de cinco miembros, que aumentan la longitud de

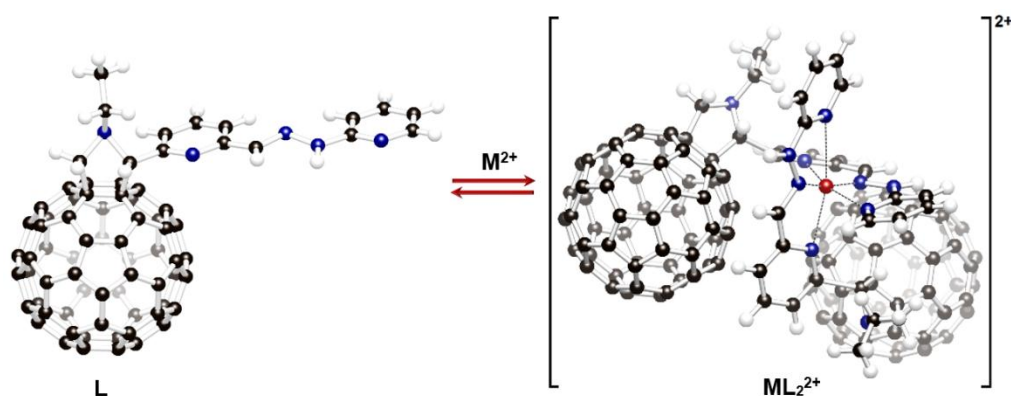
conjugación  $\pi$  y la coplanaridad conformacional, lo que provoca una reducción en la brecha de energía entre los orbital molecular  $\pi$  y  $\pi^*$  del ligando. Con basé a esto, es fácil ver que la afinidad de **4** por metales con radio iónico mayor provocan un aumento en la rigidez y como consecuencia, un desplazamiento hacia longitudes de onda mayor debido a la disminución de la brecha de energía.<sup>65</sup>



**Figura 22.** Espectro de absorción y emisión de **4** y los complejos **4-M<sup>2+</sup>** en tolueno ( $\sim 1.1 \times 10^{-5}$  M)

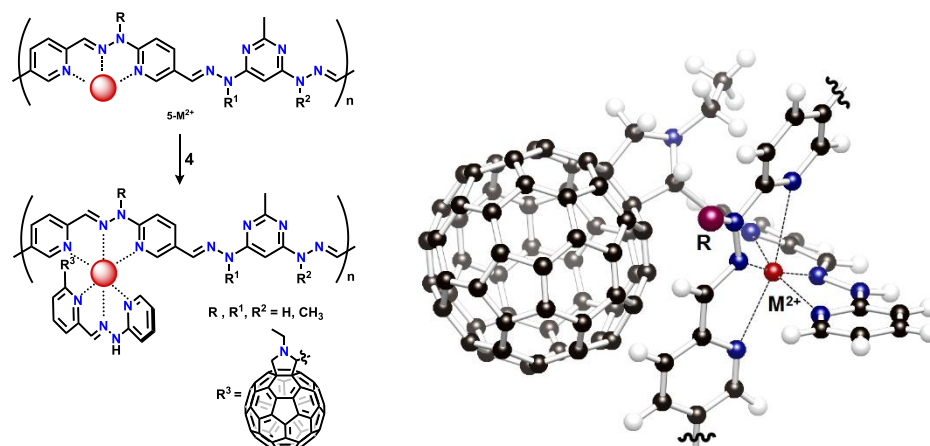
## 6. PERSPECTIVAS

Para trabajos posteriores se espera completar el estudio de fluorescencia y realizar el estudio de las propiedades electroquímicas de la fulleropirrolidina **4** y sus complejos **4-Zn<sup>2+</sup>**, **4-Cd<sup>2+</sup>** y **4-Fe<sup>2+</sup>** mediante voltamperometría cíclica y de onda cuadrada. También, teniendo en cuentas las propiedades físicas y químicas que conversa **4** con sus precursores, posteriores investigaciones podrían implicar la formación de dímeros supramoleculares de fullereno mediados por enlaces de coordinación con metales diferentes a Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> y Fe<sup>2+</sup> que permitan la formación de complejos 2:1 con este ligando (Esquema 10).

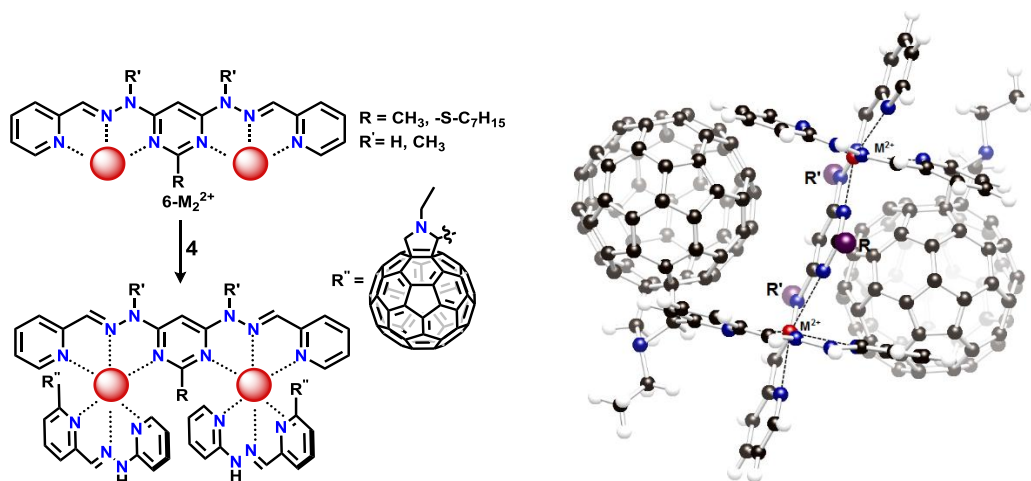


Esquema 10. Síntesis del dímero supramolecular de la fulleropirrolidina **4**

Futuros trabajos podrían implicar el estudio de los procesos de transferencia de carga en sistemas supramoleculares formados con el ligando sintetizado en este trabajo y otros ligando que contengan un sistema quelante piridin-hidrazónico (o piridin-acilhidrazona) y que estén coordinados con metales M<sup>2+</sup>. Entre estos ligando, nuestro grupo de investigación ha trabajado en la síntesis del polímero **5**<sup>38</sup> y diversas *bis*-hidrazonas **6**,<sup>39,40</sup> las cuales podrían suplir esta labor (Esquema 11 y 12).



**Esquema 11.** Formación del sistema supramolecular entre 4 y el polímero 5 e imagen del dopaje en el polímero



**Esquema 12.** Formación del sistema supramolecular entre 4 y la bis-hidrazona 6

## 7. CONCLUSIONES

Se sintetizó un derivado fullerénico *N*-Etil-2-(6'-(2'-piridincarbaldehído-2''-piridinhidrazona)-3,4-fulleropirrolidina mediante una reacción de Prato entre el C<sub>60</sub>, la *N*-etilglicina y un aldehído cuya estructura química fue la encargada de proporcionar la función hidrazona en la fulleropirrolidina.

Mediante los estudios fotofísicos se demostró que este nuevo fulleroderivado conserva las propiedades del C<sub>60</sub> y la función hidrazona es capaz de formar complejos de coordinación 1:1 con metales tales como Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> y Fe<sup>2+</sup> con constantes de asociación iguales a  $3.09 \pm 0.04 \times 10^5$ ,  $2.26 \pm 0.03 \times 10^5$  y  $1.59 \pm 0.03 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ , respectivamente. Estos resultados indican que el ión metálico con mayor afinidad para este ligando y que sería ideal para la formación de sistemas supramoleculares con interacciones de coordinación sería el Cd<sup>2+</sup>.

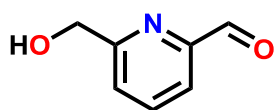
Las propiedades fotofísicas de la fulleropirrolidina indican que existen procesos de transferencia de carga entre el C<sub>60</sub> y el adente y, los estudios fotofísicos de los complejos también señalan este tipo de transferencia pero entre el ligando piridin-hidrazónico y los centros metálicos. Razón por la cual, se podría pensar en este sistema como un tipo de triada supramolecular formado por un ligando que conserva las propiedades excepcionales de dos sistemas con múltiples aplicaciones: C<sub>60</sub> y las hidrazonas.

## 8. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Se utilizó sílice gel 60F 254 con espesor de 0.25 mm para realizar la cromatografía de capa delgada. Para el revelado de las placas se usó una lámpara Spectroline serie E con longitud de onda de 363 nm y una cámara de yodo. La purificación de los productos se realizó por cromatografía de columna con sílica gel 70–230 mesh. Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y COSY fueron obtenidos con un espectrómetro de 400 MHz Bruker Ultra Shield a 25 °C, utilizando solventes deuterados tales como CDCl<sub>3</sub>-d y DMSO-d<sub>6</sub>. Los espectros de FT-IR fueron obtenidos con un espectrofotómetro Shimadzu FT-IR 8400 con la técnica de pastilla de KBr. Para realizar las medidas de absorbancia y de fluorescencia se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis UV-1700 PharmaSpec Shimadzu y un espectrofluorímetro FP-8500 Jasco respectivamente.

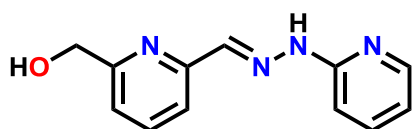
El estudio de la composición porcentual de **4** se realizó con un analizador elemental Thermo Flash EA 1112 Series. Los reactivos utilizados fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y Merck y fueron utilizados sin purificación adicional. Los solventes utilizados eran grado analítico y algunos se secaron de acuerdo a los protocolos establecidos.

### 8.1. Síntesis



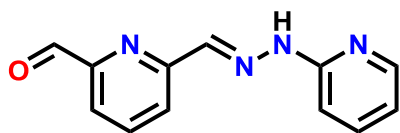
**6-hidroximetil-2-piridincarbozaldehído 1a.**

A una suspensión de 1 Eq. de 2,6-bis(hidroximetil)piridina en cloroformo se le adicionó 5 Eq. de MnO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, la reacción se siguió por cromatografía de capa fina usando como eluyente MeOH:CHCl<sub>3</sub> al 5% y después de 6 horas se dio por terminada la reacción. El producto se purificó por cromatografía de columna utilizando la misma mezcla de eluyente mencionada anteriormente. El producto final fue un aceite amarillo. Porc. Rend.: 55%. RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm = 9.94 (s, 1H), 8.06 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.82 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.79 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 5.67 (t, *J* = 5.7 Hz, 1H), 4.69 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H).



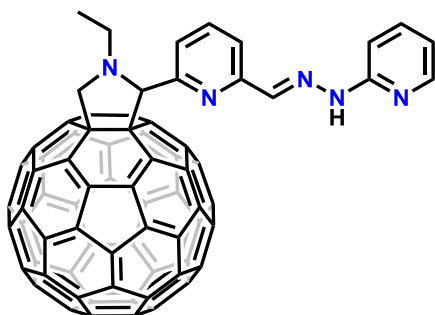
**6-hidroxiometil-2-piridincarbaldehído-2'-piridinhidrazona 2.**

1 Eq. de **1a** se disolvió en etanol, se le agregó ácido acético diluido y se agito por 5 minutos. Posteriormente, se le adicionó 1 Eq. de 2-hidrazinopiridina y el precipitado formado de color amarillos, se lavó con CHCl<sub>3</sub> y se recrystalizo en EtOH. Porc. Rend.: 82%. RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm = 11.13 (s, 1H), 8.13 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.84-7.77 (m, 2H), 7.66 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.37 (d, *J* = 8.4, 1H), 7.29 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.83 – 6.78 (m, 1H), 5.41 (t, *J* = 5.9 Hz, 1H), 4.56 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H).



**6-carbaldehído-2-piridincarbaldehído-2'-piridinhidrazona 3.**

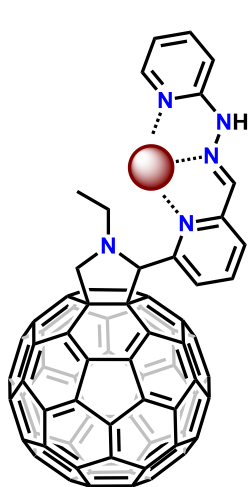
1 Eq. de **2** se disolvió en cloroformo, se calentó a reflujo y se adicionó 10 Eq. de MnO<sub>2</sub>. La reacción se siguió por cromatografía de capa fina usando como eluyente CHCl<sub>3</sub>:MeOH al 5% y después de 4 horas se dio por terminada la reacción. El producto se purifico por cromatografía de columna utilizando la misma mezcla de eluyente mencionada anteriormente. El producto final fue un sólido naranja. Porc. Rend.: 53%. RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm = 11.36 (s, 1H), 9.97 (s, 1H), 8.24 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.16-8.14 (m, 2H), 8.03 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.82 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.69 (d, *J* = 8.7, 1H), 7.34 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.86 – 6.81 (m, 1H).



**N-Etil-2-(6'-(2'-piridincarbaldehído-2'')-piridinhidrazona)-3,4-fulleropirrolidina 4.**

1 Eq. de **3**, 5 Eq. *N*-etilglicina y 1 Eq. C<sub>60</sub> se depositaron en un balón de dos bocas, bajo atmosfera inerte de argón se adicionó tolueno seco y se dejó en reflujo por 30 minutos. Su purificación se llevó a cabo por cromatografía de columna utilizando CS<sub>2</sub> para retirar el C<sub>60</sub> sin reaccionar y una mezcla de Tolueno:AcOEt 9:1 fue utilizado para separar el monoadducto **4**. El producto final fue un sólido café. Porc. Rend.: 32%. RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz CS<sub>2</sub>:CHCl<sub>3</sub>-*d* 10:1) δ/ppm = 9.88 (s, 1H), 8.06 (ddd, *J* = 5.1 Hz, *J* = 1.7 Hz, *J* = 0.8

Hz, 1H), 7.96 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.92 (s, 1H), 7.82 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.63 (ddd,  $J = 8.9$  Hz,  $J = 7.2$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.38 (dt,  $J = 8.5$ ,  $J = 1.0$  Hz, 1H), 6.80 (ddd,  $J = 7.2$  Hz,  $J = 5.1$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 1H), 5.38 (s, 1H), 5.18 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 4.28 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 3.40 (dq,  $J = 7.4$  Hz,  $J = 12.3$  Hz, 1H), 2.80 (dq,  $J = 7.3$  Hz,  $J = 11.4$  Hz, 1H), 1.61 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H). FT-IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1425, 1178, 573, 520$  ( $\text{C}=\text{C}_{\text{C60}}$ ), 3212 (N-H), 33040-2966 ( $=\text{C}-\text{H}$ ), 2905-2761 (C-H), 1605 (C=N), 1305 (C-N) Análisis elemental para  $\text{C}_{75}\text{H}_{17}\text{N}_5$ ; Calculado: C 91.18, H 1.73, N 7.09; Experimental: C 90.73, H 1.74, N 6.99.



#### **4- $\text{M}^{2+}$**

Bajo agitación constante y a temperatura ambiente, a una solución de **4** en tolueno, se le agregó la sal de ión metálico correspondiente disuelta en metanol, las sales de los metales de transición usadas fueron  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La reacción se siguió por cromatografía de capa fina usando la mezcla Tolueno:AcOEt 9:1, y después de una hora se dio por terminada la reacción. El solvente en la mezcla de reacción se rotavaporo a presión reducida y los precipitados de color marrón se lavarón con metanol y éter etílico.

## **8.2. Estudios fotofísicos**

Para el análisis de las características fotofísicas de los derivados fullerénicos, se prepararon soluciones de concentración conocida en tolueno.

## **8.3. Método de Benesi-Hildebrand**

Se preparó una solución  $1.2 \times 10^{-5}$  M de **4** en Tolueno:MeOH 10% y 3.00 mL fueron adicionados a la celda de vidrio de 1 cm de espesor. Por medio de una micropipeta Accumax de 1 -10  $\mu\text{L}$ , se agregó 1.00  $\mu\text{L}$  de una solución  $10^{-3}$  M en Tolueno:MeOH 10% del respectivo metal. Con cada adición, se agito y se tomó el espectro de absorción en un rango de 285 – 800 nm.

## 9. REFERENCIAS

- (1) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- (2) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. Solid C<sub>60</sub>: A New Form of Carbon. *Nature* **1990**, *347*, 354–358.
- (3) Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supramolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, *27*, 89–112.
- (4) Martín, N.; Nierengarten, J.-F. *Supramolecular Chemistry of Fullerenes and Carbon Nanotubes*; Wiley: Singapore, 2012; pp. 1–20.
- (5) Sánchez, L.; Rispens, M. T.; Hummelen, J. C. A Supramolecular Array of Fullerenes by Quadruple Hydrogen Bonding. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **2002**, *41*, 838–840.
- (6) Fernández, G.; Pérez, E. M.; Sánchez, L.; Martín, N. Self-Organization of Electroactive Materials: A Head-to-Tail Donor-Acceptor Supramolecular Polymer. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 987–987.
- (7) Rodríguez-Morgade, M.; Plonska-Brzezinska, M.; Athans, A. J.; Carbonell, E.; De Miguel, G.; Guldi, D.; Echegoyen, L.; Torres, T. Synthesis, Characterization, and Photoinduced Electron Transfer Processes of Orthogonal Ruthenium Phthalocyanine-Fullerene Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10484–10496.
- (8) Guldi, D. M.; Prato, M. Electrostatic Interactions by Design. Versatile Methodology Towards Multifunctional Assemblies/Nanostructured Electrodes. *Chem. Commun.* **2004**, 2517–2525.
- (9) Reiriz, C.; Brea, R. J.; Arranz, R.; Carrascosa, J. L.; Garibotti, A.; Manning, B.; Valpuesta, J. M.; Eritja, R.; Castedo, L.; Granja, J. R. Alpha, Gamma-Peptide Nanotube Templating of One-Dimensional Parallel Fullerene Arrangements. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11335–11337.
- (10) Haddon, R. C.; Brus, L. E.; Raghavachari, K. Electronic Structure and Bonding in Icosahedral C<sub>60</sub>. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 459–464.
- (11) Matsuzawa, N.; Dixon, D. A.; Fukunaga, T. Semiempirical Calculations of Dihydrogenated Buckminsterfullerenes, C<sub>60</sub>H<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7594–7604.
- (12) Haddon, R. C. C<sub>60</sub>: Sphere or Polyhedron? *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1797–1798.

- (13) Guldi, D. M.; Prato, M. Excited-State Properties of C<sub>60</sub> Fullerene Derivatives. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 695–703.
- (14) Dirk, G.; Nazario, M. Addition of Azomethine Ylide: Fulleropyrrolidines. In *Fullerenes: from Synthesis to Optoelectronic Properties*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2002; pp. 1–50.
- (15) Sivaraman, N.; Dhamodaran, R.; Kaliappan, I.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V.; Mathews, C. K. Solubility of C<sub>60</sub> in Organic Solvents. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6077–6079.
- (16) Guldi, D. M.; Martin, N. *Comprehensive Nanoscience and Technology*; Elsevier: Amsterdam, 2011; pp. 379–398.
- (17) Hirsch, A.; Brettreich, M. *Fullerenes: Chemistry and Reactions*; Wiley: Weinheim, 2005; pp. 44–228.
- (18) Bingel, C. Cyclopropanierung von Fullerenen. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959.
- (19) Zhang, X.; Fan, A.; Foote, C. S. [2+2] Cycloaddition of Fullerenes with Electron-Rich Alkenes and Alkynes. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5456–5461.
- (20) Prato, M. Addition of Azomethine Ylides to C<sub>60</sub>: Synthesis, Characterization, and Functionalization of Fullerene Pyrrolidines. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798–9799.
- (21) Prato, M.; Suzuki, T.; Foroudian, H.; Li, Q.; Khemani, K.; Wudl, F.; Leonetti, J.; Little, R. D.; White, T. [3+2] and [4+2] Cycloadditions of Fullerene C<sub>60</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1594–1595.
- (22) Beer, E.; Feuerer, M.; Knorr, A.; Mirlach, A.; Daub, J. Functionalization of C<sub>60</sub> Buckminsterfullerene by [8+2] Cycloaddition: Spectroscopic and Electron-Transfer Properties of a Tetrahydroazulenofullerene. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1994**, *33*, 1087–1089.
- (23) Liou, K.-F.; Cheng, C.-H. Photoinduced Reactions of Tertiary Amines with [60]Fullerene; Addition of an  $\alpha$ -C-H and of Amines to [60]fullerene. *Chem. Commun.* **1996**, 1423–1424.
- (24) Wu, S.; Sun, W.; Zhang, D.; Shu, L.; Wu, H.; Xu, J.; Lao, X. 1,3-Dipolar Cycloaddition of Several Azomethine Ylides to [60]Fullerene: Synthesis of Derivatives of 2',5'-Dihydro-1'H-pyrrolo[3',4':1,2][60]Fullerene. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 1733–1738.
- (25) Thomas, K. G.; Biju, V.; George, M. V.; Guldi, D. M.; Kamat, P. V. Excited-State Interactions in Pyrrolidinofullerenes. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5341–5348.

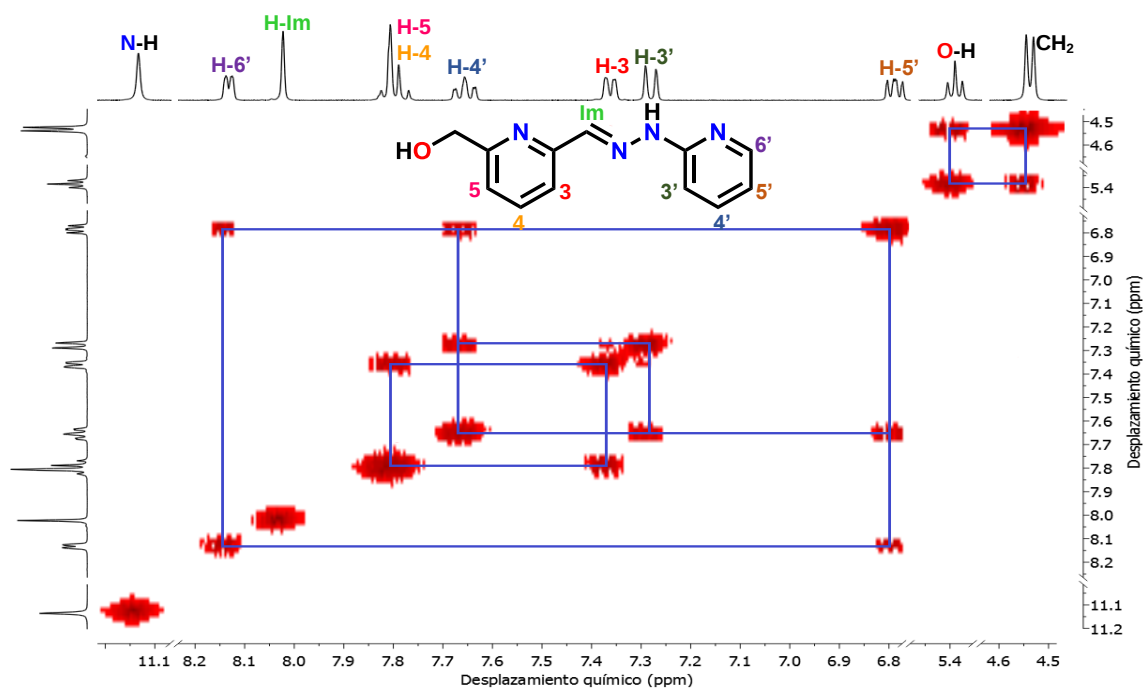
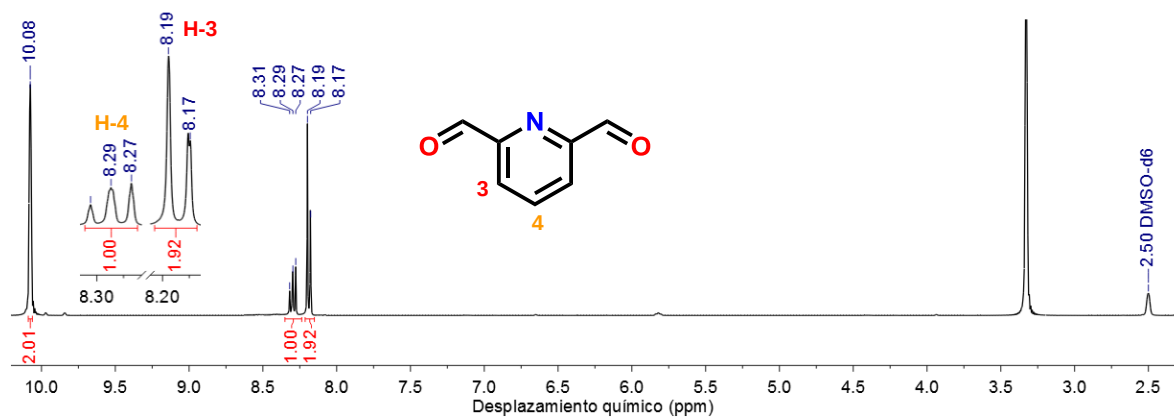
- (26) Firestone, R. A. Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2285–2290.
- (27) Gothelf, K. V; Jørgensen, K. A. Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863–909.
- (28) Huisgen, R. The Concerted Nature of 1,3-Dipolar Cycloadditions and the Question of Diradical Intermediates. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 403–419.
- (29) Xu, L.; Doubleday, C.; Houk, K. Dynamics of 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Diazonium Betaines to Acetylene and Ethylene: Bending Vibrations Facilitate Reaction. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **2009**, *48*, 2746–2748.
- (30) Sustmann, R. A Simple Model for Substituent Effects in Cycloaddition Reactions. I. 1,3-Dipolar Cycloadditions. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 2717–2720.
- (31) Kissane, M.; Maguire, A. R. Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloadditions of Acrylamides. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 845–883.
- (32) Coldham, I.; Hufton, R. Intramolecular Dipolar Cycloaddition Reactions of Azomethine Ylides. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2765–2810.
- (33) Novello, F.; Prato, M.; Da Ros, T.; De Amici, M.; Bianco, A.; Toniolo, C.; Maggini, M. Stereoselective Additions to [60]Fullerene. *Chem. Commun.* **1996**, 903–904.
- (34) Filippone, S.; Maroto, E. E.; Martín-Domenech, Á.; Suarez, M.; Martín, N. An Efficient Approach to Chiral Fullerene Derivatives by Catalytic Enantioselective 1,3-Dipolar Cycloadditions. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 578–582.
- (35) Benesi, H. A.; Hildebrand, J. H. A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703–2707.
- (36) Thordarson, P. Determining Association Constants from Titration Experiments in Supramolecular Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1305–1323.
- (37) Su, X.; Aprahamian, I. Hydrazone-Based Switches, Metallo-Assemblies and Sensors. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1963–1981.
- (38) Benavides, P. Preparación de Sistemas Hidrazónicos como Precursores de Polímeros Adaptativos y Estructuras Supramoleculares, Universidad del Valle, 2014.
- (39) Barona Castaño, J. C. Preparación y Estudio de los Diferentes Estados Configuracionales de un Sistema *Bis*-Hidrazónico, Universidad del Valle, 2014.

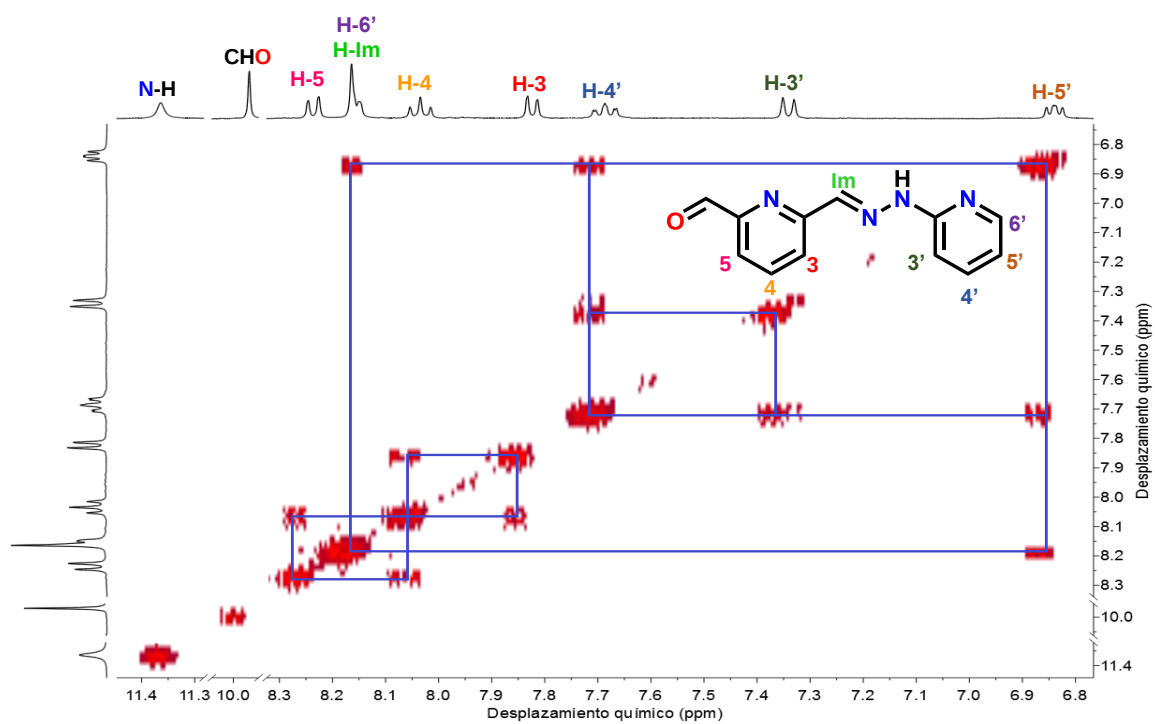
- (40) Carmona Vargas, C. C. Preparación de la (*E,E*)-Piridin-2-Carboxaldehído-[2-Heptiltiopirimidin-4,6-diil]Bishidrazona para el diseño de Sistemas Supramoleculares, Universidad del Valle, 2014.
- (41) Romero Peñaloza, E. L. Diseño de Compuestos Hidrazónicos con Dinámica Configuracional para el Desarrollo de Máquinas Moleculares, Universidad del Valle, 2014.
- (42) Tojo, G.; Fernández, M. *Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones*; Springer: New York, 2006; pp. 290–294.
- (43) Adams, B.; Lerner, L. Observation of Hydroxyl Protons of Sucrose in Aqueous Solution: No Evidence for Persistent Intramolecular Hydrogen Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4827–4829.
- (44) Bamanie, F.; Shehata, A.; Moustafa, M.; Mashaly, M. Enaminones in Heterocyclic Synthesis: Isoniazid-Enaminone a New Organic Synthon and Tuberculostatic Candidate. *Nat. Sci.* **2012**, *10*, 95–98.
- (45) Dai, L. *Carbon Nanotechnology: Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications*; 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, 2006; pp. 162–163, 155–158.
- (46) Cragg, P. J. *Supramolecular Chemistry: From Biological Inspiration to Biomedical Applications*; Springer: New York, 2010; p. 10.
- (47) Maier, W. F.; Roth, W.; Thies, I.; Schleyer, P. V. R. Hydrogenolysis, IV. Gas Phase Decarboxylation of Carboxylic Acids. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 808–812.
- (48) Emsley, J. W.; Feeney, J.; Sutcliffe, L. H. *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*; 3rd ed.; Elsevier: Braunschweig, 2013; p. 901.
- (49) Kuzmany, H.; Winkler, R.; Pichler, T. Infrared Spectroscopy of Fullerenes. *J. Phys. Condens. Matter* **1995**, *7*, 6601–6624.
- (50) Tanatar, M. A.; Graja, A.; Zhu, D. B.; Li, Y. L. Spectral Investigation of a [60]Fulleropyrrolidine. *Synth. Met.* **1998**, *94*, 83–86.
- (51) Han, G. D.; Collins, W. R.; Andrew, T. L.; Bulović, V.; Swager, T. M. Cyclobutadiene-C<sub>60</sub> Adducts: N-Type Materials for Organic Photovoltaic Cells with High V<sub>OC</sub>. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *23*, 3061–3069.
- (52) Hare, P.; Leach, S.; Vervloet, M.; Desprks, A.; Brcheret, E.; Dennis, T. J.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. Electronic Spectra and Transitions of the Fullerene C<sub>60</sub>. *Chem. Phys.* **1992**, *160*, 451–466.

- (53) Schmitt, J.-L.; Stadler, A.-M.; Kyritsakas, N.; Lehn, J.-M. Helicity-Encoded Molecular Strands: Efficient Access by the Hydrazone Route and Structural Features. *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 1598–1624.
- (54) Guldi, D. M.; Asmus, K.-D. Photophysical Properties of Mono- and Multiply-Functionalized Fullerene Derivatives. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1472–1481.
- (55) Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; 3rd ed.; Wiley: Grunstadt, 2004; p. 330.
- (56) Saghatforoush, L. A.; Aminkhani, A.; Ershad, S.; Karimnezhad, G.; Ghammamy, S.; Kabiri, R. Preparation of Zinc (II) and Cadmium (II) Complexes of the Tetradentate Schiff Base Ligand 2-((E)-(2-(2-(pyridine-2-yl)-Ethylthio)ethylimino)methyl)-4-Bromophenol (PytBrsalH). *Molecules* **2008**, *13*, 804–811.
- (57) Tandon, S. S.; Chander, S.; Thompson, L. K. Ligating Properties of Tridentate Schiff Base Ligands, Zinc(II), Cadmium (II), Nickel (II) and Manganese (III) Ions . X-Ray Crystal Structures of the [Zn(SALIEP)(NO<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> Dimer, [Mn(SALIEP)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>), and [Zn(AMP)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. *Inorganica Chem. Acta* **2000**, *302*, 683–692.
- (58) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*; 2nd ed.; John Wiley & Sons: Chippenham, 2009; p. 15.
- (59) Sanjeev, R.; Jagannadham, V.; Ravi, R.; Vraht, R. V.; Das, A. Simultaneous Equations as a Tool in the Spectrophotometric Analysis of Two Non-Interacting Substances in a Binary Mixture: Senior Undergraduate Physical and Physical-Organic Chemistry Laboratory Experiment. *J. Lab. Chem. Educ.* **2013**, *1*, 59–64.
- (60) Hancock, R. D. Chelate Ring Size and Metal Ion Selection. The Basis of Selectivity for Metal Ions in Open-Chain Ligands and Macrocycles. *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 615–621.
- (61) Akbari, A.; Alinia, Z. Synthesis, Characterization, and DFT Calculation of a Pd(II) Schiff Base Complex. *Turkish J. Chem.* **2013**, *37*, 867–878.
- (62) Majumder, A.; Rosair, G. M.; Mallick, A.; Chattopadhyay, N.; Mitra, S. Synthesis, Structures and Fluorescence of Nickel, Zinc and Cadmium Complexes with the N,N,O-Tridentate Schiff Base N-2-Pyridylmethylidene-2-Hydroxy-Phenylamine. *Polyhedron* **2006**, *25*, 1753–1762.
- (63) Kemlo, J. A.; Shepherd, T. M. Quenching of Excited Singlet States by Metal Ions. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *47*, 158–162.
- (64) Varnes, A. W.; Dodson, R. B.; Wehry, E. L. Interactions of Transition-Metal Ions with Photoexcited States of Flavines. Fluorescence Quenching Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 946–950.

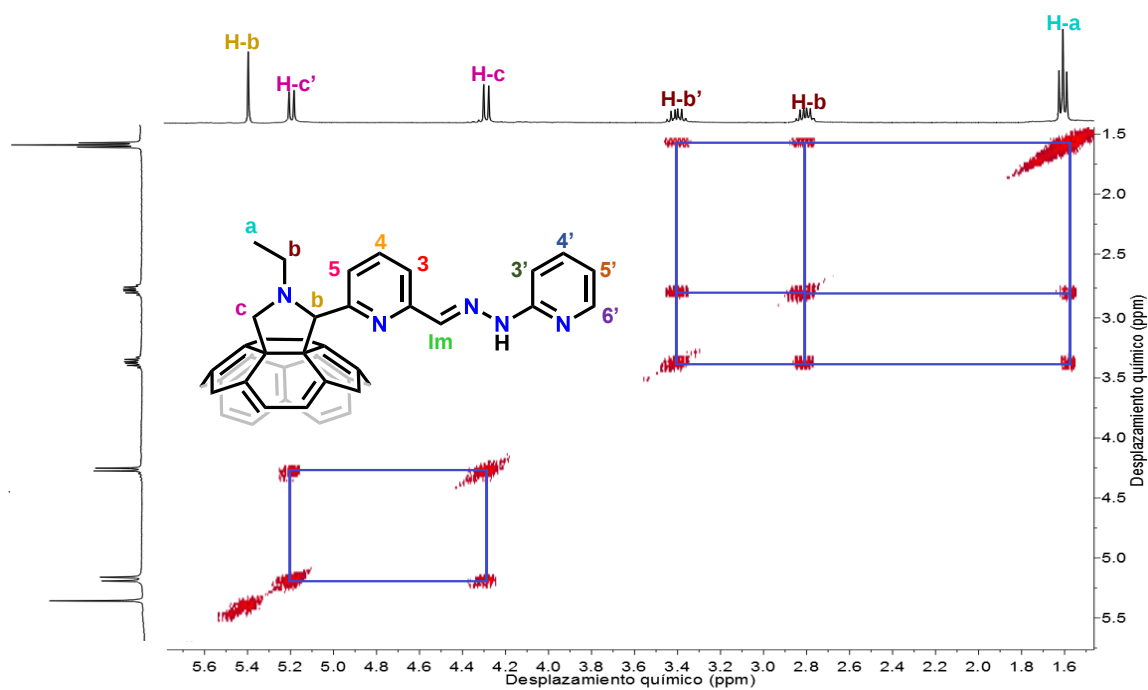
- (65) He, Y.; Zhong, C.; Zhou, Y.; Zhang, H. Synthesis and Luminescent Properties of Novel Cu(II), Zn(II) Polymeric Complexes Based on 1,10-Phenanthroline and Biphenyl Groups. *J. Chem. Sci.* **2009**, *121*, 407–412.

## 10. ANEXOS

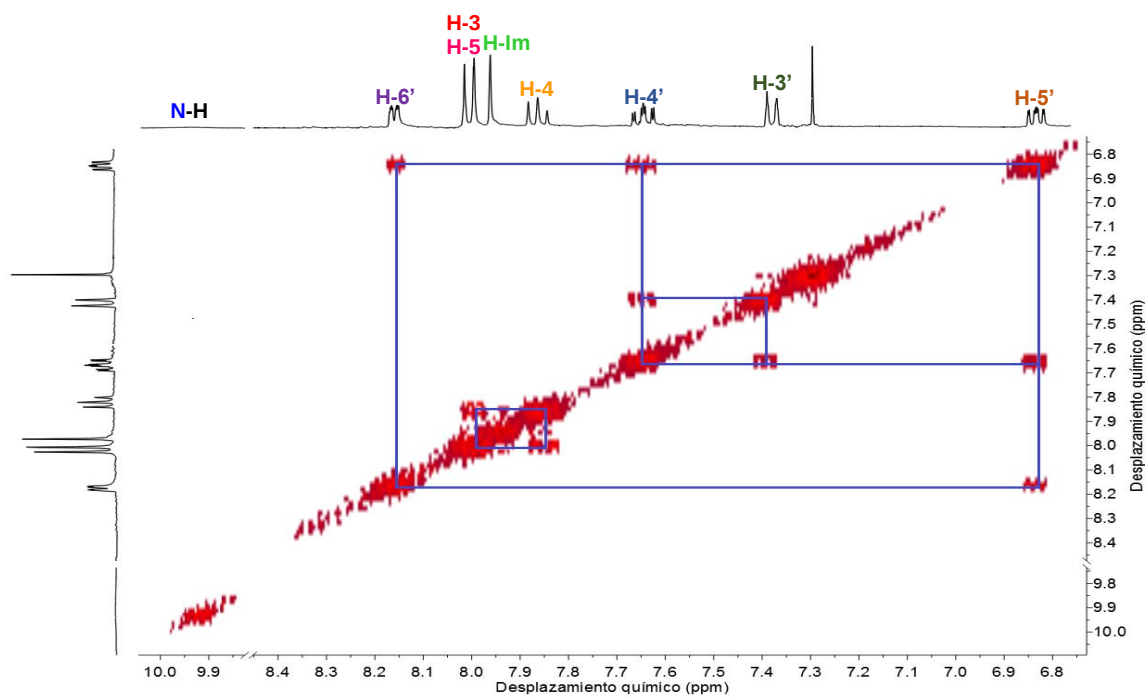




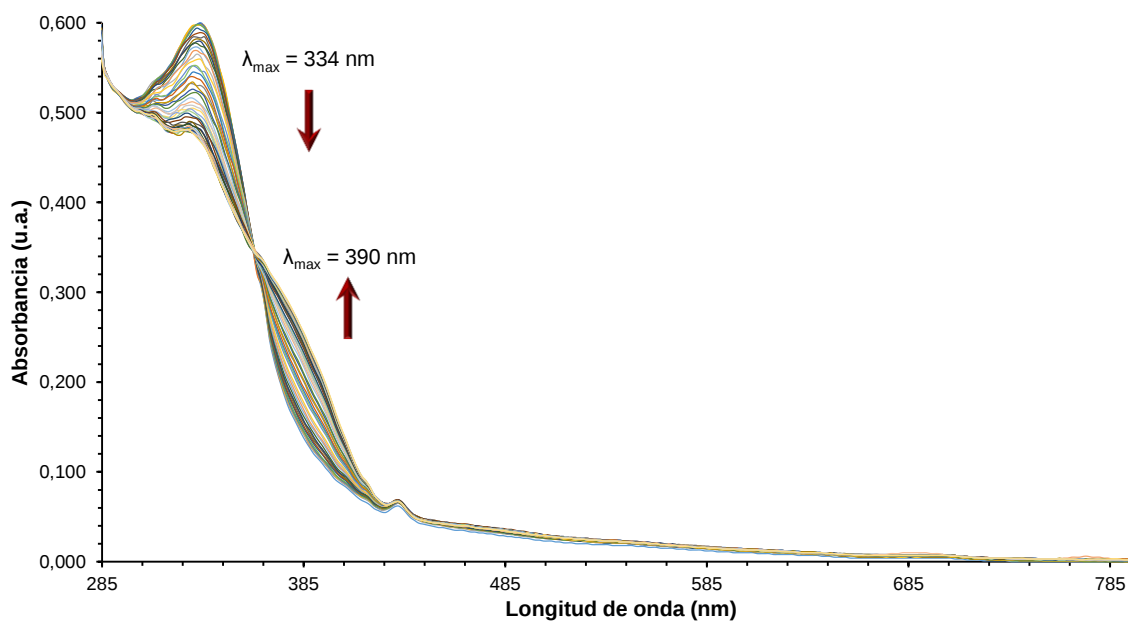
Anexo 3. Espectro COSY (400 MHz) de 3 en DMSO- $d_6$



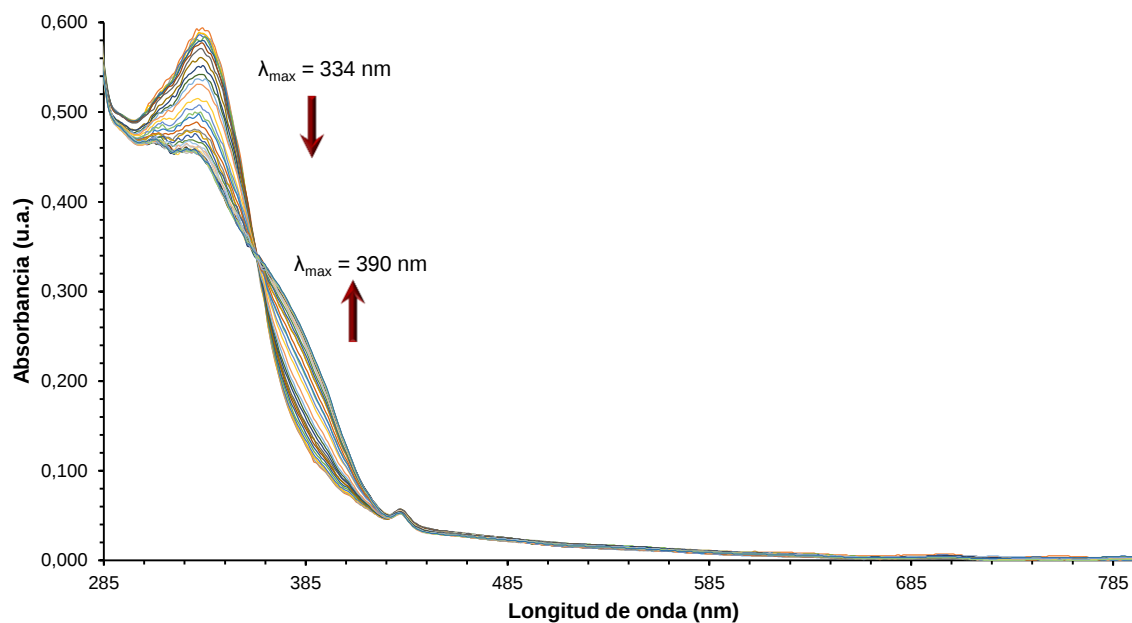
Anexo 4. Región alifática del espectro COSY (400 MHz) de 4 en CS<sub>2</sub>:CHCl<sub>3</sub>- $d$  10:1



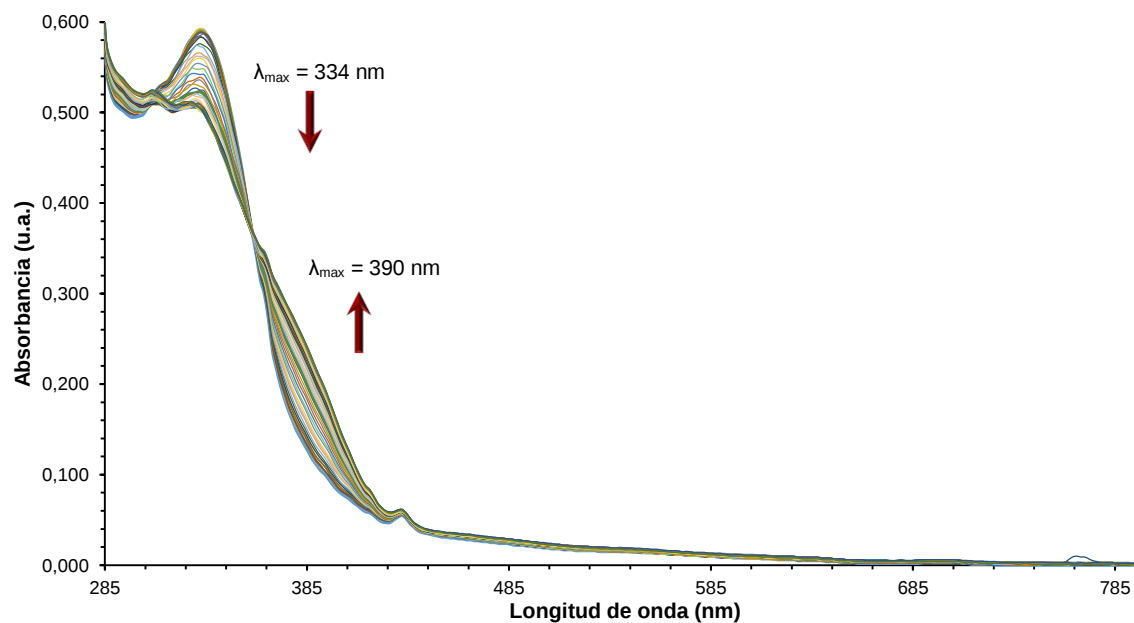
Anexo 5. Región aromática del espectro COSY (400 MHz) de **4** en CS<sub>2</sub>:CHCl<sub>3</sub>-*d* 10:1



Anexo 6. Titulación de **4** ( $1.2 \times 10^{-5}$  M) con Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en Tolueno:MeOH 10%



**Anexo 7.** Titulación de **4** ( $1.2 \times 10^{-5}$  M) con  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en Tolueno:MeOH 10%



**Anexo 8.** Titulación de **4** ( $1.2 \times 10^{-5}$  M) con  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en Tolueno:MeOH 10%