



Fecha de presentación del Informe: Día Mes Año

Datos generales del Proyecto

Código del proyecto:			
Título del proyecto: SÍNTESIS DE MARCOS METALO-ORGÁNICOS BASADOS EN COMPUESTOS HIDRAZÓNICOS Y FULLERÉNICOS PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS			
Facultad o Instituto Académico: FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS.			
Departamento o Escuela: DEPARTAMENTO DE QUÍMICA			
Grupo (s) de investigación: Grupo de Investigación en Síntesis Organometálica y Catálisis (GISIOMCA). Síntesis y Mecanismos de Reacción en Química Orgánica (SIMERQO) Grupo de Electroquímica (GELEC)			
Investigadores	Nombre	Tiempo asignado	Tiempo dedicado
Investigador Principal	Esperanza Galarza	10 h, 18 m	10 h, 18 m
Co-investigadores	Manuel Chaur	5 h, 18 m	5 h, 18 m
	Walter Torres	5 h, 18 m	5 h, 18 m

1. Resumen ejecutivo:

La disminución de los recursos energéticos basados en combustibles fósiles y la creciente demanda de energía asociada al incremento de la población ha generado la necesidad de pensar en metodologías alternas para la generación de energía. De estas la luz solar se proyecta como una de las más promisorias. Actualmente la mayoría de dispositivos fotovoltaicos se componen de celdas de silicio que ofrecen una eficiencia de conversión de hasta el 38% no obstante los procesos de fabricación basados en silicio cristalino de alta pureza son altamente costosos, lo que ha cambiado el interés hacia sistemas orgánicos. Si bien las metodologías de fabricación de estos componentes orgánicos son relativamente baratas, estos sistemas carecen de la eficiencia de conversión (10% actualmente)¹; presentan problemas de reproducibilidad² y en general sus tiempos de vida útil son cortos.³

Tomando esto en cuenta se buscó el desarrollo de un sistema mesoporoso MOFs que contenga en su estructura la topología donor-aceptor utilizando como donor los átomos metálicos de las heterouniones metal-ligando y como aceptor moléculas orgánicas que contengan fullereno C₆₀ considerado uno de los mejores aceptores para la fabricación de sistemas de fotoconversión. Durante el desarrollo de este proyecto se realizó la síntesis de una nueva estructura pirazolin y pirrolidin [60] fullerenos con la introducción del motivo hidrazona. También se realizó la

preparación del sistemas Tris-2,4,6-(2-pirimidilo)-1,3,5-triazina (Tpymt) de igual forma se encontró mediante el método de Jobs y Benesi-Hildebrand que ambos estructuras forman complejos con Zn y Cd en proporción 1-1, por último se realizaron estudios electroquímicos sobre los compuestos fullerenicos determinando un efecto anódico y catódico en la introducción del grupo pyrazonlin y pirrolidin, además de encontrar un marcado efecto de los metales sobre los potenciales de reducción.

Abstract.

Solar light project itself as the solution to the contamination problems caused by the used of fossil fuels and the increasing demand on energy. Nowadays fotovoltaic devices are build using crystalline silicon, this devices have a conversion rate of 38% sadly silicon it is not an abundant metal on earth and this make the production very expensive. Considering this many researchers have shifted the investigation in photovoltaics to the use of organic materials but this comes with bigger problems and obstacles like low conversion rate, low reproducibility and short lifetime.

To increase the knowledge in this system and trying to created cheaper and cheaper ways to produce fotovoltaic devices we proposed the preparation mesoporous materials (MOFs) based on Donor-acceptor systems using metals as donors and organic fullerenic derivatives as acceptors. To achieve this we sintetized novel pyrazolino and pyrrolidino[60]fullerenes and a new Tris-2,4,6-(2-pirimidil)-1,3,5-triazine (Tpymt) and fully characterize the organic ligands as well as some complexes with different metals. In this work, we found an affinity of our ligands to bind to bigger metals. We also prove the effect of the exhoedral moiety in the redox potential of the fullerenic compounds which could allow the conscious tuning of its properties to achieve better materials for photovoltaic devices.

SÍNTESIS DE MARCOS METALO-ORGÁNICOS BASADOS EN COMPUESTOS HIDRAZÓNICOS Y FULLERÉNICOS PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

1.1 OBJETIVOS.

1.1.1 General

Preparar marcos metalo-orgánicos basados en la unión entre metales de transición (rutenio, cobalto y zinc) con uniones orgánicas derivadas de la tris-2,4,6-(2-pirimidil)-1,3,5-triazina (TPymT) y fullerenos funcionalizados como potenciales componentes de sistemas fotovoltaicos.

1.1.2 Específicos

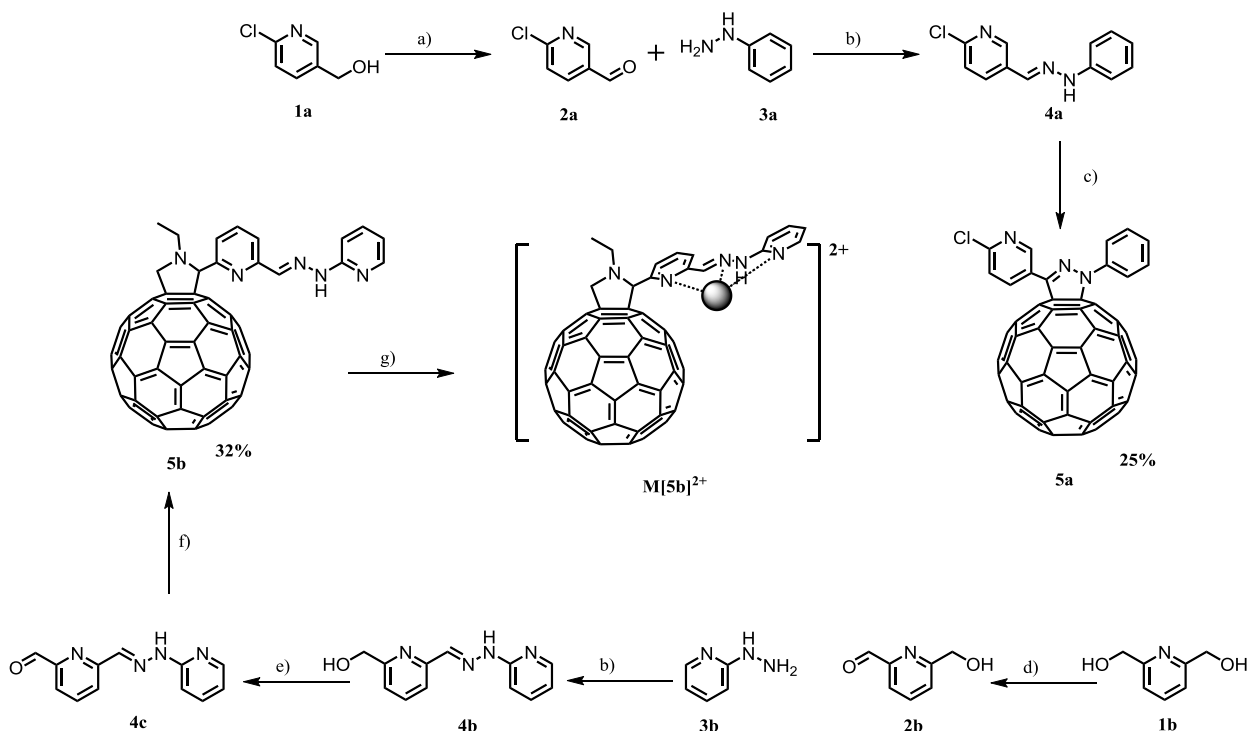
- Sintetizar la tris-2,4,6-(2-pirimidil)-1,3,5-triazina (TPymT).

- Sintetizar la 2-cloro-5-((2-fenilhidrazono)metil)piridina.
- Sintetizar un sistema pirazolino[60]fullereno empleando 2-cloro-5-((2-fenilhidrazono)metil)piridina y C_{60} a través de una cicloadición 1,3-dipolar.
- Preparar marcos metalo-orgánicos por medio del auto-ensamblaje de TPymTy/ C_{60} con metales de transición.
- Caracterizar los materiales obtenidos por medio de resonancia magnética nuclear (1H , ^{13}C y técnicas bidimensionales), espectroscopía infrarroja, UV-vis, espectroscopía de fluorescencia, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico, análisis elemental, espectrometría de masas, microscopía electrónica y difracción de rayos X.
- Estudiar las propiedades electroquímicas de los materiales sintetizados mediante diferentes técnicas voltamperométricas, de onda cuadrada y onda cíclica, medidas de impedancia entre otras

1.2 Metodología

1.2.1 Preparación de Uniones Orgánicas.

1.2.1.1 Síntesis de Pirazolin y Pirrolidin [60] fullereno hydrazonas.



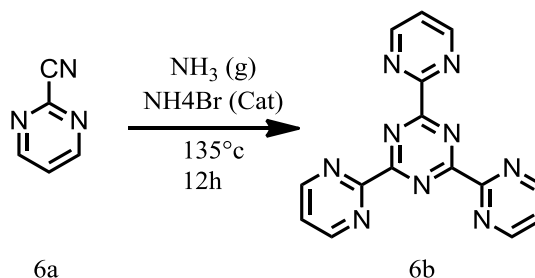
Esquema 1. Síntesis de derivados Fullerenicos **5a-b**. (a) clorocromato de piridinio,

CH_2Cl_2 , RT; **(b)** Etanol, Reflux; (c) C_{60} Et_3N .piridina, Tolueno, RT; **(d)** MnO_2 CHCl_3 , reflujo; (f) C_{60} , N-etilglicina, reflujo; **(g)** $[\text{M}]^{2+}$ ($\text{M}=\text{Zn}$, Cd , Fe), metanol, reflujo.

Los derivados fullerénicos fueron preparados a través de una síntesis en varios pasos, en la que el primer paso consistió en la preparación de los aldehídos **2a-b** los cuales se obtuvieron a través de distintas oxidaciones usando PCC o MnO_2 como agentes oxidantes. Una vez obtenidos los aldehídos se prosiguió a la formación de las *E*-hidrazonas **4a-b** las cuales se obtuvieron al mezclar las hidracinas **3a-b** con los aldehídos en reflujo. La hidrazona **4b** fue nuevamente oxidada con MnO_2 para obtener el compuesto hidrazonico **4c**. Estos compuestos fueron confirmados a través de distintas técnicas espectroscópicas.

Las hidrazonas **4c** y **4a** fueron unidas al fullereno a través de una ciclo-adición 1-3 dipolar similares a algunas anteriormente reportadas,⁴ y purificada a través de cromatografía en columna. Los resultados fueron confirmados por espectroscopia de RMN-H y U-V Vis.

1.2.1.2 Síntesis de Tris-2,4,6-(2-Pirimidilo)-1,3,5-Triazina (Tpymt).



Esquema 2. Síntesis del ligando Tpymt

La trimerización de la 2-cianopirimidina se realizó en presencia de amoníaco y utilizando NH_4Br como catalizador la mezcla de reactivos fue puesta en reflujo por 12 horas a una temperatura de 135°C ¹ el compuesto fue caracterizado por RMN-H (figura 1) en el que se detallan un doblete a 9,17 y 9,16 ppm que integra para 6 protones; también un multiplete 7,74-7,73 y 7,72 ppm, que integra para tres protones que permiten identificar el éxito de la reacción.

1.2.2 Determinación estructural de los complejos usando los ligandos orgánicos

1.2.2.1 Determinación estructural de complejos Pirazolin y Pirrolidin [60] fullereno hidrazonas y los metales Fe, Zn y Cd a través del método de Benesi Hildebrand.

Una solución de **5b** en una mezcla Tolueno:MeOH 10%, fue adicionada a una celda de vidrio de 1cm de ancho, los espectros UV-Vis fueron tomados en el rango de 285-800nm

y se adicionó 1mL de una solución de la correspondiente sal del metal en tolueno:MeOH 10%. Este procedimiento se repitió con cada uno de los átomos metálicos.

1.2.2.2 Determinación estructural de complejos Tpy⁺mt y Zn Cd a través del método de Jobs.

Se prepararon soluciones de 40 ppm de Tpymt y 40 ppm de $\text{Cd}(\text{OTf})_2$; y 760 ppm $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ y 472 ppm de Tpymt. Las soluciones de ligando y metal se mezclan e inmediatamente se realizan las mediciones de los espectros de absorbancia UV-Vis. Paulatinamente se adiciona mayor número de equivalentes del ion metálico, se mezclan y posteriormente se toma el espectro UV-Vis cada 5 minutos. Las soluciones son almacenadas y se repite la toma de espectros después de 7 días de haber sido mezclados.

1.2.3 Caracterización electroquímica de de Pirazolin y Pirrolidin [60] fullereno hidrazonas y sus complejos metálicos.

Las propiedades electroquímicas de los compuestos **5a-b** y sus respectivos complejos fueron estudiados por voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría de onda cuadrada utilizando un sistema de 3 electrodos usando carbón vítreo como electrodo de trabajo y ferroceno como estándar interno.

Resultados obtenidos

SÍNTESIS DE LIGANDOS ORGÁNICOS.

Los ligandos orgánicos fullerénicos **5a-b** y Tpymt fueron sintetizados y caracterizados por técnicas espectroscópicas a continuación se enseñan los espectros de RMN-H de los ligandos orgánicos.

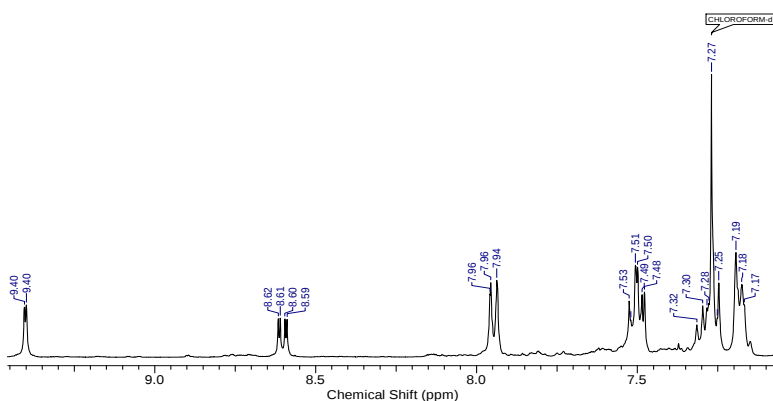


Figura 1. Espectro RMN-¹H (400 MHz) de 5a en CDCl₃.

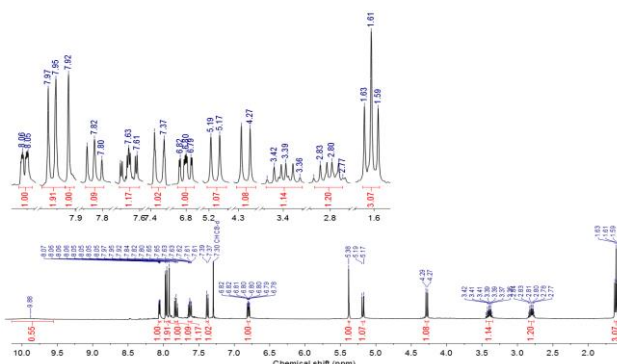


Figura 2. Espectro RMN-¹H (400 MHz) de 5b en CDCl₃

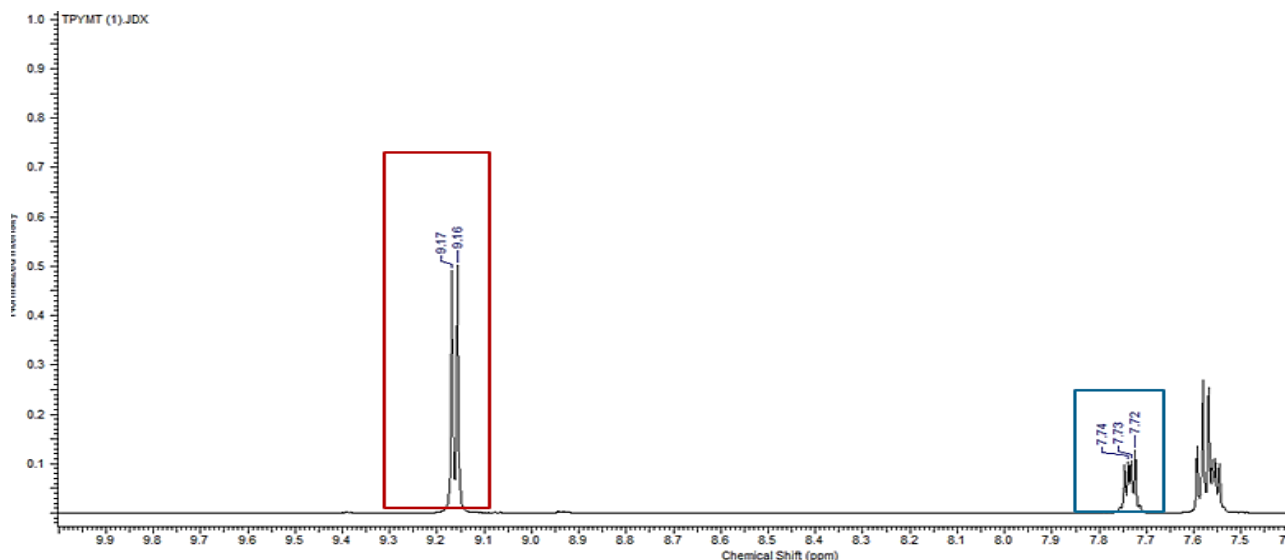


Figura 3. Espectro de RMN-¹H en DMSO-*d*₆ de Tpymt

DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPLEJOS USANDO LOS LIGANDOS ORGÁNICOS

Los complejos metálicos de **5b** fueron analizados a través de la técnica de Benesi-Hildebrand; los resultados más relevantes se observan en la siguiente tabla.

Tabla 1. Resultados de la linearización de las gráficas de $1/\Delta A$ vs $1/C_{M^{2+}}$. (T = 26 °C)

M ²⁺	<i>m</i> (10 ⁻⁵ M)	<i>a</i>	<i>R</i>	$\Delta\epsilon$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	<i>K</i> (10 ⁵ M ⁻¹)	<i>r</i> _{ion} (Å) ^[23]
Fe ²⁺	4,21 ± 0,0	6,68 ± 0,04	0,9958	12720 ± 151	1,59 ± 0,03	0.70
Zn ²⁺	3,72 ± 0,05	8,39 ± 0,03	0,9977	10128 ± 107	2,26 ± 0,03	0.74
Cd ²⁺	2,40 ± 0,03	7,40 ± 0,02	0,9976	11477 ± 119	3,09 ± 0,04	0.95

Las constantes de equilibrio y los cambios en la absortividad molar muestran que el compuesto **5b** exhibe mayor afinidad por centros metálicos de gran radio de igual forma la aparición de un único punto de intersección entre los barridos de absorbancia (figura 5) permiten determinar que la estequiometría metal ligando es 1:1, esto gracias al bajo Angulo de tensión y la estabilidad que le brindan los anillos formados por la quelación de iones de gran tamaño.

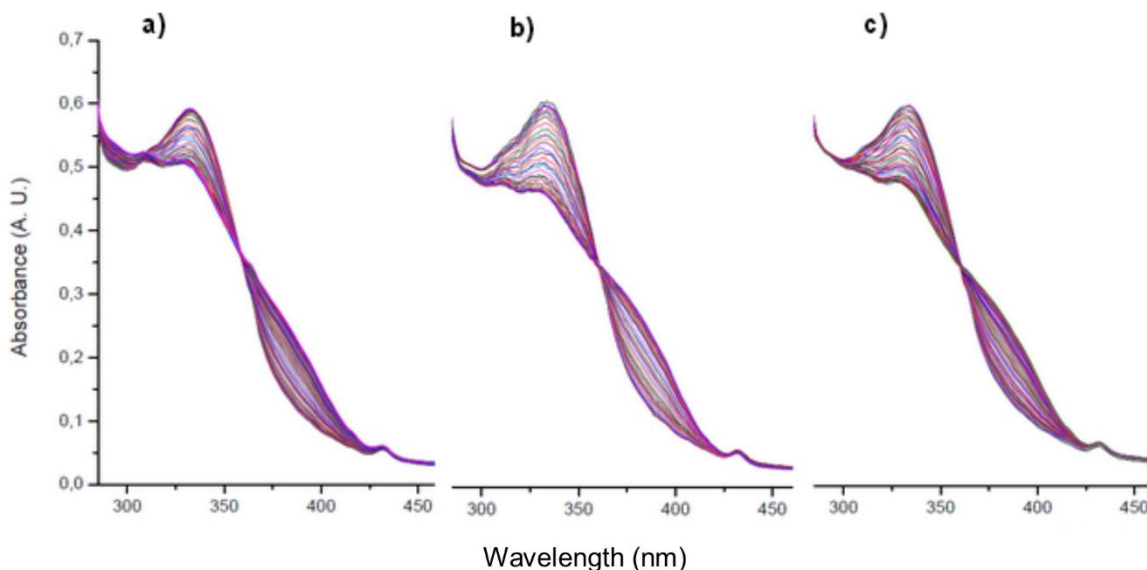


Figura 5. Titulación de 5b (1.2×10^{-5} M) con M^{2+} en Tolueno:MeOH 10%. a) $Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; b) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; c) $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Longitud de onda en nanómetros.

Los complejos de Tpymt con Zn^{2+} y Cd^{2+} se analizaron con el método de Jobs en este se determinó que la intersección de ambas graficas se generó en la fracción molar $X=0,5$ lo que indica que la estequiometria del complejo es 1:1 esto se explica pues una vez se liga el primer metal al compuesto orgánico este pierde densidad de carga impidiendo la entrada de un segundo o tercer metal al complejo. Sin embargo es importante decir que los estudios tanto de Tpymt como de los ligandos fullerénicos se realizaron a temperatura ambiente y sin presión alguna que favoreciera la formación del complejo.

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE DE PYRAZOLIN Y PIRROLIDIN [60] FULLERENO HYDRAZONAS Y SUS COMPLEJOS METÁLICOS.

El compuesto **5a** exhibe cinco picos de reducción en la ventana del solvente, estos picos poseen un corrimiento anódico de 0,09V comparadas con los del C_{60} . En

contraste **5b** presenta corrimiento catódico en sus potenciales de reducción (ver tabla 2). Éste fenómeno se entiende en la saturación del enlace C=C que incrementa la energía del LUMO y por tanto incrementa la diferencia energética HOMO-LUMO. Es de resaltar que este cambio muestra el efecto de la adición de diversos motivos exhoedricos sobre las características electroquímicas y más sobre su efecto en el gap de la banda HOMO-LUMO esta característica se puede aprovechar para realizar un modulamiento que permita crear compuestos más aptos para el desarrollo de materiales fotovoltaicos.

Tabla 2. Potenciales Redox de derivados fullerénicos **5a-b** vs Ferrocene in THF (V)^a

Compuesto	E ¹ _{1/2 Red}	E ² _{1/2Red}	E ³ _{1/2Red}	E ⁴ _{1/2Red}	E ⁵ _{1/2Red}
5a	-0.82	-1.31	-1.92	-2.21	-2.52
5b	-0.98	-1.49	-2.14	-2.65	
C₆₀	-0.91	-1.46	-2.01	-2.30	

Por otra parte la coordinación parece tener un efecto muy marcado sobre los potenciales de reducción por ejemplo Fe[5b]²⁺ muestra su primer pico de reducción en -0,43V y otros cuatro picos que se encuentran desplazados anódicamente frente al ligando libre, en el caso de Cd²⁺ este no presenta diferencias frente al compuesto libre mientras que el Zn²⁺ presenta corrimientos catódicos (Figura y tabla 3)

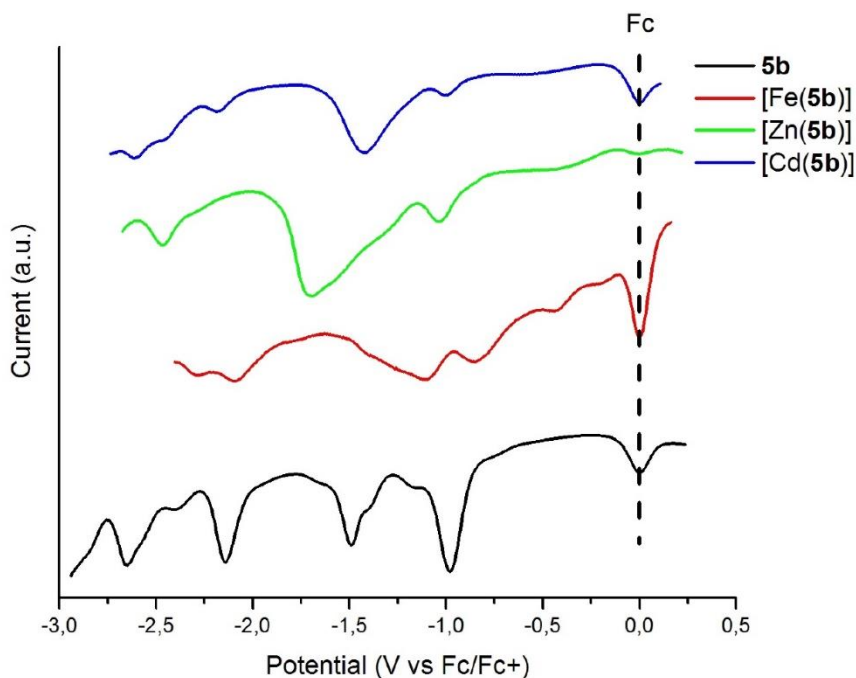


Figura 6. OSWV de **5b** y sus complejos de Fe^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} .

Tabla 3. Potenciales redox de **5b** y sus complejos metálicos vs Ferroceno in THF (V)^a

Compuesto	$E^{1/2}_{\text{Red}}$	$E^{2/2}_{\text{Red}}$	$E^{3/2}_{\text{Red}}$	$E^{4/2}_{\text{Red}}$
5b	-0.98	-1.49	-2.14	-2.65
Fe[5b]²⁺	-0.43	-0.85	-1.10	-2.09
Zn[5b]²⁺	-1.03	-1.69	-2.46	
Cd[5b]²⁺	-0.99	-1.42	-2.18	-2.61

^aElectrodo de trabajo: carbono vítreo; contra-electrodo cable de Pt; pseudoreferencia : cable de plata; TBAPF₆ como electrolito soporte, velocidad de barrido 0.1 Vs⁻¹

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Se sintetizaron nuevos ligandos orgánicos de tipo fulleropirrolidin y fulleropirazolin via cicloadición 1,3. Además se preparó el ligando Tpymt via trimerización de la

cianopirimidina; adicionalmente se obtuvieron complejos metálicos de los compuestos orgánicos y se determinaron sus constantes de asociación y su relación estequiométrica indicando la posibilidad de usarlos como andamios para el desarrollo de MOFs u otros materiales con capacidad de autoensamble.

Se determinó que la distancia HOMO-LUMO del fullereno puede ser modificada con la adición de diferentes motivos exhoedricos y más aun con la adición de diversos metales lo que permite un modulamiento de las características indispensables para el uso de este tipo de ligandos en aplicaciones fotovoltaicas.

Si bien los estudios preliminares indican la posibilidad de utilizar estos compuestos orgánicos como andamios en materiales mesoporosos (MOFs) no se lograron obtener MOFs debido a que las condiciones de reacción no propiciaron su formación. En dicho sentido, se mezclaron los ligandos 5b y Tpy_{mt} con un equivalente de Zn(II) o Cd(II), resultando en la formación del complejo con 5b y no en una red tridimensional. Lo anterior se atribuye a la disminución del carácter coordinante del compuesto Tpy_{mt} una vez se efectúa la primera coordinación.

En la actualidad se están llevando a cabo cálculos a nivel de DFT que permitan entender cómo se redistribuye la densidad electrónica después de la primera coordinación en Tpy_{mt}. Dicha labor hace parte del trabajo de grado de una estudiante de pregrado.

Es también de anotar que aunque se presentan productos relacionados con el desarrollo del proyecto, a lo largo de los meses de ejecución se tuvieron muchos inconvenientes principalmente con los estudiantes vinculados quienes por diversas razones abandonaron el trabajo, siendo necesario volver a empezar con nuevos integrantes. Además se suman los excesivos tiempos de espera en la compra de materiales y de las ya conocidas demoras por los continuos cambios de formatos a la hora de realizar cualquier tipo de compra. Para poner en contexto, se encuentra la parte donde debían coordinar los ligandos Tpy_{mt}, 5b y los iones metálicos. Resulta que los reactivos para preparar la Tpy_{mt} nunca llegaron, primero por demoras internas, luego el

proveedor manifestó inconvenientes con la aduana y finalmente se informó que la compañía BMSS entró en banca rota. Esta parte final del proyecto, y de hecho la más importante pues se suponía que tendríamos los MOFs nunca se llevó a cabo. Los resultados mostrados para la Tpymt se deben gracias a colaboraciones internacionales que amablemente nos regalaron algo de 2-cianopirimidina, luego debimos inventar un sistema para generar in situ amoniaco gaseoso para realizar la trimerización ya que el amoniaco gaseoso tampoco nos lo despacharon por que se requerían permisos por parte de la universidad y que aunque se hizo el trámite correspondiente la universidad no nos entregó.

2. Productos:

Tabla No. 1. **Cantidad y tipo de productos pactados en el *Acta de Trabajo y Compromiso* y productos finalmente presentados**

TIPO DE PRODUCTOS	No. de PRODUCTOS PACTADOS	No. de PRODUCTOS PRESENTADOS
Productos de nuevos conocimientos		
Artículo completo publicado en revistas A1 o A2	2	3
Artículo completo publicados en revistas B	0	0
Artículo completo publicados en revistas C	0	0
Libros de autor que publiquen resultados de investigación	0	0
Capítulos en libros que publican resultados de investigación	0	0
Productos o procesos tecnológicos patentados o registrados	0	0
• Prototipos y patentes	0	0
• Software	0	0

TIPO DE PRODUCTOS	No. de PRODUCTOS PACTADOS		No. de PRODUCTOS PRESENTADOS	
Productos o procesos tecnológicos usualmente no patentables o protegidos por secreto industrial	0		0	
Normas basadas en resultados de investigación	0		0	
Formación de recursos humanos	No. de estudiantes vinculados	No. de tesis	No. De estudiantes Vinculados	No. De tesis
Estudiantes de pregrado	2	2	2	2
Semillero de Investigación	2	0	2	0
Estudiantes de maestría	1	0	1	1
Estudiantes de doctorado	0	0	0	0
Productos de divulgación				
Publicaciones en revistas no indexadas				
Ponencias presentadas en eventos (congresos, seminarios, coloquios, foros)	No. de ponencias nacionales	No. de ponencias internacionales	No. de ponencias nacionales	No. de ponencias internacionales
Ponencias en eventos de divulgación científica	2	0	2	0
Propuestas presentadas en convocatorias externas para búsqueda de financiación.	1		1	0

Tabla No. 2. Detalle de productos.

Tipo de producto:	Articulo Revista Q1
Nombre General:	Journal of Physical Organic Chemistry, 2017, 30, e3601



Nombre Particular:	New pyrazolino and pyrrolidino[60]fullerenes: the introduction of the hydrazone moiety for the formation of metal complexes
Ciudad y fechas:	Aceptado 20 de mayo de 2016.
Participantes:	Elkin L. Romero , Andrea Cabrera-Espinoza , Nathaly Ortiz-Peña , Mónica Soto-Monsalve , Fabio Zuluaga , Richard F. D'Vries and Manuel N. Chaur
Sitio de información:	(wileyonlinelibrary.com) DOI: 10.1002/poc.3601
Formas organizativas:	Grupo de investigación en síntesis y mecanismos de reacción en química orgánica (SIMERQO)

Tipo de producto:	Artículo Revista Q1
Nombre General:	Journal of Molecular Structure 1119 (2016) 286e295
Nombre Particular:	Theoretical and experimental comparative study of a derivative from 2-pyridinecarboxaldehyde which exhibits configurational dynamics
Ciudad y fechas:	5 de septiembre de 2016
Participantes:	Mónica A. Gordillo, Mónica Soto-Monsalve, Gustavo Gutiérrez, Richard F. D'vries, Manuel N. Chaur
Sitio de información:	https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.055
Formas organizativas:	Grupo de investigación en síntesis y mecanismos de reacción en química orgánica (SIMERQO)

Tipo de producto:	Artículo Revista
Nombre General:	Revista Colombiana de Química. 2016, 45(3), 39-50
Nombre Particular:	Librerías combinatorias dinámicas basadas en acil-hidrazona: estudio del desarrollo termodinámico/cinético, dinámicas de configuración y de coordinación
Ciudad y fechas:	27 de Septiembre de 2017
Participantes:	Mónica A. Gordillo , Fabio Zuluaga , Manuel N. Chaur,



Sitio de información:	http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v45n3.61408 .
Formas organizativas:	Grupo de investigación en síntesis y mecanismos de reacción en química orgánica (SIMERQO)

Tipo de producto:	Ponencia Nacional
Nombre General:	II Congreso colombiano de Electroquímica
Nombre Particular:	Síntesis y caracterización electrónica y electroquímica de compuestos supramoleculares tipo rejilla[2x2]
Ciudad y fechas:	5 de octubre de 2016, Bucaramanga
Participantes:	Juan David Villada, Manuel N. Chaur ^a
Sitio de información:	http://cceq.uis.edu.co/
Formas organizativas:	Grupo de investigación en síntesis y mecanismos de reacción en química orgánica (SIMERQO)

Tipo de producto:	Ponencia Nacional
Nombre General:	II Congreso colombiano de Electroquímica
Nombre Particular:	Metalo-rejillas [2x2] a partir de sistemas bis(hidrazónicos): estudio de sus propiedades ópticas y electroquímicas
Ciudad y fechas:	4 de octubre de 2016, Bucaramanga
Participantes:	Norha Sanchez, Manuel N. Chaur ^a
Sitio de información:	http://cceq.uis.edu.co/
Formas organizativas:	Grupo de investigación en síntesis y mecanismos de reacción en química orgánica (SIMERQO)

Formación de recurso Humano

Tipo de producto	Cantidad	Completado	Producto
------------------	----------	------------	----------

Estudiantes de pregrado	de 2	100%	Tesis de grado: Monica Andrea Gordillo, Melissa Andrea Cabrera.
Estudiantes de semillero	de 2	50%	David Abelardo Fernandez
Estudiante de Maestría vinculado al proyecto	de 1	100%	Jorge Ivan Castro

3. Impactos actual o potencial:

Durante el desarrollo de este proyecto se obtuvo información valiosa para el uso de fullerenos en la producción de materiales mesoporosos MOFs, además de la síntesis de nuevos derivados fullerénicos, también se determinaron sus características en distintos complejos metálicos. En cuanto al impacto social colombiano este proyecto permitió el desarrollo de personal científico altamente capacitado con 2 estudiantes de pregrado en química y un estudiante inscrito al programa de Maestría en ciencias químicas.

REFERENCIAS.

1. *Solar Engineering of Thermal Processes*, 3rd edition, Duffie, J.A.; Beckman, W.A., Ed.; John Wiley & Sons; New Jersey, **2006**.
2. Thompson, B. C.; Frechet, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 58.
3. Sivula, K.; Ball, Z. T.; Watanabe, N.; Fréchet, J. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 206.
4. a) K. Matsumoto, K. Hashimoto, M. Kamo, Y. Uetani, S. Havase, M. Kawatsura, T.; Itoh, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 9226–9230. b) A. Ruiz, J. Coro, L. Almagro, J. A. Ruiz, D. Molero, E. E. Maroto, S. Filippone, M. A. Herranz, R. Martinez-Alvares, J. C. Sancho-Garcia, F. Di Melo, M. Suartes, N. Martin, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 2819–2826. c) M. Karakawa, T. Nagai, K. Adachi, Y. Ie, Y. Aso, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 20889–20895.
5. E. I. Lerner and S. J. Lipard, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5397.

Firma del investigador principal

VoBo. Vicedecano de Investigaciones