



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**Reconocimiento molecular de HAPs con un derivado de
perilendiimida: Integración de la evidencia experimental y
teórica en el diseño de sensores**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

M. en C. NADIA ALEJANDRA RODRIGUEZ URIBE

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. CAROLINA GODOY ALCÁNTAR

CUERNAVACA, MORELOS

Febrero de 2024



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas



Este trabajo se llevó a cabo bajo la dirección de la Dra. Carolina Godoy Alcántar, dentro del Laboratorio 223 de Química Supramolecular y Reconocimiento Molecular en las instalaciones del Centro de Investigaciones Químicas, IICBA, de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

Se contó con el apoyo de los equipos analíticos del Laboratorio Nacional de Estructura de Macromoléculas, LANEM y del CIICAP; además de los recursos computacionales del grupo de Fisicoquímica Teórica del Centro de Investigaciones Químicas y la beca de Posgrado de CONACYT. No. CVU 739329 en el periodo febrero 2019-enero 2023.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Carolina Godoy Alcántar por su guía, apoyo, confianza y todas las enseñanzas dentro y fuera del laboratorio, sin duda ha sido una influencia positiva en mi formación y durante todos estos años trabajando juntas.

A los miembros de mi comité tutorial Dra. María Luisa Betancourt, Dra. Marcela López y Dr. Jean-Michel Grêvy por sus valiosas aportaciones y comentarios cada semestre durante el desarrollo de este proyecto.

Al comité evaluador: Dra. Marisol Güizado, Dra. Margarita Bernal, Dra. Vivechana Argwal, Dr. Edmundo Guzmán, Dr. Alejandro Dorazco, Dr. Jean-Michel Grêvy, Dra. Marcela López, por su tiempo, correcciones y comentarios en este documento.

A la Dra. Margarita Bernal Uruchurtu por su gran ayuda en la parte teórica de este trabajo y por todo el apoyo y enseñanzas recibidas.

Al Dr. Everardo Jaime Adán por su aportación en la parte teórica.

A los compañeros del CIQ y de laboratorio que me acompañaron a lo largo del doctorado: Arbeli, Daniela, Ximena, Alejandra G., Alejandra A. y José Luís.

A los técnicos de los equipos analíticos.

A mi familia por todo su apoyo y cariño.

PUBLICACIÓN

Nadia Alejandra Rodríguez-Uribe, Rodrigo Contreras-Martínez, Everardo Jaime-Adán, María Luisa García-Betancourt, Margarita I. Bernal-Uruchurtu, Carolina Godoy-Alcántar. "Double Hook Perylene Diimide as a New Receptor for PAHs: An Experimental and Theoretical Study". *ChemPhysChem*, 2023, 1-12, <https://doi.org/10.1002/cphc.202300071>

Los resultados de este trabajo se presentaron en:

Celebración del 25 Aniversario del CIQ

"Estudio de nueva perilendiimida como receptor de moléculas aromáticas"
Póster virtual, 3 de mayo de 2021

The #LatinXChem Twitter Conference 2021

"Estudio de nueva perilendiimida como receptor de moléculas aromáticas"
Póster virtual en twitter #Phys09 ; 20 de septiembre de 2021

1st Summer School in Supramolecular Chemistry

"New perylenediimide as a receptor for aromatic molecules and its applications"
Póster; Santa Margherita di Pula (CA), Italia del 29 de mayo al 2 de junio 2022

V Simposio Mexicano de Química Supramolecular

"Perilendiimida: Receptor de moléculas aromáticas"
Presentación oral corta; Congreso virtual, Tijuana B. C., del 24 al 26 de agosto 2022

XX Reunión Mexicana de Química Teórica y Computacional

"Interacciones no covalentes entre una perilendiimida con huéspedes aromáticos"
Póster; Cuernavaca, Morelos, México del 17 al 19 de noviembre 2022

ÍNDICE

ÍNDICE.....	i
Lista de abreviaturas.....	iv
Resumen	1
Summary	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1 Remoción de hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	5
2.2 Reconocimiento molecular de HAP	6
2.3 Compuestos derivados de perileno.....	10
2.3.1 Perilendiimidias	10
3. JUSTIFICACIÓN.....	17
4. HIPÓTESIS.....	18
5. OBJETIVOS.....	19
5.1 Objetivo general	19
5.2 Objetivos específicos.....	19
PARTE A.....	20
A1. METODOLOGÍA.....	21
A1.1 Reactivos.....	21
A1.2 Instrumentación	21
A1.3 Procedimiento experimental	21
A1.3.1 Síntesis de PDI	21
A1.3.2 Titulaciones espectrofotométricas.....	22
A1.3.2.1 Titulaciones en RMN de ¹ H	22
A1.3.2.2 Titulaciones en UV-vis.....	22
A1.3.2.3 Titulaciones en fluorescencia.....	23
A2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
A2.1 RESULTADOS.....	24

A2.1.1 Caracterización de PDI.....	24
A2.1.1.1 Espectroscopía UV-vis y fluorescencia.....	29
A2.1.1.2 Cálculo del rendimiento cuántico.....	31
A2.1.1.3 Voltametría cíclica.....	33
A2.1.1.4 Cálculo de constante de dimerización.....	35
A2.1.1.5 Solvatocromía de PDI.....	37
A2.1.1.6 Caracterización en FESEM.....	41
A2.1.2 Estudios de reconocimiento molecular de HAPs (hidrocarburos aromáticos policíclicos) por PDI.....	42
A2.1.2.1 Titulaciones por espectroscopia de UV-vis.....	42
A2.1.2.2 Titulaciones por fluorescencia.....	47
A2.1.2.3 Titulaciones en RMN de ¹ H.....	50
A2.1.2.4 Imágenes FESEM de los complejos.....	57
A2.2 DISCUSIÓN.....	58
A3. CONCLUSIONES.....	62
PARTE B.....	63
B1. MODELOS TEÓRICOS PARA PROFUNDIZAR EN EL RECONOCIMIENTO MOLECULAR.....	64
B2. METODOLOGÍA.....	65
B3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	66
B3.1 Estructuras de PDI y los complejos PDI–HAP.....	66
B3.1.1 PDI.....	66
B3.1. 2 Complejos PDI–HAP.....	68
B3.2 Interacción anfitrión–huésped.....	74
B3.2.1 Energías de interacción.....	74
B3.2.2 NCI.....	77
B3.3 Estructura electrónica de PDI y los complejos PDI-HAP.....	80
B3.3.1 PDI.....	80
B3.3.2 Complejos PDI-HAP.....	81
B4. CONCLUSIONES.....	85

PARTE C	86
C1. DESARROLLO DEL SENSOR EN ESTADO SÓLIDO	87
C2. DETECCIÓN DE METANOL EN BEBIDAS ALCOHÓLICAS ADULTERADAS	91
C2.1 Sensor en solución para la detección de metanol.....	91
C2.1.1 Objetivo	92
C2.1.2 Metodología del desarrollo del sensor	92
C2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	92
C2.2.2 Pruebas con bebidas alcohólicas comerciales.....	96
C2.2.3 Conclusiones y comentarios	99
6. PERSPECTIVAS	100
7. APÉNDICE.....	101
7.1 SÍNTESIS DE PDI.....	101
7.2 Cálculo de coeficiente absorptividad molar (ϵ).....	102
7.3 Voltametría cíclica	103
7.4 Experimentos de JOB para el cálculo de la estequiometría del complejo PDI–huésped	104
7.5 Tablas de desplazamientos químicos (en ppm) y constantes de acoplamiento (J en Hz) de PDI en las titulaciones de PDI con los HAPs, de RMN ^1H .	106
7.6 Graficas de NCI.....	110
7.7 Imágenes FESEM de los HAP.....	114
7.8 Cálculo de LOD y LOQ.....	115
8. REFERENCIAS	117

Lista de abreviaturas

PDI

perilendiimida

HAP

Hidrocarburo Aromático
Policíclicos

UV-vis

Ultravioleta visible

RMN

Resonancia magnética
nuclear

DEPT-Q

*Distortionless
Enhancement by
Polarization Transfer*

CPMAS

*Cross-Polarization Magic-
Angle-Spinning NMR*

HRMS

Espectroscopia de masas
de alta resolución

ITC

Calorimetría de titulación
isotérmica

FESEM

Microscopía electrónica de
barrido de emisión de
campo

SERS

*Surface-Enhanced Raman
Spectroscopy*

TEM

Microscopía electrónica de
transmisión

AFM

Microscopía de fuerza
atómica

DFT

Teoría de funcionales de la
densidad

DFA

Aproximación de
funcionales de la densidad

SAPT(DFT)

Teoría de perturbaciones
adaptadas por simetría

TD-DFT

Teoría de funcionales de la
densidad dependiente del
tiempo

NCI

Interacciones no
covalentes

SM

Método Supermolecular

Abs

Absorbancia

K_d

Constante de dimerización

K_a

Constante de asociación

M

Molaridad

ppm

Partes por millón

MHz

Mega Hertz

mg

Miligramos

μ g

Microgramos

ml

Mililitros

μ l

Microlitros

nm

Nanómetros

ng/L

Nanogramos por litro

μ g/L

Microgramos por litro

ϵ

Coficiente de
absortividad molar

V

Volts

mV

Milivolts

μ A

Microampers

ϕ
Rendimiento cuántico

Å
Angstroms

$E_{1/2}$
Potencial de media onda

E_{ox}
Potencial de oxidación

E_{red}
Potencial de reducción

LOD
Límite de detección

LOQ
Límite de cuantificación

Resumen

Se sintetizó un derivado de perilendiimida con benciletilendiamina (PDI) en una reacción en un solo paso. La geometría que adopta tipo "doble anzuelo" permite la autoagregación con una constante $K_d \sim 10^8 \text{ M}^{-1}$ determinada por fluorescencia. La habilidad de PDI para reconocer hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) se estudió por medio de titulaciones en CHCl_3 en UV-vis, fluorescencia y RMN de ^1H . Las constantes de asociación calculadas ($K_a \sim 10^4 \text{ M}^{-1}$) siguen la tendencia pireno > perileno > fenantreno > naftaleno > antraceno. La formación de los complejos PDI-HAP resulta en una nueva banda en 567 nm, mientras que por fluorescencia se observa el apagamiento del máximo de emisión en 587 nm y por RMN de ^1H las señales de H1 y H2 de PDI se desplazan hacia frecuencias bajas. El análisis de FESEM muestra el cambio de la morfología inicial de PDI de globular a cilíndrica o planar al formarse los complejos. Los modelos teóricos de estos sistemas, utilizando DFT $\omega\text{B97X-D/6-311G(d,p)}$ demostraron ser útiles en la descripción de la formación del complejo y las tendencias observadas. La nueva banda a 567 nm característica en UV-vis, resultado de la formación del complejo, se debe a una transferencia de carga entre los orbitales de HAP hacia el anfitrión. SAPT(DFT) confirmó que las fuerzas que rigen la formación de los complejos son de intercambio y dispersión (interacciones $\pi-\pi$), pero el reconocimiento depende de los componentes electrostáticos de la interacción, que es una fracción minoritaria. Con los hallazgos experimentales y teóricos se diseñó un sensor en el cual PDI es depositada sobre una superficie de vidrio, para la remoción de HAP en cuerpos de agua.

Summary

We prepared a dibenzylamine perylene diimide derivative (PDI) in a one-step reaction. Its double hook structure allows for self-association with a constant of $K_d \sim 10^8 \text{ M}^{-1}$ determined by fluorescence. Its ability to bind PAHs was studied by UV-Vis, fluorescence, and ^1H NMR titrations in CHCl_3 . The calculated binding constants ($K_a \sim 10^4 \text{ M}^{-1}$) follow the trend pyrene > perylene > phenanthrene > naphthalene > anthracene. The complex formation signature in UV-vis is a new band at 567 nm, while in fluorescence there is quenching at the emission maxima at 587 nm, and ^1H NMR shows the shift to low frequencies for H1 and H2 PDI protons. FESEM analysis shows the morphological change from spheres into a rod-like or planar one after the complex formation. Theoretical modeling of these systems using DFT $\omega\text{B97X-D/6-311G(d,p)}$ proved helpful in rationalizing the complex formation and the observed association trend. The distinctive signal in UV-vis is due to a charge transfer in the complex from orbitals in the guest to the host. SAPT(DFT) confirmed that the driving forces in the complex formation are exchange and dispersion ($\pi-\pi$ interactions), but the recognition ability depends on the electrostatic component of the interaction, a minoritarian fraction. We design a sensor in which PDI is deposited on a glass surface for the removal of PAH in water.

1. INTRODUCCIÓN

Se ha definido a la química supramolecular como “la química de los ensamblajes moleculares y el enlace intermolecular”, por Jean-Marie Lehn quien ganó el premio nobel en 1987, por su trabajo en esta área. En un principio se definió a esta rama de la química en términos de interacciones no covalentes entre una molécula “anfitrión” y otra “huésped” dando como resultado un complejo anfitrión-huésped. Comúnmente el anfitrión se caracteriza por ser una molécula grande o agregados como enzimas o compuestos cíclicos de tamaño variable que poseen una cavidad, es decir, una molécula con sitios de enlace. Mientras que los huéspedes pueden ser un catión, un anión, un par iónico o moléculas más sofisticadas como hormonas, neurotransmisores, entre otros.

Las interacciones no covalentes consideran un gran número de efectos atractivos y repulsivos que cuando se estudian sistemas supramoleculares es vital considerar el papel que tienen en el huésped, el anfitrión y sus alrededores. Las interacciones no covalentes más importantes que influyen en la estabilidad y la formación de un complejo anfitrión-huésped son: las interacciones electrostáticas que involucran cargas permanentes, las interacciones dipolo inducidas, interacciones π - π y transferencia de carga, enlace de hidrógeno y el efecto hidrofóbico.

La *Semioquímica* es un área de la química supramolecular que estudia la producción de sensores moleculares, que son compuestos que llevan a cabo al mismo tiempo la tarea del reconocimiento molecular y la de sensor o identificación de un huésped. Generalmente se componen de una sola molécula o supermolécula que contiene una parte que es el receptor, otra que el espaciador y la parte que genera la señal (**Figura 1**). El sitio de enlace, es decir, el receptor reconoce al sustrato o huésped que a su vez se comunica con la unidad que genera la señal, puede ser un cromóforo, para producir una respuesta en forma de un cambio cuantificable, estos pueden ser de emisión, corriente, pH, color, etc. Al diseñar un sensor molecular funcional se requiere poner atención a ciertos criterios como: la estabilidad del sensor, la selectividad y afinidad al huésped, y la generación de una señal cuantificable por ejemplo medible por UV-vis o cualquier otra técnica detectable.

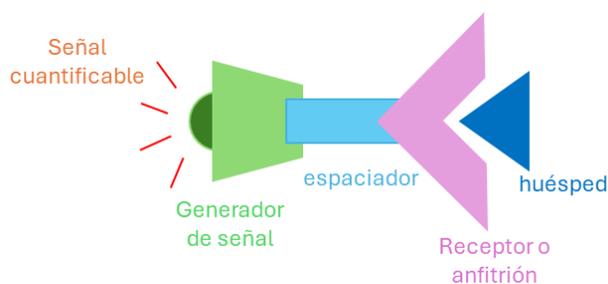


Figura 1. Representación de un sensor molecular

La contaminación por compuestos orgánicos derivados del petróleo como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) ha sido estudiada desde hace tiempo. Estos HAP's son un grupo predominante de compuestos orgánicos hidrofóbicos, que tienen 2 o más anillos de benceno combinados, en forma lineal, angular o en clusters. Algunos estudios indican que se pueden encontrar en varios ecosistemas y se pueden obtener de la quema de combustibles fósiles, del procesamiento de maderas, del escape de los automóviles y la quema de desperdicios¹. Existen más de 100 HAP's y casi siempre persisten en el ecosistema por muchos años debido a su baja solubilidad en agua y a la absorción en partículas sólidas. Haciendo el agua y los suelos, con los que están en contacto, no aptos para su uso o consumo. La presencia de estos PAHs advierte un riesgo significativo a los seres vivos ya que algunos de ellos presentan toxicidad, mutagenicidad y carcinogenicidad. De ahí la importancia de aislarlos, detectarlos o removerlos de forma exitosa.

Las perilendiimidias son compuestos aromáticos, generalmente de estructura plana favoreciendo los apilamientos π - π entre ellas. Además, presentan alta fluorescencia en estado sólido que se puede modular o modificar según la sustitución parcial o total en los anillos aromáticos o en la posición de la imina. Este tipo de estructuras facilita el intercambio electrónico, permitiendo ser una plataforma para la síntesis de materiales con propiedades ópticas y electrónicas singulares. Anteriormente se han descrito perilendiimidias que han detectado compuestos nitroaromáticos, sin embargo, su uso para el reconocimiento o detección de hidrocarburos aromáticos policíclicos no se ha explorado aún.

Este trabajo se divide en tres partes: en la primera, se describen los resultados del reconocimiento molecular de algunos HAP por la perilendiimida, empleando metodologías como espectroscopía de UV-vis, fluorescencia y RMN. En la siguiente, se aborda teóricamente la interacción PDI-HAP, usando un nivel de teoría que describe correctamente la densidad electrónica de las interacciones no covalentes en los complejos PDI-HAP. Finalmente, la última, integra los resultados experimentales y teóricos para el diseño de sensores de HAP basados en perilendiimida.

2. ANTECEDENTES

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son compuestos de carbono e hidrogeno organizados en diferente número de anillos aromáticos fusionados. Los HAP se caracterizan por ser moléculas sin carga, no polares, con electrones deslocalizados, presentan alta hidrofobicidad y pueden ser absorbidos en partículas sólidas, permitiendo que persistan en el medio ambiente por periodos largos. Se generan principalmente por la combustión incompleta de materiales orgánicos. Las emisiones generadas por la actividad humana son igual de significativas que las provenientes de fuentes naturales como el petróleo, los depósitos de carbón y la actividad volcánica, una vez emitidos se pueden depositar en suelos y cuerpos de agua (**Figura 2**). Abdel-Shafy y Mansour, presentan en su *review* el impacto ambiental y los riesgos a la salud humana que pueden tener los hidrocarburos aromáticos policíclicos que se encuentran en el agua o en los suelos².

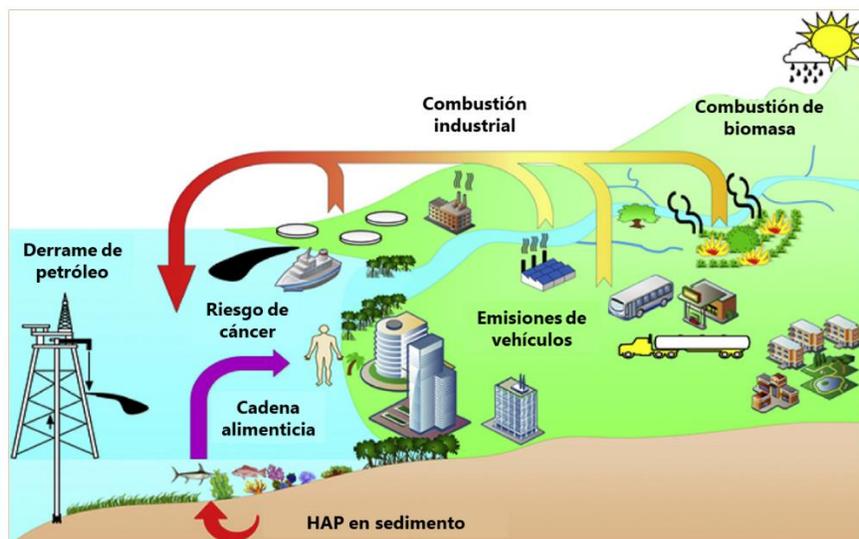


Figura 2. Ciclo de formación y deposición de HAP³.

Un estudio de la presencia de HAP a lo largo de las estaciones del año describe que los HAP encontrados en el agua son menos estables que los encontrados en los sedimentos de la costa, además que los HAP de bajo peso molecular son predominantes en la capa superficial del mar, mientras que los HAP de alto peso molecular abundan en los suelos de las costas⁴. Así mismo otro establece que existe mayor concentración de HAP en mares y ríos en temporadas de lluvias^{3,5}. Muchos de los HAP tienen propiedades que pueden resultar tóxicas, mutagénicas o cancerígenas a los humanos y al ecosistema marino². Por ejemplo, en las ostras, mejillones y almejas los HAP se depositan sobre los caparazones ocasionando problemas de reproducción y

sustento de la población, encogimiento y daño del caparazón, entre otras^{6, 7}. Existen también reportes del impacto en anfibios que presentan deformaciones, problemas en el crecimiento y desarrollo de las especies y la muerte de estos, al exponerse continuamente a algunos componentes del pavimento que contienen HAP⁸. Estas afectaciones en el ecosistema eventualmente alcanzan al ser humano, así también la exposición prolongada de este tipo de moléculas puede causar cáncer, además de su capacidad toxicológica^{2, 9, 3}. La persistencia de los HAP en el ambiente incrementa con el número de anillos aromáticos, por ejemplo, la vida media del fenantreno en el suelo o sedimentos varía de 16 a 126 días, mientras que para benzo[α]pireno, con 5 anillos aromáticos, puede ser de 229 a 1400 días¹⁰.

En la atmósfera, los niveles HAP detectados están entre <0.1 y 100 ng/m³, mientras que en el agua de las zonas costeras es generalmente de 50 ng/L, concentraciones mayores a este valor indican contaminación, llegándose a detectar hasta 10 000 ng/L. Las aguas subterráneas se consideran no contaminadas si el nivel encontrado está en el rango 0 – 5 ng/L. La concentración máxima permitida para agua potable o de consumo humano es de 1 ng/L¹¹. La Agencia Internacional de Investigación en Cáncer clasifica a los HAP por su capacidad carcinogénica^{2, 9}, que puede resumirse como: benzo[a]pireno = dibenzo[a,h]antraceno > benzo[a]antraceno > benzo[b]fluoranteno > benzo[j]fluoranteno > indeno [1,2,3- cd]pireno > fluoranteno > benzo[gh]pireno > pireno¹¹.

2.1 Remoción de hidrocarburos aromáticos policíclicos

La separación, identificación y el monitoreo de HAP, se han llevado a cabo principalmente por métodos cromatográficos¹², como cromatografía de gases con ionización de flama o un detector selectivo de masa y también por cromatografía de líquidos con detector en ultravioleta o fluorescencia¹¹. Es posible remover los HAP del medio ambiente, utilizando materiales adsorbentes en estado sólido¹³, como la gel de sílice, la alúmina y derivados, materiales basados en carbono, polímeros estampados molecularmente, entre otros. También se utilizan técnicas de biorremediación² y electrorremediación¹⁴ entre otros. Generalmente los HAP se encuentran en fases no acuosas y en la materia orgánica de los suelos, por lo que se vuelven potencialmente inaccesible para la remediación por biodegradación microbiana, que requiere un medio acuoso y contacto directo con los contaminantes, a pesar de esto existen ejemplos, uno de ellos es la biorremediación usando microorganismos que se han modificado, aislado y caracterizado para poder degradar diferentes HAPs. Algunas bacterias degradan e incluso pueden utilizar como su fuente de carbono a los HAP de bajo peso molecular, como naftaleno, fenantreno y antraceno. Algunas de las estrategias para la biodegradación de HAP en suelos, requieren de tratamientos secuenciales que pueden involucrar a bacterias y hongos en conjunto para completar la ruta de

degradación de una sola molécula, por ejemplo, en 2003 se identificaron 27 enzimas necesarias en la degradación de pireno¹⁰.

La electroremediación consiste en aplicar corriente para promover el movimiento de los contaminantes, HAP, usualmente esta técnica es una combinación de otras como por ejemplo el uso de surfactantes para aumentar la solubilidad de HAP, y con la corriente eléctrica facilitar el desplazamiento de los contaminantes¹⁵.

2.2 Reconocimiento molecular de HAP

En 2004 se prepararon nanopartículas de plata suspendidas o inmovilizadas en vidrio, que recubrieron con moléculas de calixarenos y que fueron empleadas para detectar cantidades traza (10^{-4} – 10^{-6} M) de HAPs por medio de espectroscopia de dispersión RAMAN de superficie mejorada (SERS). El calixareno absorbido 'captura' a la molécula de HAPs lo suficientemente cerca de la superficie metálica para que logre ser detectado por SERS (**Figura 3**). Estas interacciones se dan por apilamientos π - π que llevan a una transferencia de carga entre el complejo y la superficie metálica¹⁶.

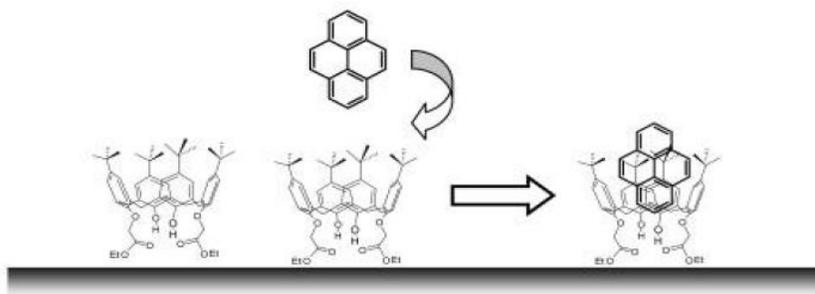
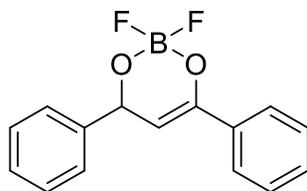


Figura 3. Representación gráfica de la formación del complejo anfitrión/huésped. La línea sobre la se encuentran los calixarenos y pireno representa la superficie de la nanopartícula de plata¹⁶.

En 2012 se reportó una molécula electrodeficiente, el difluoruro de boro(dibenzoilmetanato) (DBMBF2) (**Figura 4**)¹⁷, que puede discriminar eficientemente entre HAP ricos en electrones. El DBMBF2 presenta la interacción más fuerte con antraceno, seguida de naftaleno y fenantreno, con constantes de asociación calculadas de $11.3 \times 10^5 \pm 0.94 \text{ M}^{-1}$ para el primero y de $1.5 \times 10^5 \pm 1.03 \text{ M}^{-1}$ para el último.



DBMBF2

Figura 4. Compuesto DBMBF2 (difluoro de boro(dibenzoylmetanato))¹⁷.

En 2019 se reportó un complejo binuclear de Renio(I) para el reconocimiento de moléculas aromáticas (**Figura 5**), se calcularon las constantes de asociación para una variedad de HAPs, como naftaleno, antraceno, fenantreno y pireno, por UV-vis en CH₂Cl₂ a 25°C, con constantes que van de 1.3×10^4 a 3.5×10^4 M⁻¹ y en fluorescencia se observa un apagamiento de la señal. Los autores atribuyen los cambios en las constantes de asociación a la diferente transferencia de carga que se da por la formación de los complejos, los cuales son estabilizados por interacciones CH- π ¹⁸.

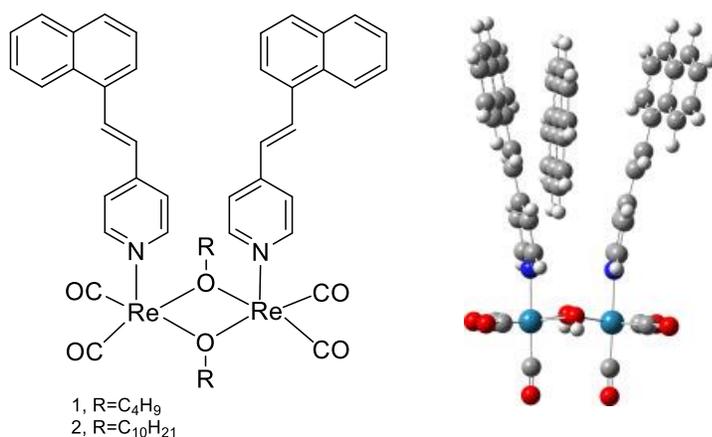


Figura 5. Estructura del Complejo binuclear de Renio(I) y representación del reconocimiento de una molécula aromática¹⁸.

Los compuestos o estructuras tipo caja ofrecen espacios confinados a nivel molecular con variedad de tamaños, formas y grupos funcionales, los cuales pueden utilizarse para el reconocimiento molecular selectivo o estereoselectivo, además de tener propiedades fotofísicas interesantes, entre otras. Existen ya reportados compuestos con estas características y uno de ellos es la caja octocatónica basada en tetrafeniletano¹⁹ que presenta fluorescencia, además de funcionar como molécula anfitrión para el reconocimiento de HAP (ej. coroneno) por medio de

interacciones electrostáticas y/o CH- π en medio orgánico y con colorantes solubles en agua. La estructura cristalina de la caja y del complejo 'cage \supset coronene' evidencia que la caja tiene estabilidad y rigidez en presencia o ausencia de los huéspedes que se alojan en su interior. Igualmente, puede formar complejos anfitrión-huésped con colorantes, como la sulfurodamina 101, con altos rendimientos cuánticos, tiempos de vida media más largos comparado con la caja sola. En la **Figura 6** se muestra la estructura de la caja octocatiónica y su complejo con coroneno.

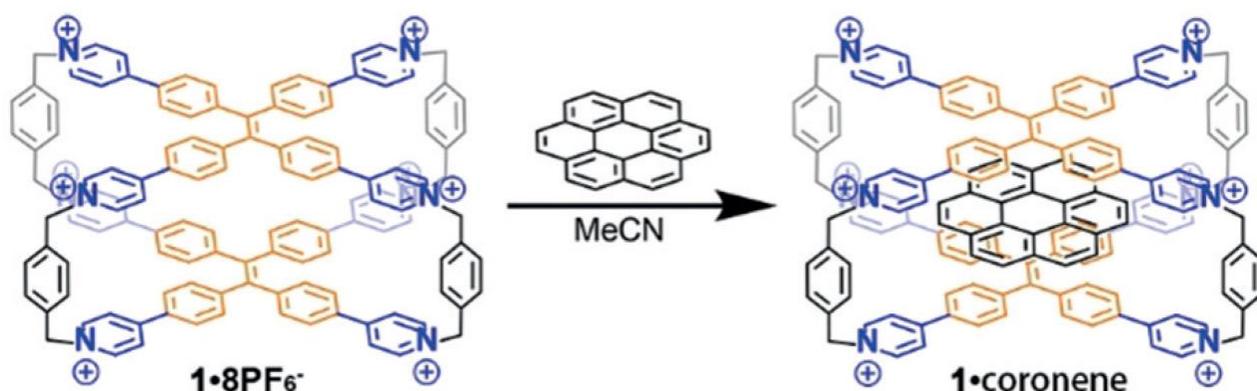


Figura 6. Estructura de la caja octocatiónica y del complejo 'cage \supset coronene'¹⁹.

Stoddart y colaboradores han reportado dos estructuras tipo caja que llamaron Ex Box²⁰ y Ex Cage²¹ sintetizadas a través de varios pasos de reacción con rendimientos globales bajos (**Figura 7**). Estas son capaces de reconocer a una gran variedad de moléculas poliaromáticas, enfocándose en HAP de alto peso molecular o de más de 4 anillos aromáticos. Calcularon constantes de asociación que van desde $1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ para Ex Box con fenantreno, y de $6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ para Ex Cage con pireno, estas constantes de asociación fueron calculadas por calorimetría de titulación isotérmica (ITC) y por UV-vis.

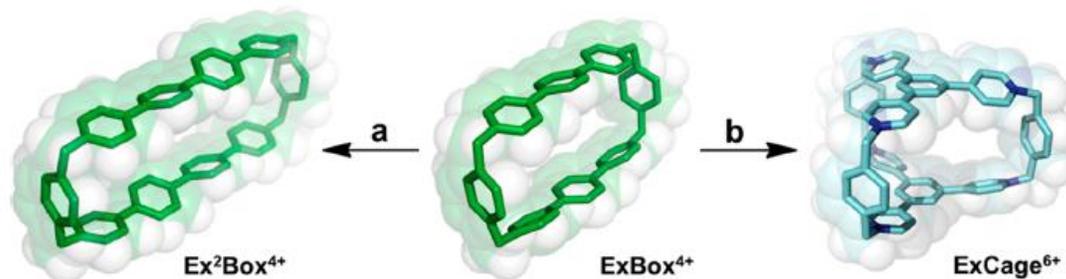
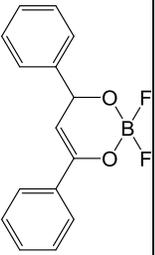
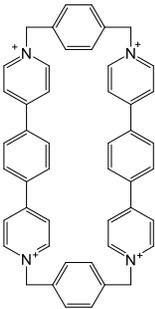
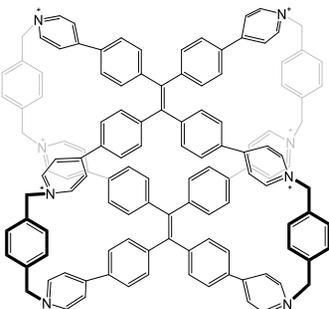
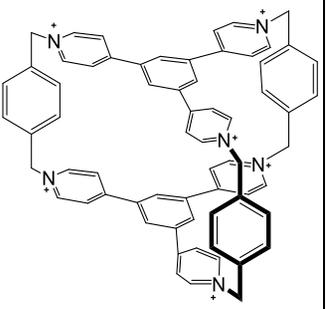
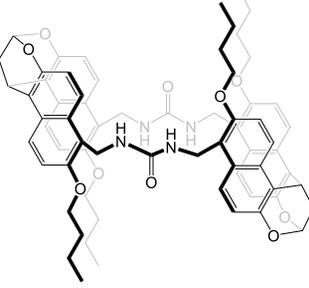
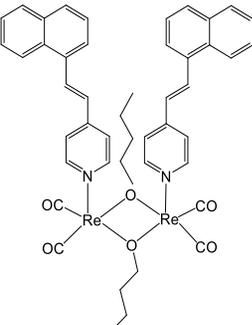


Figura 7. Representación de ExBox y Ex Cage^{20, 21}.

En la **Tabla 1** se resumen constantes de asociación de algunos compuestos, capaces de reconocer moléculas aromáticas policíclicas.

Tabla 1. Constantes de asociación (M^{-1}) reportadas para HAPs con diferentes anfitriones.

Referencia	[17]	[20]	[19]	[21]	[22]	[18]	
Estructura y disolvente [a]	(EtOH) 	(CHCl ₃ , CH ₃ CN)  Exbox.4PF ₆	(CH ₃ CN)  Host.8PF ₆	(CH ₃ CN)  Excage.6PF ₆	(CHCl ₃) 	(CH ₂ Cl ₂) 	
K_a (M⁻¹)	Naftaleno	2.9 × 10 ⁴ [b]	-	2.1 × 10 ² [c]	2.8 × 10 ³ [d]	8.0 [c]	1.4 × 10 ⁴ [e]
	Antraceno	8.8 × 10 ⁴ [b]	8.8 × 10 ² [c]	1.39 × 10 ⁴ [d]	-	1.2 × 10 ² [c]	2.1 × 10 ⁴ [e]
	Fenantreno	6.6 × 10 ⁴ [b]	1.4 × 10 ³ [d]	-	6.2 × 10 ⁴ [d]	42.6 [c]	1.8 × 10 ⁴ [e]
	Pireno	-	7.1 × 10 ³ [d] 1.0 × 10 ⁴ [c]	1.9 × 10 ⁴ [d]	6.7 × 10 ⁵ [d]	-	1.3 × 10 ⁴ [e]
	Perileno	-	8.8 × 10 ⁴ [c]	-	5.5 × 10 ⁶ [d]	-	-

[a] disolvente utilizado para el cálculo de K [b] K_a calculada usando espectroscopía UV-vis. [c] K_a calculada por RMN. [d] K_a calculada con ITC (Calorimetría de Titulación Isotermica). [e] K_a calculada por fluorescencia.

2.3 Compuestos derivados de perileno

En la búsqueda de nuevos receptores de moléculas orgánicas pensamos que los derivados del perileno son buenos candidatos ya que poseen alta intensidad de fluorescencia, presentan una buena estabilidad fotoquímica y electroquímica con alta movilidad de electrones, además son de estructura plana, son química y térmicamente estables y poseen propiedades redox²³, características deseables para el desarrollo de sensores moleculares. La primera perilendiimida reportada, en 1913, fue la llamada pigmento rojo 179 (N,N-dimetil perilendiimida). Desde entonces se han reportado infinidad de compuestos y formas de síntesis de derivados de perilendiimidas con aplicaciones diversas como en el campo de los colorantes²⁴, la fabricación de materiales para optoelectrónica, celdas solares, fotónica²⁵⁻²⁷ y como sensores fluorescentes²⁴.

2.3.1 Perilendiimidas

En particular las perilendiimidas (PDI) (**Figura 8**), también llamadas perilenbisimidas, presentan alta fluorescencia en solución, pero en estado sólido existe un efecto de disminución de la fluorescencia, ya que la mayoría presentan una estructura plana que favorece los apilamientos π - π entre ellas. Las PDI tienen la capacidad de modular la fluorescencia que presentan mediante la sustitución total o parcial en los anillos aromáticos y en la imida^{25,26}. Este tipo de estructuras facilitan el intercambio electrónico permitiendo la síntesis de materiales con propiedades ópticas y electrónicas singulares.

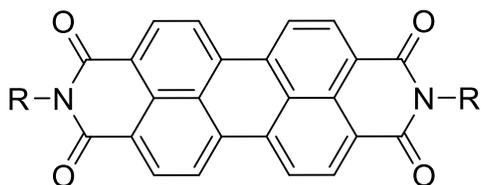


Figura 8. Estructura general de perilendiimidas.

Desde finales del siglo pasado, se han reportado ejemplos de derivados de PDI, en los que en la posición N-imida tienen largas cadenas alifáticas o dendrímeros²⁸⁻³⁰, que han sido usados como materiales conductores para la fabricación de celdas voltaicas²⁵⁻²⁷. Así mismo, en la industria textil y de pinturas, se han utilizado derivados de perilendiimidas en colorantes y pinturas industriales, respectivamente. También hay reportes de derivados usados como marcadores fluorescentes^{31,32}, como materiales fototérmicos que exhiben una fluorescencia intensa³³, como sensores de metales con posible aplicación en bioimagen²⁵.

Este tipo de compuestos son solubles en disolventes orgánicos como cloroformo, diclorometano, dimetilformamida entre otros, pero poco solubles en agua, sin embargo, hay estudios de algunos derivados de PDI en los que se incorporan grupos hidrofílicos o grupos cargados, para mejorar la solubilidad en agua. También ha sido estudiada la forma en la que se agregan, su apilamiento π - π y el cambio de sus propiedades con el pH²⁹.

Por su estructura este tipo de derivados de PDI se pueden agregar y formar estructuras nanométricas, un ejemplo muy claro lo tienen Zhang y colaboradores donde reportan 2 dos perilendiimidias, donde cada una tiene una morfología diferente. El tamaño, la forma y la topografía de dichos agregados se caracterizaron por SEM, TEM, AFM y microscopia de fluorescencia. El derivado ND-PTCDI en solución tiende a agregarse en forma esférica, con un tamaño promedio de 200 nm (**Figura 9**), esto debido a que el efecto estérico de las cadenas laterales limita las interacciones π - π . No obstante, para el derivado DD-PTCDI el autoensamble se ve favorecido por las interacciones π - π , formando una estructura en 1D, como nanocintas (**Figura 10**)³⁴.

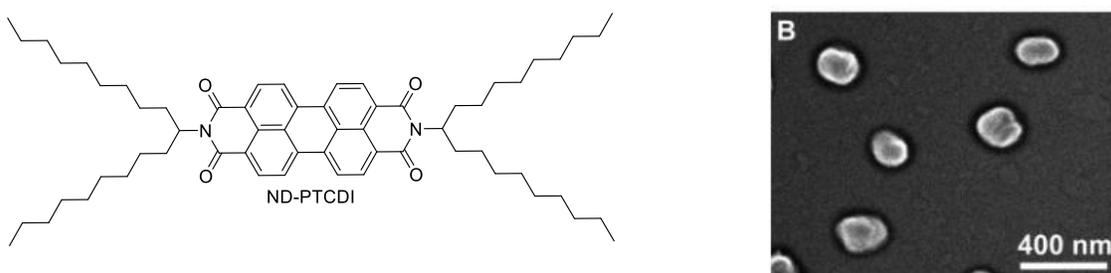


Figura 9. Estructura del derivado ND-PTCDI e imagen de SEM mostrando partículas con una forma de esfera³⁴.

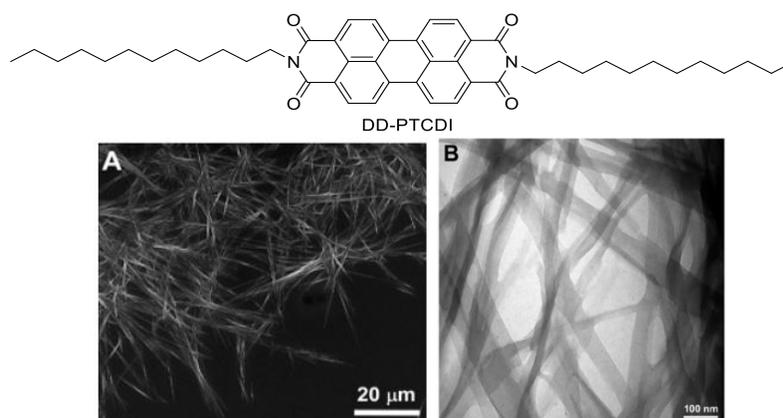


Figura 10. Estructura del derivado DD-PTCDI. A. Imagen de SEM mostrando las nanocintas B. Imagen de TEM de nanocintas³⁴.

Existe una gran cantidad de ejemplos de perilendiimidas que actúan como anfitriones o sensores selectivos²⁴. Estos ilustran la variedad de propiedades y estructura que puede tener una perilendiimida al cambiar los sustituyentes en la posición de la N-imida, se presentan algunos ejemplos en la **Tabla 2**. De esta forma, una perilendiimida que funcionan como sensor molecular, es el derivado con ciclohexanos en la posición N-imida (**Figura 11**) que reconoce al coroneno por medio de interacciones π - π entre los anillos que se apilan de manera perpendicular formando estructuras cristalinas tipo nanocinta³⁵. Estas nanocintas presentan fluorescencia que cambian de intensidad dependiendo del ángulo de incidencia de la luz polarizada.

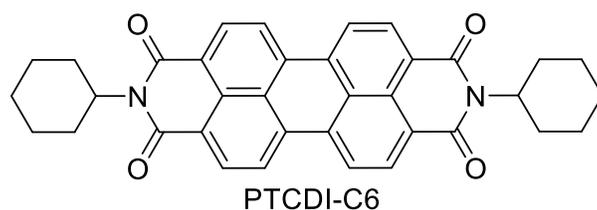


Figura 11. Estructura de perilendiimida con sustituyentes ciclohexano (PTCDI-C6)³⁵.

En posteriores estudios mostraron que esta perilendiimida forma cocristales del tipo donador-aceptor con coroneno, donde se tienen apilamientos π - π entre ellos, este cocrystal también tiene fluorescencia que cambia dependiendo del ángulo de la luz polarizada. Sus espectros de RMN de ¹H muestran que ocurre un desplazamiento químico de los protones de la molécula estudiada y del coroneno hacia campo alto al formar el complejo (**Figura 12**)³⁶.

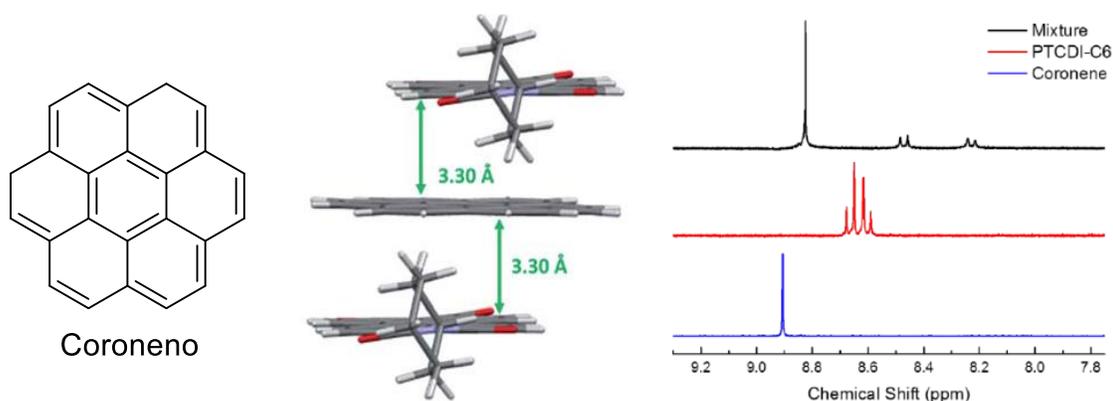
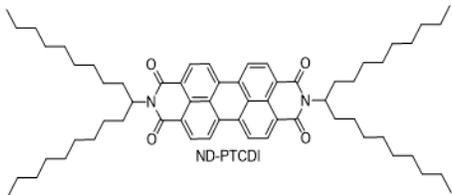
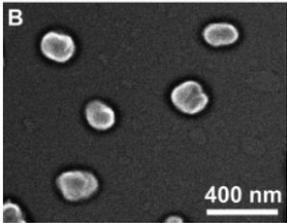
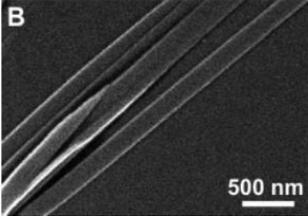
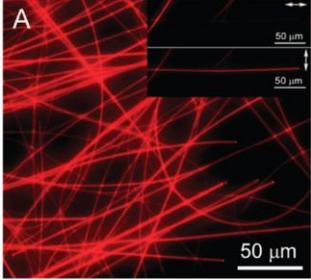
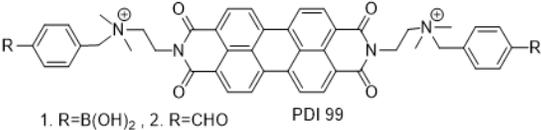
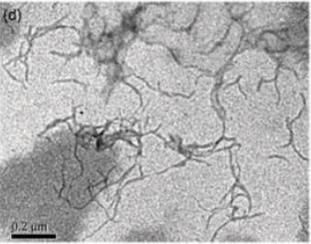
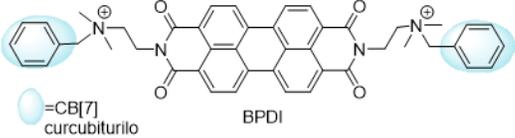
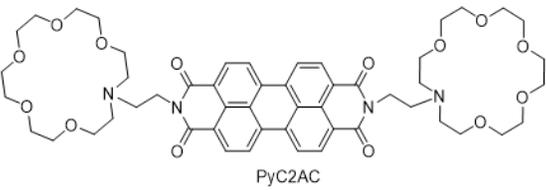
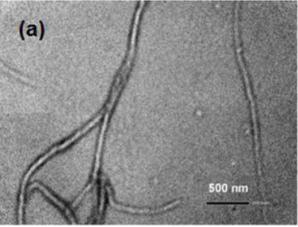
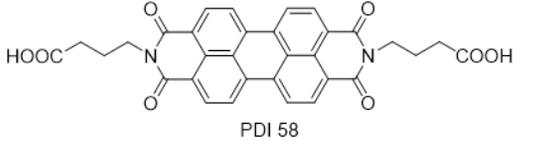
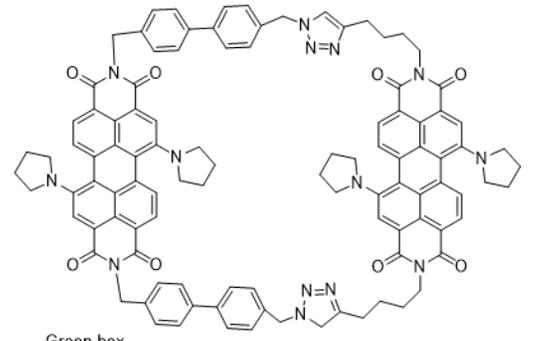


Figura 12. Estructura de coroneno, rayos-X del cocrystal con coroneno muestra apilamiento π - π desplazado y espectro de RMN de ¹H del complejo³⁶.

Tabla 2. Ejemplos de otras PDIs con diferentes aplicaciones.

Estructura	λ_{\max} UV-vis	Morfología	Solubilidad	Cambio de color	Comentarios	Ref.
 <p style="text-align: center;">ND-PTCDI</p>	525, 488, 457 nm (CHCl ₃)	<p>Esferas ~200 nm</p> 	CHCl ₃ , Tolueno, DMF, dioxano	–	Los sustituyentes laterales lineales no tienen impedimento estérico por lo que favorece el apilamiento cooperativo tipo π - π entre los esqueletos de PDI	34
 <p style="text-align: center;">DD-PTCDI</p>	525, 488, 462 nm (CHCl ₃)	<p>Nanocintas ancho 100</p> 	Soluble en casi todos los solventes orgánicos	Cambio de verde a rojo al formarse el agregado	Las nanocintas fabricadas por las cadenas ramificadas hace que el apilamientos π - π sea fuerte, permitiendo tener un sólido sin perturbación en la morfología. Lo cual puede aprovecharse para el desarrollo de nanoestructuras semiconductoras para dispositivos optoelectrónicos	34

 <p>PTCDI-C6</p>	<p>525, 488, 462 (CHCl₃) y 562 nm en solido</p>	<p>Nanocinta ancho 100 nm</p> 	<p>CHCl₃</p>	<p>–</p>	<p>Las nanocintas presentan fluorescencia según el ángulo de incidencia de la luz, podrían tener un posible uso en nanolasers y led polarizados sensibles a la orientación de la luz. La molécula reconoce coroneno.</p>	<p>35, 36</p>
 <p>1. R=B(OH)₂, 2. R=CHO PDI 99</p>	<p>501 nm (pH 7.5 HEPES buffer)</p>	<p>Oligómeros pequeños en agua con L-DOPA</p> 	<p>Agua</p>	<p>–</p>	<p>La mezcla de 1 y 2 funciona como sensor de L-DOPA (precursor de dopamina) en concentraciones micromolares.</p>	<p>37</p>
 <p>BPDI</p> <p>=CB[7] curcubiturilo</p>	<p>500, 540 nm BPDI. En forma de anión radical 732, 819 nm</p>	<p>–</p>	<p>Agua</p>	<p>Cambio de rojo a morado al formar complejo con CB[7]</p>	<p>Al formarse el complejo con [CB]7 e incidirle luz en el IR cercano aumenta su temperatura, esto podría aprovecharse para su uso en terapias fototérmicas dirigidas, además de que se demostró que es posible regular el crecimiento de conjuntos de bacterias</p>	<p>33, 38</p>

 <p>PyC2AC</p>	<p>~530 y 480 nm (THF)</p>	<p>Fibras huecas 39 nm (THF-metilciclohexano)</p> 	<p>THF, CHCl₃</p>	<p>Al formar agregados cambia de naranja a rojo</p>	<p>Forma complejos con cationes metálicos: Na⁺, Cs⁺ y K⁺, resulta en un cambio en la morfología inicial. El complejo con Cs⁺ puede ser usado para el reconocimiento de moléculas biológicas como ADN de una hebra.</p>	<p>39</p>
 <p>PDI 58</p>	<p>450–600 nm (agua:DMSO, 98:2)</p>	<p>–</p>	<p>Agua</p>	<p>Al reconocer a F⁻ se torna color rojo</p>	<p>Reconoce selectivamente al ion F⁻ y aparece una banda en 720 nm al formarse el complejo 1:1. LOD 1.8 mM</p>	<p>40</p>
 <p>Green box</p>	<p>>600 nm (tolueno)</p>	<p>–</p>	<p>Disolventes aromáticos (tolueno, diclorobenceno, nitrobencono)</p>	<p>Presenta solvatocromia (689–712 nm). En presencia de C60 cambia de verde a café</p>	<p>Forma complejos 1:1 con fullerenos C70 y C60</p>	<p>41</p>

La mayoría de los estudios de perilendiimidias se han centrado en el análisis de las propiedades causadas por los diferentes sustituyentes en la posición N-imida, ya sea del estudio de una sola molécula o de las nanoestructuras formadas por autoensamble. Las perilendiimidias diseñadas como sensores se han enfocado al reconocimiento molecular de cationes, aniones o moléculas neutras de interés biológico, sin embargo, el reconocimiento de moléculas aromáticas como los HAP por perilendiimidias no ha sido estudiado ampliamente.

3. JUSTIFICACIÓN

Se han encontrado hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) contaminando cuerpos de agua con efectos nocivos a la salud y al medio ambiente. De ahí la importancia de contar con métodos de detección y remoción efectiva de este tipo de contaminantes. Las moléculas receptoras de HAPs reportadas hasta ahora son pocas e involucran síntesis largas, con varios pasos de reacción y rendimientos bajos por lo que se hace necesario encontrar alternativas a estas. Las perilendiimidias y sus derivados constituyen una amplia clase de colorantes y materiales semiconductores aceptores de electrones, que pueden tener propiedades ópticas y electrónicas singulares, útiles para el diseño de sensores ópticos. Anteriormente se han descrito perilendiimidias que han detectado compuestos nitroaromáticos, sin embargo, su uso para el reconocimiento o detección de hidrocarburos aromáticos policíclicos no es muy extendido.

La modificación de la estructura de una molécula para cambiar las propiedades químicas del receptor y favorecer la interacción con ciertos huéspedes constituye una herramienta útil para el diseño racional de sensores moleculares. De esta forma, en este trabajo se propone la síntesis de un receptor derivado de perilendiimida, a través de una síntesis corta, en un solo paso y con unidades estructurales capaces de reconocer moléculas aromáticas, en particular HAPs. El análisis detallado, por medio de técnicas espectroscópicas como UV-vis, fluorescencia y RMN, de las propiedades del receptor y de su interacción con los HAP, permitirá establecer la existencia de una interacción del receptor hacia HAPs, y cuantificarla. El estudio teórico de la interacción permitirá, explicar a nivel molecular la geometría de la interacción y entender la estructura electrónica y la fuerza de la interacción. La integración de la evidencia experimental y teórica permitirá el diseño de un sensor basado en la perilendiimida sintetizada en este trabajo.

4. HIPÓTESIS

La síntesis de una perilendiimida con benciletilendiamina como sustituyentes laterales le conferirá estabilidad a la PDI. Este derivado será capaz de reconocer moléculas aromáticas, tales como perileno, pireno, antraceno, fenantreno y naftaleno, por medio de interacciones no covalentes, tales como CH- π ó π - π .

Sera posible cuantificar la fuerza de la interacción, por medio de técnicas espectroscópicas como UV-vis, fluorescencia o RMN, a través del cálculo de las constantes de asociación entre perilendiimida y las moléculas aromáticas. También será posible proponer la estructura probable del derivado de perilendiimida y de los complejos formados, mediante un modelo teórico adecuado a las necesidades del sistema (tamaño, densidad, nivel de teoría), que ayuden a profundizar en la discusión de los resultados experimentales y en la comprensión de las interacciones intermoleculares que se establezcan entre ellos.

Con el conocimiento obtenido se podrán proponer aplicaciones para el uso de este derivado de perilendiimida como sensor de moléculas aromáticas, en solución o en estado sólido o en solución.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar un receptor de hidrocarburos aromáticos policíclicos, basado en perilendiimidias. Así como, cuantificar la fuerza de la interacción por diferentes métodos analíticos y profundizar en la comprensión de las interacciones no covalentes entre la perilendiimida y las moléculas aromáticas con la ayuda de modelos teóricos. Con la evidencia experimental y teórica desarrollar sensores.

5.2 Objetivos específicos

- a) Sintetizar y caracterizar un derivado de perilendiimida
 - Caracterizar en solución y estado sólido por medio de UV-vis, fluorescencia y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , espectrometría de masas HRMS FAB+, espectrometría de infrarrojo.
 - Registrar las propiedades fotofísicas: espectros de absorbancia, emisión y excitación, rendimiento cuántico, voltametría cíclica y propiedades en diferentes disolventes.
- b) Realizar estudios de reconocimiento molecular de HAPs como perileno, pireno, fenantreno, antraceno y naftaleno.
 - Realizar titulaciones en fluorescencia, UV-vis y ^1H RMN
 - Calcular las constantes de asociación
 - Analizar y comparar las tendencias observadas
- c) Realizar estudios teóricos de la formación de los complejos
 - Optimizar la estructura de PDI y los huéspedes aromáticos (HAP)
 - Optimizar la estructura de los complejos PDI-HAP
 - Llevar a cabo un análisis estructural y electrónico
 - Comparar las energías de interacción calculadas con DFT $\omega\text{B97X-D}$ y SAPT(DFT)
 - Estudio NCI plot
- d) Explorar posibles aplicaciones como sensor
 - Diseñar un sensor en estado sólido
 - Caracterizar por medio de UV-vis y fluorescencia de sólidos a PDI depositada sobre un soporte de vidrio
 - Realizar pruebas de adsorción de perileno en agua
 - Desarrollar un método para la detección de metanol
 - Realizar pruebas de PDI en diferentes alcoholes
 - Realizar pruebas de PDI en diferentes bebidas alcohólicas comerciales

PARTE A

De los resultados experimentales

En esta primera parte se describe todo lo relacionado a los resultados experimentales del reconocimiento molecular de HAPs (perileno, pireno, fenantreno, antraceno y naftaleno) con el derivado de perilendiimida (PDI). Esta sección incluye metodología, resultados y discusión del estudio experimental.

A1. METODOLOGÍA

A1.1 Reactivos

Todos los reactivos se encuentran disponibles comercialmente y se utilizaron sin previa purificación: di anhidrido de perileno 3,4,9,10-tetracarboxílico, N-benciletilendiamina, trietilamina, perileno, pireno, fenantreno, antraceno y naftaleno.

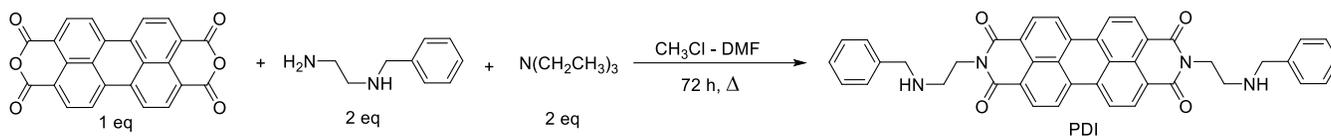
A1.2 Instrumentación

Los espectros de absorción se adquirieron en cloroformo a 25 °C, en un espectrofotómetro ultravioleta-visible de arreglo de diodos Hewlett-Packard 8452A, y celdas de cuarzo de paso óptico de 1 cm y 3 mL de capacidad. En estado sólido se registró la absorbancia (UV-vis) en un equipo Cary 100. Los espectros de fluorescencia en solución y estado sólido se obtuvieron a 25 °C, en un fluorímetro Perkin Elmer LS 55. Los estudios en resonancia magnética nuclear se registraron con un instrumento Bruker Advance III HD 500 MHz y con un JEOL 600 MHz. Los desplazamientos químicos (δ H and δ C) se dan en ppm. Se utilizó TMS (1 H, 13 C=0 ppm) como estándar de referencia en CDCl₃. Para la voltametría cíclica en solución se utilizó un potencióstato/galvanostato Gamry 600.

A1.3 Procedimiento experimental

A1.3.1 Síntesis de PDI

Para la síntesis de PDI, se hace reaccionar un equivalente del anhidrido tetracarboxílico de perileno con dos equivalentes de benciletilendiamina y 2 equivalentes de trietilamina, en calentamiento, después de 72 h se obtiene el producto (PDI) con rendimiento de 80%. En el Esquema 1, se muestra solamente el esquema simplificado para la síntesis de PDI preparada para este trabajo. La síntesis detallada se encuentra en **Apéndice 7.1**.



Esquema 1. Reacción para la síntesis de PDI.

A1.3.2 Titulaciones espectrofotométricas

A1.3.2.1 Titulaciones en RMN de ^1H

Se preparó una solución concentrada de PDI ($1 \times 10^{-2}\text{M}$) en CDCl_3 , se disolvió por completo con ayuda de un baño a 35°C . Se preparó también una solución concentrada (0.2 M) en CDCl_3 de los huéspedes (perileno, pireno, antraceno, fenantreno y naftaleno) de tal forma que $20\ \mu\text{L}$ correspondan a un solo equivalente de PDI.

Se registró un espectro de ^1H en el punto inicial ($T=0$), posteriormente se añaden alícuotas de 10 o $20\ \mu\text{L}$ de la solución de huésped y después de cada adición se registra un espectro de ^1H .

A1.3.2.2 Titulaciones en UV-vis

De una solución madre de PDI, se preparó una solución de PDI ($1.5 \times 10^{-5}\text{ M}$, $2500\ \mu\text{L}$) en CHCl_3 . También se preparó una solución concentrada de una de las moléculas huésped ($9.3 \times 10^{-4}\text{ M}$). Se registró la absorbancia de PDI, 30 minutos después de preparada la solución, siendo esta lectura el punto inicial. Posterior se añadieron alícuotas de 5 , 10 ó $20\ \mu\text{L}$ de la solución del huésped (naftaleno, fenantreno, antraceno, pireno y perileno), hasta llegar a un exceso de 15 equivalentes (de 1×10^{-6} a $1 \times 10^{-5}\text{ M}$). Después de cada adición de huésped se registró el espectro de absorbancia. Se repitió el procedimiento con cada huésped.

Cálculo de la constante de asociación

El espectro de absorción de PDI muestra dos máximos de absorción en 491 y 527 nm , y una banda creciente en 567 nm al aumentar la concentración del huésped.

Se graficó la absorbancia en 567 nm vs la concentración del huésped (perileno, pireno, antraceno y fenantreno). Posteriormente con el programa Origin2018 se ajustaron los datos al modelo de la **Ecuación 1**, de concentraciones cercanas, que considera una estequiometría 1:1.

$$A_{obs} = A_0 + 0.5 \left(\frac{\Delta A}{[PDI]} \right) \left([PDI] + [G] + \frac{1}{K_a} - \sqrt{\left([PDI] + [G] + \frac{1}{K_a} \right)^2 - 4[PDI][G]} \right) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde: A_{obs} es la absorbancia observada, A_0 es la absorbancia de PDI en el punto inicial, ΔA es la diferencia de la absorbancia en el último punto menos la absorbancia inicial, $[PDI]$ es la concentración de PDI, $[G]$ es la concentración del huésped en cada punto y K_a es el valor de la constante de asociación.

Para el huésped naftaleno también se hizo el mismo tratamiento de los datos, pero se usó un modelo que considera una estequiometría 1:2 (**Ecuación 2**).

$$A_{obs} = \frac{A_0 + K_1[G]A_f + K_1K_2[G]^2A_f}{1 + K_1[G] + K_1K_2[G]^2} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde: A_{obs} , A_0 , A_f es la absorbancia observada, la inicial y la del último punto, $[G]$ es la concentración del huésped, K_1 y K_2 son las constantes de asociación.

A1.3.2.3 Titulaciones en fluorescencia

Se preparó una solución madre de PDI (1×10^{-3} M) y una solución de cada huésped (4×10^{-3} M) (perileno, pireno, fenantreno, antraceno y naftaleno), en CHCl_3 . Se hicieron diluciones a las concentraciones a trabajar, PDI a 2×10^{-7} M y huéspedes a 8.3×10^{-6} M.

Se registró el espectro de emisión de PDI (2×10^{-7} M) con $\lambda_{exc} = 530$ en el intervalo de 540 a 800 nm con velocidad de barrido de 200 nm/min y $\text{Slit}_{exc} = 5$, $\text{Slit}_{emisión} = 5.0$. Posteriormente, se añadieron alícuotas de 5, 10 ó 20 μL del huésped a la solución de PDI y se registró el espectro de emisión después de cada adición.

Cálculo de la constante de asociación

Para calcular la constante de asociación por fluorescencia se graficó la intensidad de la fluorescencia, del máximo de emisión en 588 nm, contra la concentración del huésped en cada punto, los datos experimentales se ajustaron con la **Ecuación 3**, la cual considera una estequiometría 1:1.

$$\Delta I = \Delta i \left(\frac{[PDI] + [G] + \frac{1}{K_a}}{2} \right) - \sqrt{\left(\frac{[PDI] + [G] + \frac{1}{K_a}}{2} \right)^2 - [PDI][G]} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde ΔI es el cambio en la intensidad de fluorescencia, $\Delta i = i_{PDI-G} - i_{PDI}$ es la diferencia de la fluorescencia molar intrínseca, $[PDI]$ y $[G]$ es la concentración de PDI (2×10^{-7} M) y del huésped añadido, K_a es la constante de asociación en M^{-1} .

A2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A2.1 RESULTADOS

En esta sección se describen los principales resultados desde la caracterización de PDI hasta los estudios de reconocimiento molecular.

A2.1.1 Caracterización de PDI

PDI es un sólido color rojo oscuro/morado (**Figura 13**). Se caracterizó en solución por RMN de ^1H , DEPT-Q ^{13}C ; espectroscopía de UV-vis, fluorescencia; y voltametría cíclica. También se obtuvo el rendimiento cuántico en solución y la constante de autoasociación. En estado sólido se caracterizó por espectrometría de masas (HRMS) FAB⁺, IR, RMN de ^{13}C -CPMAS, espectroscopía de UV-vis y fluorescencia y microscopía FESEM.

***Figura 13.** Estructura de PDI. En azul numerada para la asignación de protones por ^1H RMN y en verde etiquetada para la asignación de los átomos de carbono por ^{13}C RMN.*

PDI tiene 30 protones, sin embargo, debido a que la estructura de PDI es simétrica en el espectro de RMN de ^1H se observan la mitad de las señales (**Figura 14**). El espectro de RMN de ^1H de PDI en CDCl_3 muestra las señales para H3 y H4 como tripletes a 4.402 y 3.067 ppm respectivamente. La señal sencilla en 3.879 ppm corresponde a H5. Las señales de los protones H1 y H2 que pertenecen al fragmento central de PDI, se observan como dos dobletes a campo bajo en 8.64 y 8.56 ppm. Mientras que las señales para el fenilo, de los sustituyentes laterales (brazos) se observan como un triplete a 7.197 ppm, una señal que debería ser un triplete a 7.278 ppm (la señal de *cloroformo-d* se observa en 7.27 ppm) y un doblete a 7.305 ppm, H6 no se observa pues se traslapa con la señal de agua en cloroformo se encuentra al mismo desplazamiento químico. En el espectro de RMN de ^{13}C DEPT-Q se observan 14 carbonos diferentes (**Figura 15**). Se obtuvo el espectro de RMN en estado sólido, ^{13}C -CPMAS, donde se observan los principales grupos funcionales en PDI, los carbonilos a 160 ppm, los carbonos aromáticos de 110 a 140 ppm y los alifáticos de los sustituyentes laterales de 30 a 50 ppm (**Figura 16**). En la **Figura 17**, el espectro de HRMS FAB⁺ muestra un pico a 657 m/z, peso molecular esperado para PDI. En el espectro de IR se observan señales a 3061, 1687, 1587 cm^{-1} , característicos del enlace C-N de aminas (**Figura 18**).

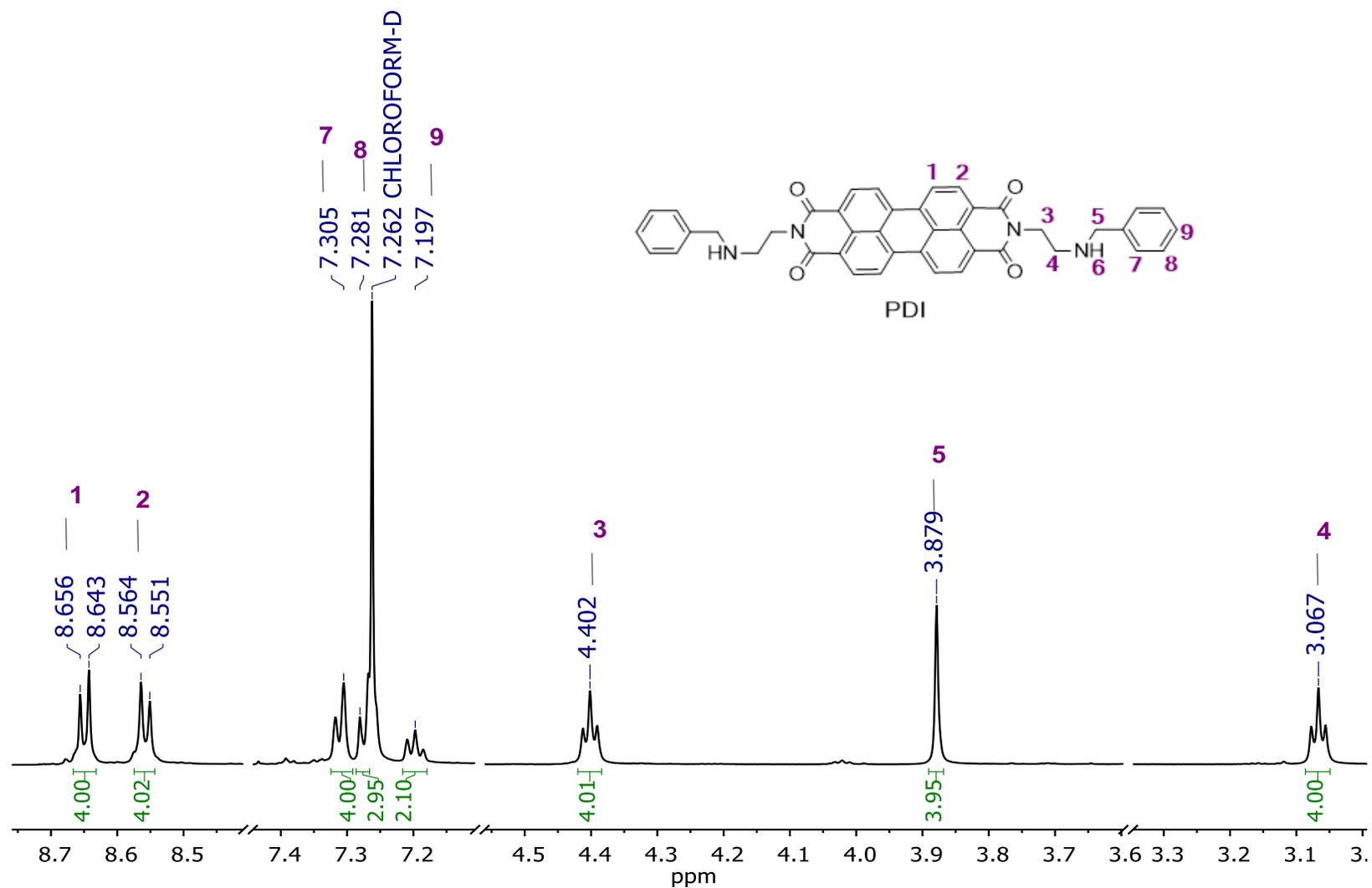


Figura 14. Espectro asignado de RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3 , 25°C) de PDI.

PDI ^1H NMR (600 MHz, 298 K, CDCl_3): δ (ppm)= 3.067 (*t*, H4, 4H), 3.879 (*s*, H5, 4H), 4.402 (*t*, H3, 4H), 7.197 (*t*, H9, 2H), 7.281 (*m*, H8, 4H), 7.305 (*m*, H7, 4H), 8.557 (*d*, H2, 4H), 8.649 (*d*, H1, 4H).

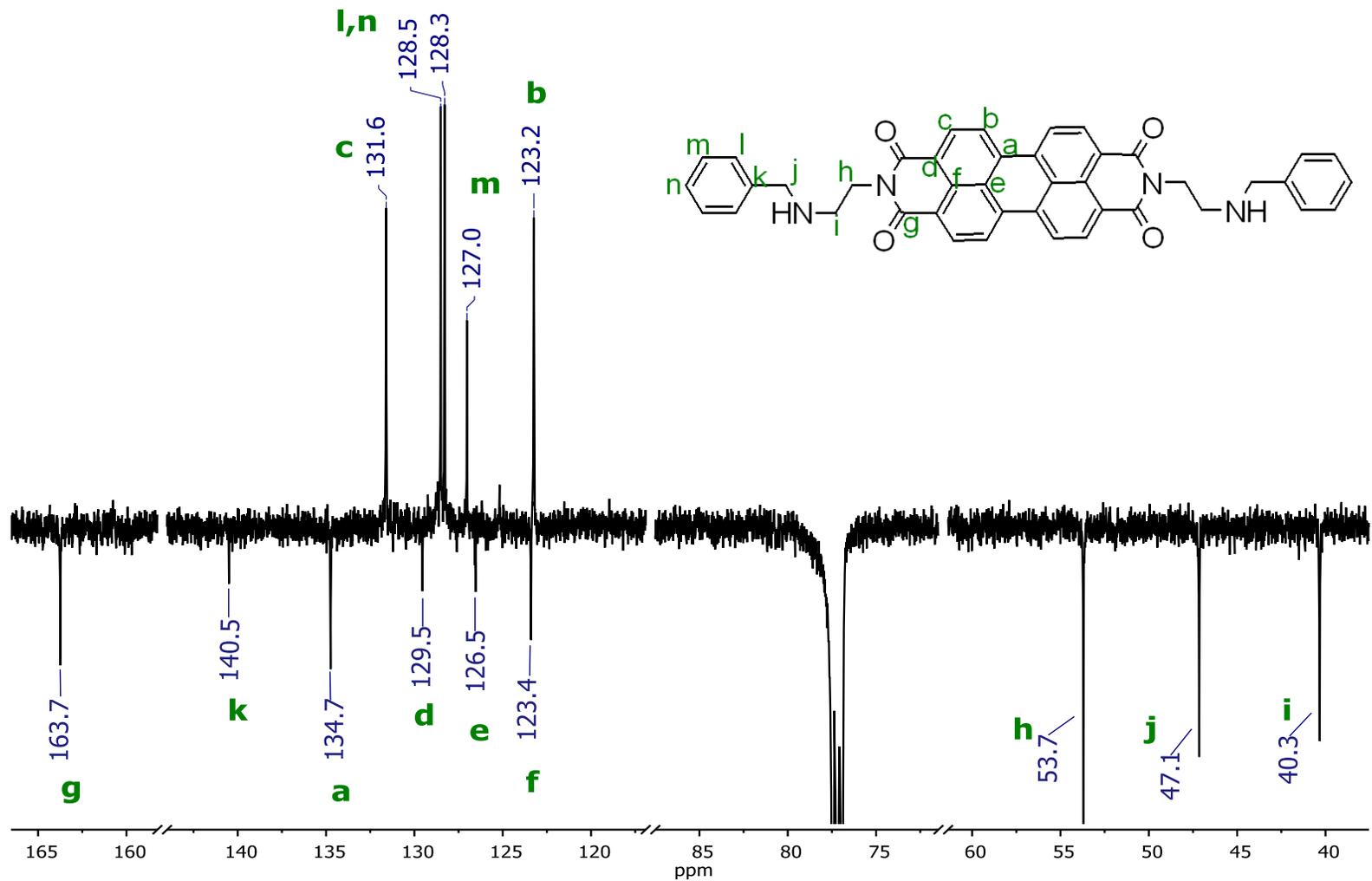


Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C DEPT-q de PDI en CDCl_3 , 125 MHz.

^{13}C DEPT-Q (150 MHz, 298 K, CDCl_3): δ (ppm)= 163.7 (C=O), 140.5(Ck), 134.74(Ca), 131.6(Cc), 129.5(Cd), 128.5-128.3(Cl,n), 127.03(Cm), 126.53(Ce), 123.4(Cf), 123.2(Cb), 53.70 (Ch), 47.15 (Cj), 40.13 (Ci).

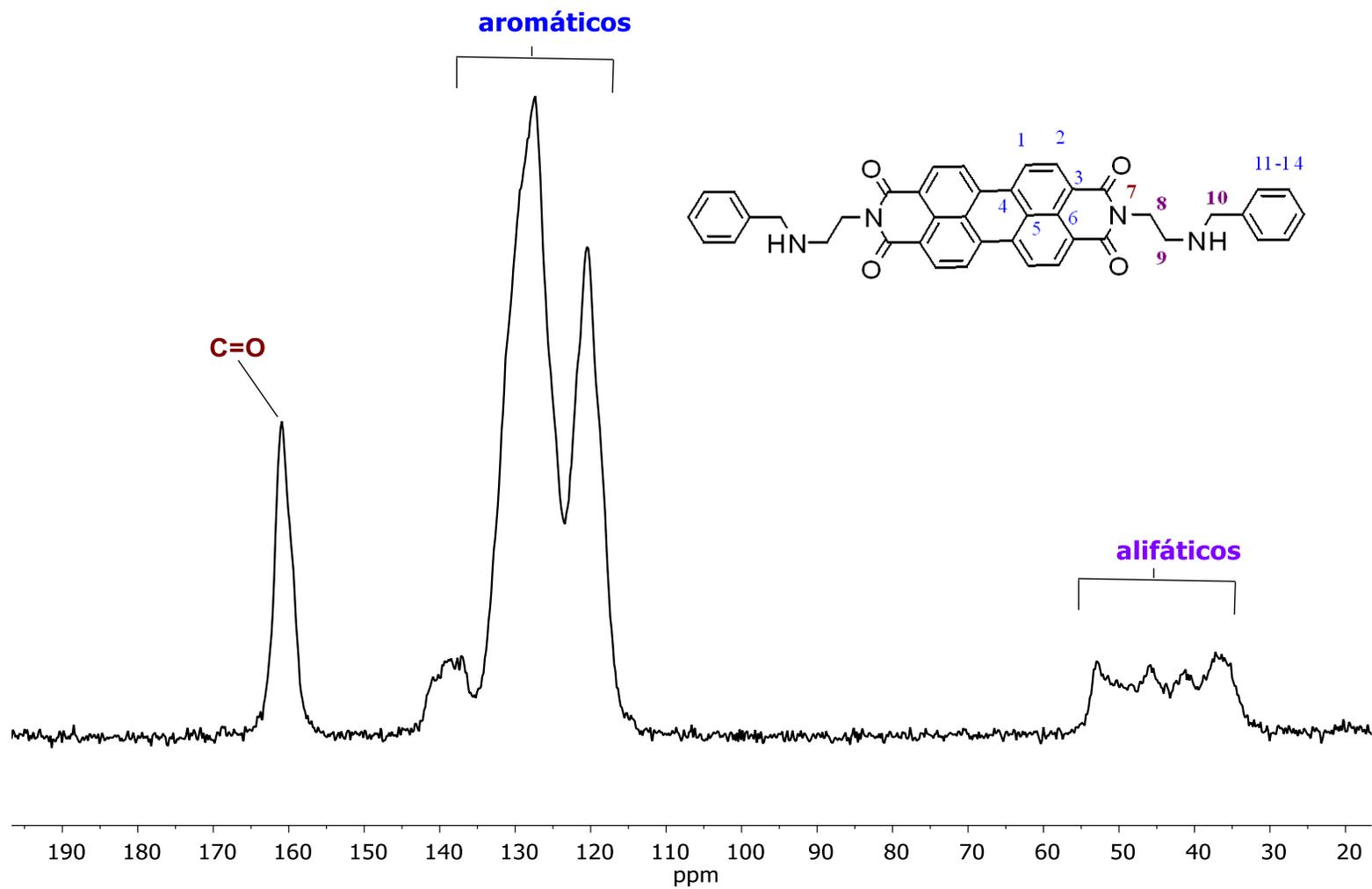


Figura 16. Espectro de RMN de ^{13}C -CPMAS (15000MHz, 25°C) de PDI.

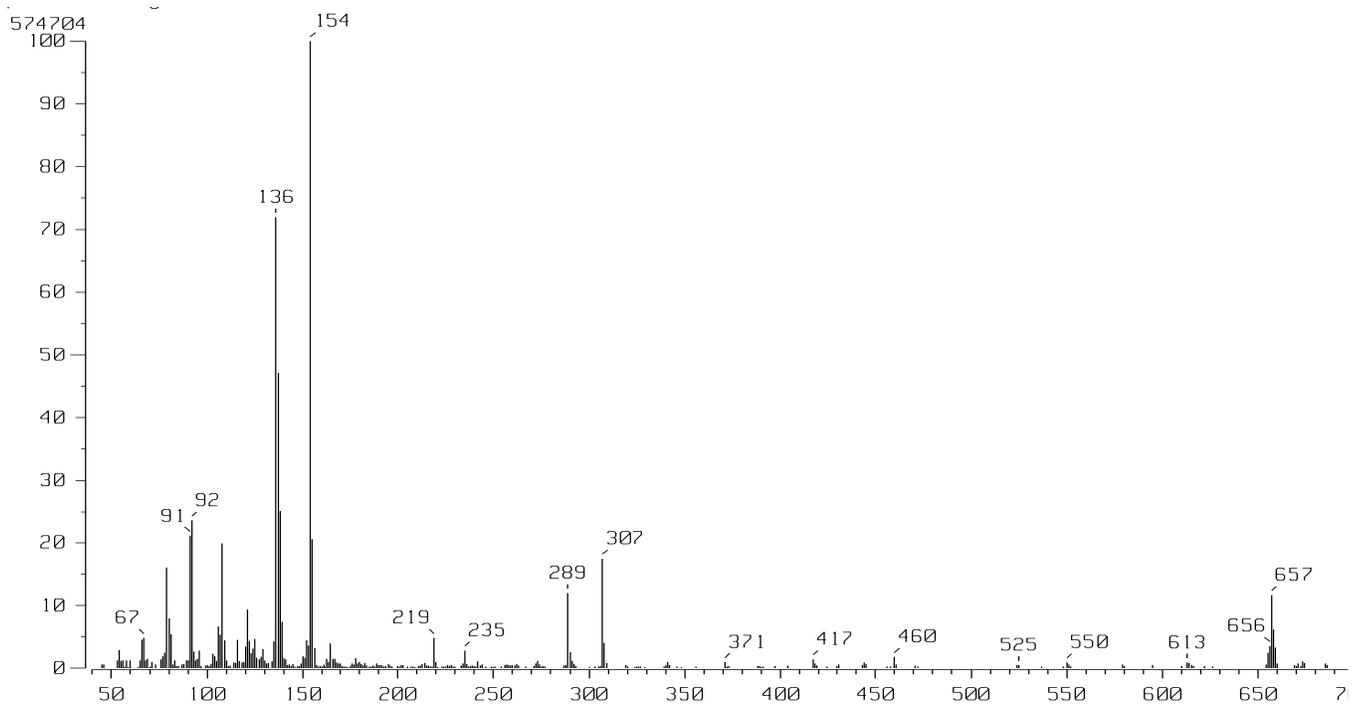


Figura 17. HRMS FAB+ de PDI.

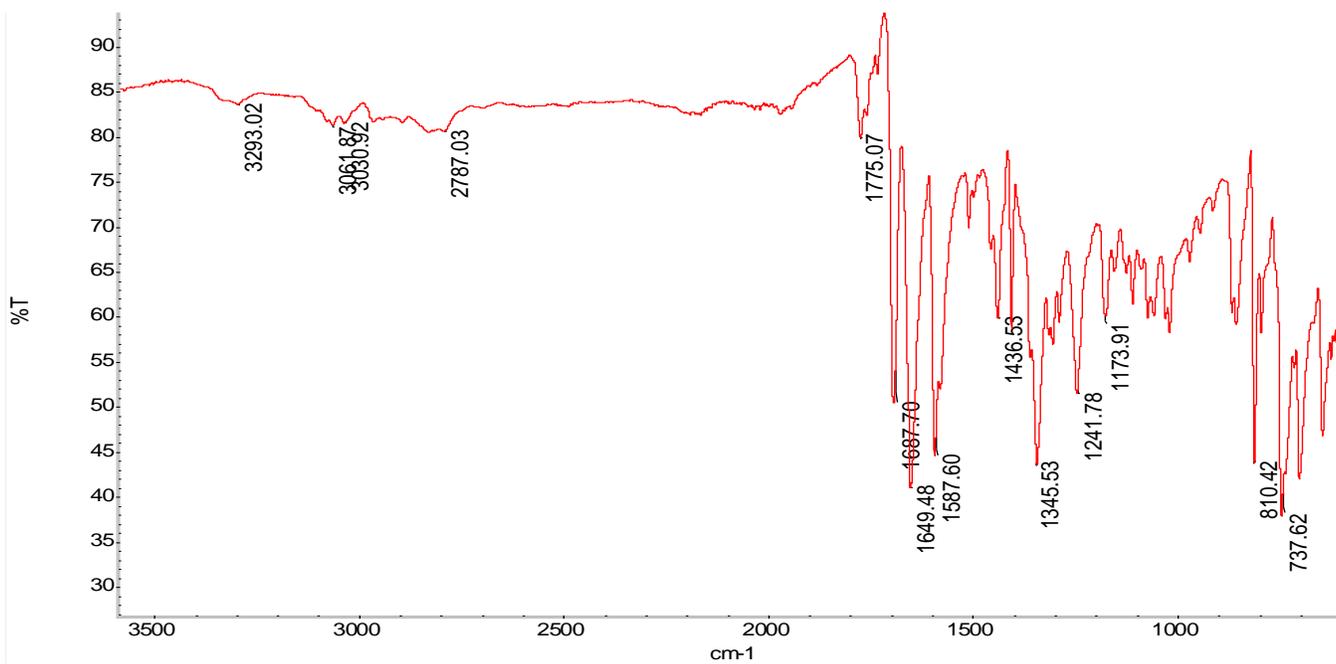


Figura 18. Espectro IR de PDI.

A2.1.1.1 Espectroscopía UV-vis y fluorescencia

Se registró el espectro de absorbancia de PDI en cloroformo a 25 °C (**Figura 19**). Se observan dos máximos característicos de perilendiimidazoles, en 527 y 491 nm. Se calculó el coeficiente de absorptividad molar también en cloroformo a 25 °C, con concentraciones de 1×10^{-6} a 4×10^{-5} M, siendo este de $\epsilon_{527 \text{ nm}} = 50843 \pm 1049 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y $\epsilon_{491 \text{ nm}} = 31547.9 \pm 401.4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, las transiciones presentes son de tipo $\pi-\pi^*$ (detalle del cálculo de ϵ en **Apéndice 7.2**). Se eligió la concentración de 1.5×10^{-5} M, ya que la intensidad de absorbancia a esta concentración se encuentra entre 0.5–0.8, dejando un margen para registrar los cambios que puedan resultar de la interacción con los HAP y quedaran contenidos dentro de la linealidad del equipo de UV-vis.

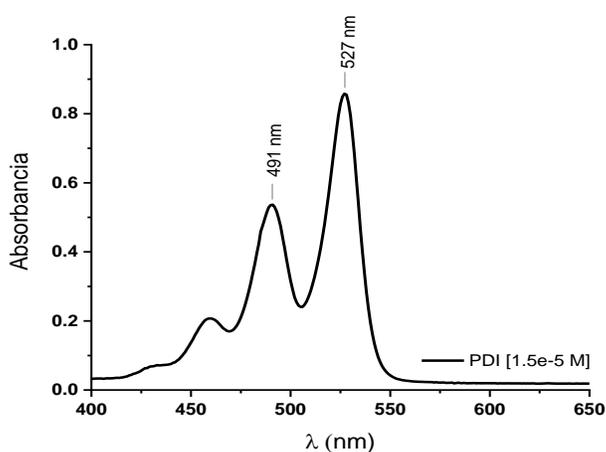


Figura 19. Espectro de absorbancia de PDI [1.5×10^{-5} M] en cloroformo a 25 °C.

Se obtuvo el espectro de emisión y excitación de PDI (2×10^{-7} M) en cloroformo a 25 °C con una apertura de slit de emisión y excitación de 5, y una velocidad de barrido de 200 nm/min. El espectro de emisión con $\lambda_{\text{excitación}}$ a 530 nm tiene un máximo de emisión a 583–585 nm. Mientras que el espectro de excitación con $\lambda_{\text{emisión}}$ a 582 nm presenta un máximo a 495 nm (**Figura 20**).

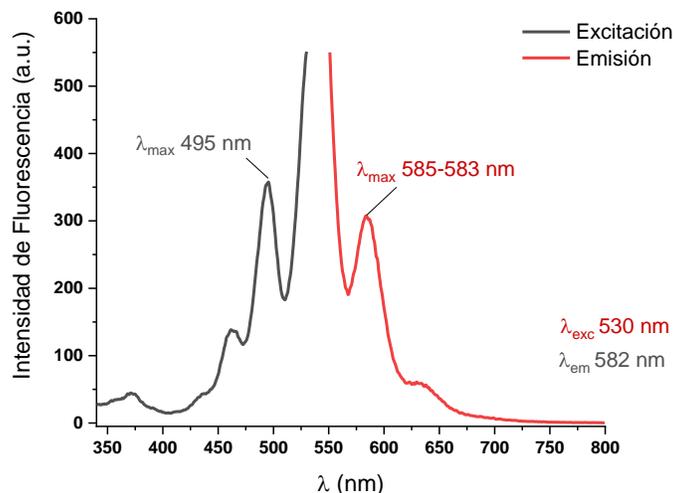


Figura 20. Espectro de emisión (en rojo) y excitación (en negro) de PDI en clorformo a 25 °C.

Se registró el espectro de absorbancia en sólido de PDI, se observan bandas anchas con máximos a 514 y 530 nm (**Figura 21**). El color morado rojizo que presenta PDI se ubica con las coordenadas u',v' (0.22, 0.47) o las coordenadas x,y,z (0.34,0.33,0.31) dentro la escala de cromaticidad, según los estándares del iluminante CIE D65 (Comisión Internacional de Iluminación)⁴².

El espectro de emisión de PDI en estado sólido muestra un máximo en 715 nm, con una $\lambda_{excitación}$ 530 nm y el valor de la intensidad de fluorescencia es bajo de ~ 2 u.a (**Figura 22**).

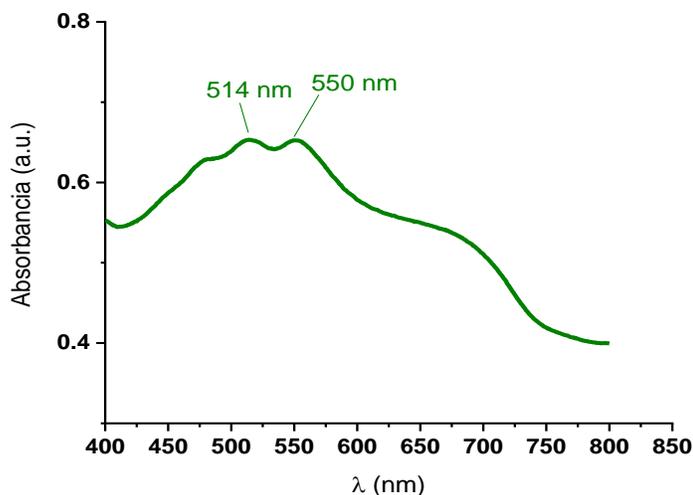


Figura 21. Espectro de absorbancia en estado sólido de PDI.

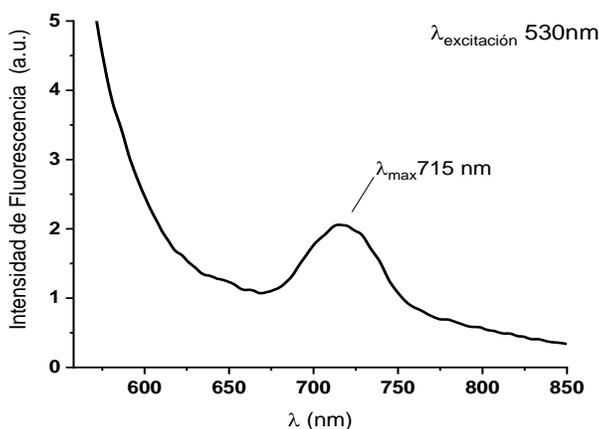


Figura 22. Espectro de emisión de PDI en estado sólido a 25 °C.

A2.1.1.2 Cálculo del rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico (ϕ) es una propiedad intrínseca de cada molécula y puede variar dependiendo de las condiciones en las que se realice, es la relación que existe entre el número de moléculas que emiten fluorescencia respecto al número total de moléculas que fueron excitadas. El ϕ , toma valores del 0 al 1, cuando se tienen rendimientos cuánticos con valores pequeños, es decir, cercanos a cero quiere decir que la molécula absorbe más fotones de los que emite, al momento de excitarse. Existen dos métodos de obtención de esta propiedad, el método directo y el indirecto. En el método directo el rendimiento cuántico se calcula con ayuda de una esfera integradora que es un accesorio desmontable propio del equipo de fluorescencia y no se requiere un estándar. En contraste el método indirecto^{43,44,45} se lleva a cabo en solución y requiere de un estándar del cual la longitud de onda de excitación de este debe ser cercana a la λ de excitación de la muestra problema. En este trabajo se utilizó el método indirecto, para el cual se empleó rodamina 6G como estándar, ya que su $\lambda_{\text{excitación}}$ (530 nm) en etanol es en la misma que de PDI en THF. El rendimiento cuántico se calculó con la **Ecuación 4**.

$$\phi_{PDI} = \phi_r \left(\frac{m_{PDI}}{m_r} \right) \left(\frac{\eta_{PDI}}{\eta_r} \right)^2 \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde ϕ_{PDI} es el rendimiento cuántico de PDI, ϕ_r es el rendimiento cuántico del estándar, rodamina 6G, η_r es el índice de refracción de etanol y η_{PDI} es el índice de refracción de THF, m_{PDI} es la pendiente resultante del ajuste lineal de graficar la absorbancia de PDI a 530 nm vs

el área bajo la curva del espectro de fluorescencia de PDI y m_r es la pendiente resultante del ajuste lineal de graficar la absorbancia de rodamina 6G a 530 nm vs el área bajo la curva del espectro de fluorescencia de rodamina. A continuación, se describe el procedimiento.

Procedimiento

Se registró la absorbancia de PDI en THF de cinco soluciones a concentraciones variadas, tales que la intensidad de absorbancia de cada una estuviera en el rango de 0.01 a 0.1. Posteriormente se registró el espectro de emisión de las mismas soluciones, a una longitud de onda de excitación de 530 nm. Se hace el mismo procedimiento con las soluciones del estándar, rodamina 6G en etanol. A continuación, se calcula el área bajo la curva de los espectros de emisión, de PDI y del estándar, de las cinco soluciones. Estas áreas se grafican contra el valor de absorbancia obtenido para cada muestra (**Figura 23**). Se realizó un ajuste lineal simple para calcular el valor de la pendiente de la recta y utilizando la **Ecuación 4** se calcula el rendimiento cuántico.

El rendimiento cuántico calculado para PDI fue de $\phi = 0.37$. Siendo este valor menor a 1 podemos decir que el número de moléculas excitadas es mayor que el número de moléculas que emitieron fluorescencia.

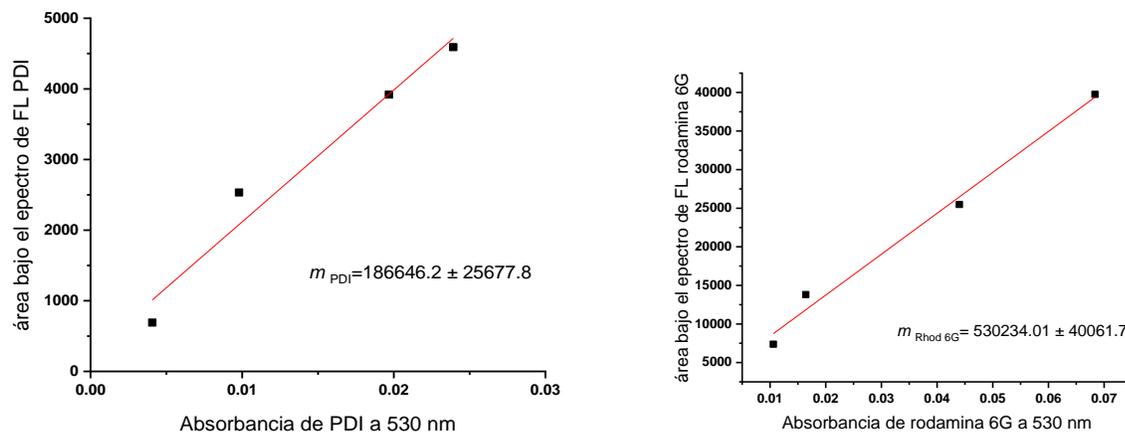


Figura 23. Cálculo de rendimiento cuántico, graficas de ajuste lineal de absorbancia vs área de espectro de emisión de PDI y rodamina 6G, respectivamente.

A2.1.1.3 Voltametría cíclica

Se realizó un experimento de voltametría cíclica^{46,47} en acetonitrilo anhidro con atmósfera N₂, empleando un electrodo de trabajo de carbono vitreo (glassy carbon), el contraelectrodo fue un alambre de platino Pt y el electrodo de referencia un alambre de plata (**Figura 78**). Como electrolito se utilizó tetrafenilborato de tetrabutilamonio, y ferroceno como estándar interno para calcular los potenciales redox (ver **Apéndice 7.3**).

En la **Figura 24** se muestran el gráfico obtenido del experimento de voltametría, en donde se identificó el potencial de media onda ($E_{1/2}$) a -0.87 V, el potencial de oxidación (E_{ox}) y el de reducción (E_{red}), a -0.75 y -0.98 V, respectivamente. El pico de oxidación es de $12.67 \mu\text{A}$ y el de reducción de $12.86 \mu\text{A}$, si los valores de estos últimos son similares se puede considerar un proceso reversible, esto es el caso de PDI. Para comprobar la reversibilidad se obtuvo el voltamograma a varias velocidades de barrido, se tienen los potenciales de oxidación y reducción en el mismo valor (**Figura 25**).

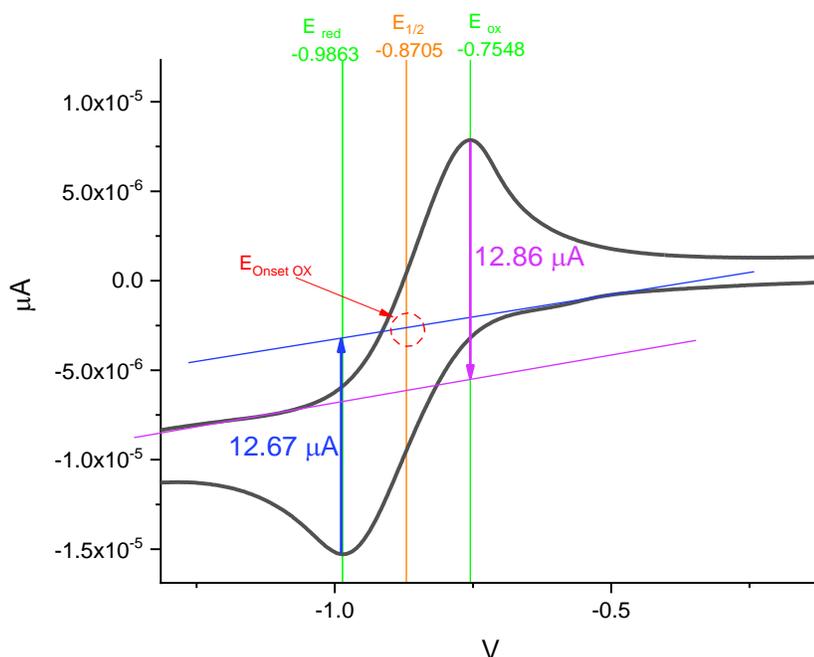


Figura 24. Voltamograma de PDI. En acetonitrilo con atmósfera inerte N₂, a 25 °C. Límites de medición desde -1.6 a 0.5 mV, velocidad de escaneo 60 mV/s, 1 ciclo, corriente máxima de 0.3 A y área del electrodo de 1 .

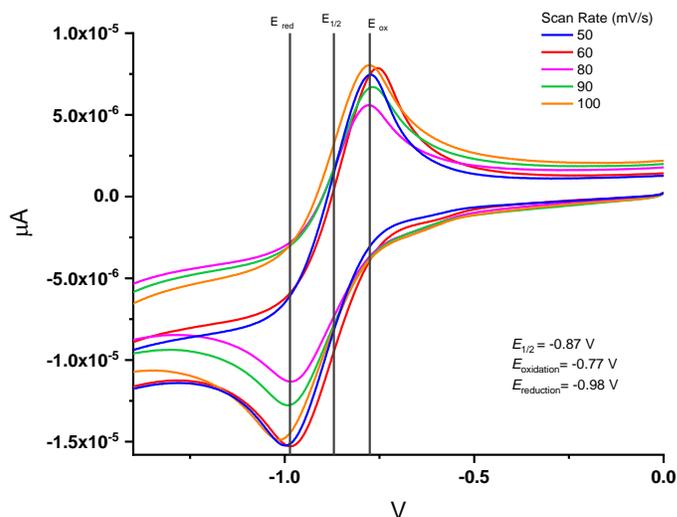


Figura 25. Gráficos de voltametría cíclica de PDI a diferentes velocidades de barrido.

El resumen de los valores obtenidos se muestra en la **Tabla 3**. El potencial de media onda calculado para el ferroceno fue de $E_{1/2}=0.416$ V, en acuerdo con lo ya reportado. La velocidad de escaneo fue de 60 mV/s. Se calcularon las energías de los orbitales HOMO, LUMO y el *band gap* óptico^{30,48} con las **Ecuaciones 5–8**.

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_{edge}}, \lambda_{edge}=555 \text{ nm del espectro de absorbancia} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$E_{HOMO \text{ exp}} = \left(E_{onset \text{ oxidation}} - E_{\frac{1}{2} \text{ ferroceno}} \right) + 4.8 \quad \text{Ecuación 6}$$

$$E_{LUMO \text{ exp}} = E_{HOMO \text{ exp}} + E_g \quad \text{Ecuación 7}$$

$$Gap = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad \text{Ecuación 8}$$

Tabla 3. Datos electroquímicos del experimento de VC en acetonitrilo

E_g óptico (eV)	Pico oxidación (A)	Pico reducción (A)	$E_{onset \text{ ox}}$ (V)	$E_{HOMO \text{ exp}}$ (eV)	$E_{LUMO \text{ exp}}$ (eV)	Gap_{exp} (eV)
2.23	12.86	12.67	-0.999	-4.216	-2.00	2.22

A2.1.1.4 Cálculo de constante de dimerización

El cambio en la intensidad de fluorescencia y la absorbancia de PDI al cambiar la concentración no es lineal. En el espectro de emisión de PDI al aumentar la concentración, se alcanza un punto en el que se comienza a observar un apagamiento de la fluorescencia ("quenching"), esto se puede explicar como un comportamiento de autoasociación en solución. Se puede cuantificar este fenómeno al calcular una constante de dimerización, K_d . Este valor nos dice que tan fuerte es la interacción de una molécula consigo misma para formar dímeros y que tan fácil se podrían autoagregar.

Se realizó un experimento en fluorescencia (**Figura 26**) para calcular K_d . Primero se tomaron los espectros de emisión de PDI a diferentes concentraciones en el intervalo de 1×10^{-8} a 5×10^{-6} M en THF. Posteriormente se graficó la intensidad de fluorescencia en el máximo de emisión, a 588 nm vs la concentración. Se utilizó la **Ecuación 9**, para calcular $K_d = 1.2 \times 10^8 \pm 5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$. El valor de la constante de dimerización es muy alto, sugiriendo que se favorece la auto asociación de PDI.

$$I = \frac{\frac{1}{2}[PDI]\varepsilon D + (2\varepsilon M - \varepsilon D)(\sqrt{1 - 8K_d[PDI]} - 1)}{8K_d} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde I es el valor de la intensidad de fluorescencia, $[PDI]$ es la concentración de PDI, εD es el coeficiente del dímero, εM es el coeficiente del monómero y K_d es la constante de dimerización.

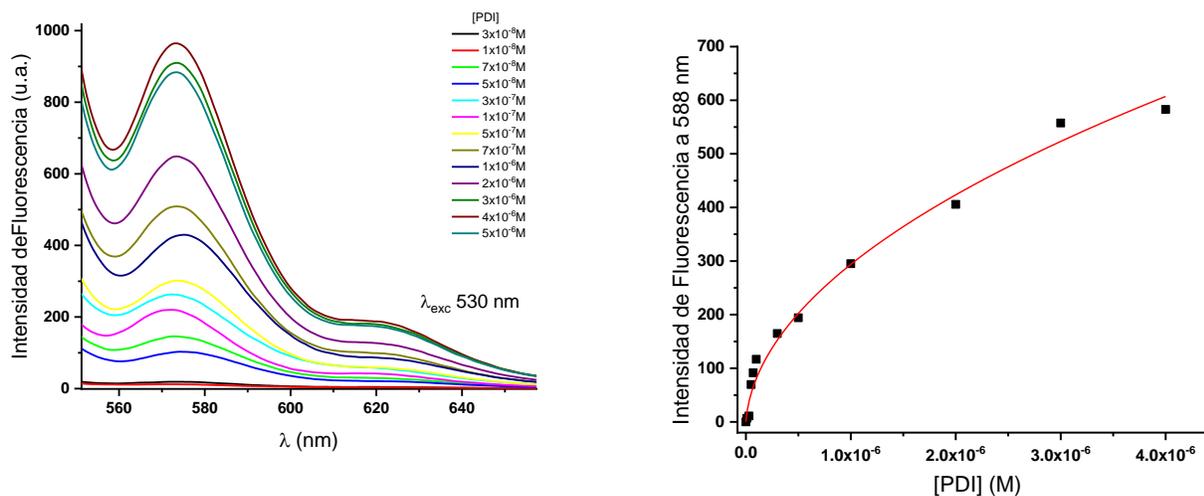


Figura 26. Izquierda: Espectros de fluorescencia de PDI [1×10^{-8} M a 5×10^{-6} M] en THF a 25 °C, $\lambda_{excitación}$ 530 nm. Derecha: cálculo de K_d a 588 nm.

Se han propuesto modelos para calcular el porcentaje de especie que se encuentra en la forma monomérica a cierta concentración, a partir de la constante de dimerización. Uno de ellos es el

modelo 'monómero-dímero'⁴⁹, que considera el equilibrio $M + M \rightarrow M_2$ para el cual la constante de dimerización y la concentración inicial de M es conocida. Para calcular la fracción de monómero a cierta concentración se usan las **Ecuaciones 10**:

$$\alpha_{monómero} = \frac{-1 + \sqrt{8K_d C_T + 1}}{4K_d C_T} \quad \text{y} \quad \alpha_{agregado} = 1 - \alpha_{monómero} \quad \text{Ecuaciones 10}$$

Donde K_d es la constante de dimerización calculada, C_T es la concentración a la cual se quiere calcular el porcentaje de especie monomérica, $\alpha_{monómero}$ es la fracción que se encuentra en la forma monomérica y $\alpha_{agregado}$ es la fracción que se encuentra agregado. En la **Tabla 4** se presentan la fracción de especie monomérica y agregada a las concentraciones de trabajo en UV-vis y en fluorescencia.

Tabla 4. Fracción de PDI en su forma monomérica y agregado. En UV-vis y fluorescencia (FL).

	UV-vis	FL
C_T	1.5x10 ⁻⁵ M	2x10 ⁻⁷ M
α_{monómero}	0.016	0.134
α_{agregado}	0.98	0.86

Por lo que vemos, la autoagregación en PDI es tan grande que aún a concentraciones bajas (10⁻⁵ M), más del 80% de PDI se encuentra en su forma de dímero y a concentraciones de 10⁻⁷ M, solo el 1.3% está en su forma monomérica. Estos resultados estuvieron en acuerdo con los obtenidos de un modelo menos simplificado⁵⁰.

A2.1.1.5 Solvatocromía de PDI

Se observó que PDI presenta solvatocromía y diferentes grados de solubilidad. Se disuelve completamente en cloroformo y en THF, es medianamente soluble en DMSO, acetonitrilo, tolueno, acetona, etanol, metanol; muy poco soluble en butanol, 1-propanol, isopropanol, butanol, octanol y DMF; y no soluble en hexano y éter. Para hacer un estudio completo se compararon soluciones de PDI (1×10^{-3} M) en estos disolventes. En la mayoría de ellos, PDI presenta una coloración roja a rosado, dependiendo de la solubilidad en el medio. En particular la solución en metanol es color amarillo, pero en etanol se observan destellos naranjas. En algunos disolventes, bajo la luz UV a una longitud de onda de 365 nm se observa fluorescencia (**Figura 27**).

Se registraron los espectros de absorbancia de las soluciones de PDI en los diferentes disolventes (**Figura 28**) donde se observa este efecto solvatocrómico.

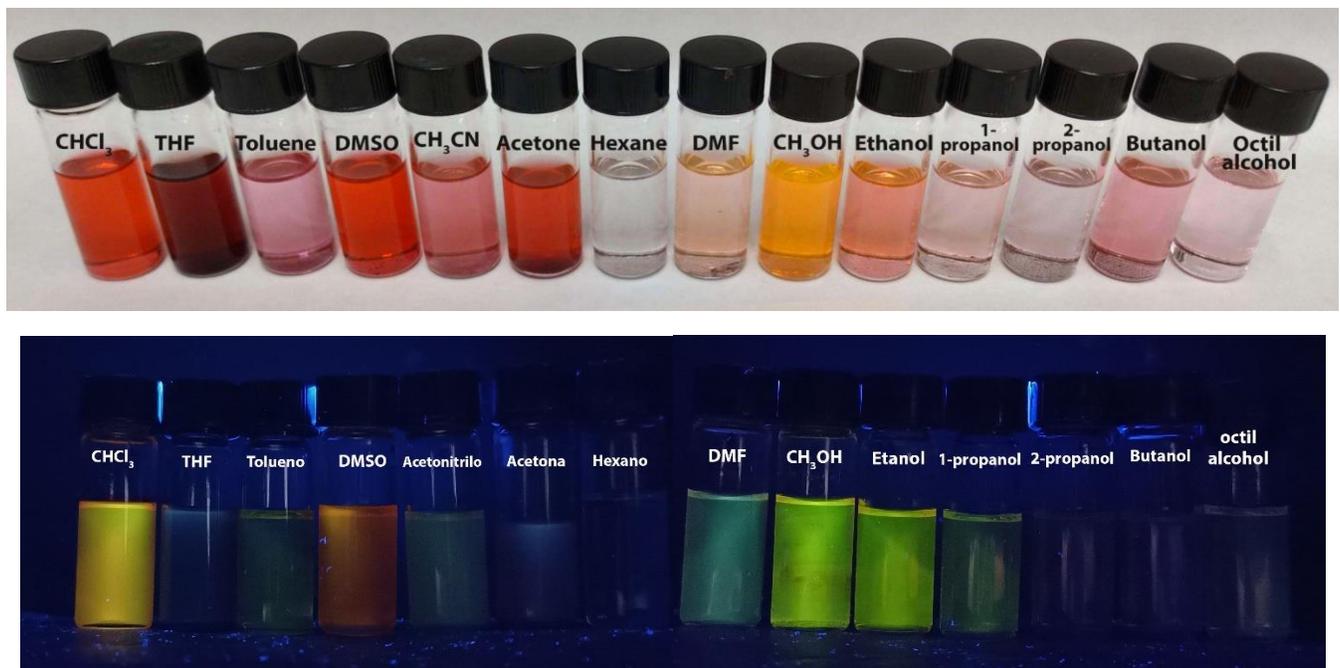


Figura 27. Soluciones de PDI [1×10^{-3} M] en diferentes disolventes para mostrar el cambio de coloración dependiendo del medio. En los disolventes donde PDI es poco o no soluble se observa sólido al fondo del vial (arriba) y bajo la lámpara de UV a 365 nm (abajo).

PDI en cloroformo tiene máximos de absorción en λ_{\max} 527 y 491 nm, y en THF, que tiene una constante dieléctrica de $\epsilon=7.6$, se encuentran en 525 y 488 nm (**Figura 28**). Se observa un desplazamiento hipsocrómico para THF con respecto a cloroformo; así como un efecto hipsocrómico. Es decir, el espectro de absorbancia tuvo un corrimiento a λ 's menores, al azul o a energías mayores; y la intensidad de absorbancia disminuyó.

Debido a la solubilidad limitada en el resto de los disolventes se registraron los espectros sin sólido suspendido, con concentraciones aproximadas de 1×10^{-5} M. Por lo tanto, solo podemos enfocarnos si existe un desplazamiento hipsocrómico, con respecto a cloroformo, como es el caso de acetonitrilo, acetona, metanol, butanol, 1-propanol, DMF, donde todos son más polares que cloroformo. PDI no es soluble en hexano y octanol, por lo que su espectro de absorbancia no se registra.

Sin embargo, con DMSO un disolvente con alta ϵ (46.7) comparado con cloroformo ($\epsilon = 4.8$), se observa un desplazamiento batocrómico, desplazando su λ_{\max} de 527 a 529 y de 491 a 492 nm, tal vez el DMSO está interactuando de cierta forma con el anillo de perileno de PDI, haciendo que la transición $\pi-\pi^*$ sea de menor energía. Estos efectos, hipsocrómicos y batocrómicos, no correlacionan directamente con la constante dieléctrica (ϵ) del disolvente.

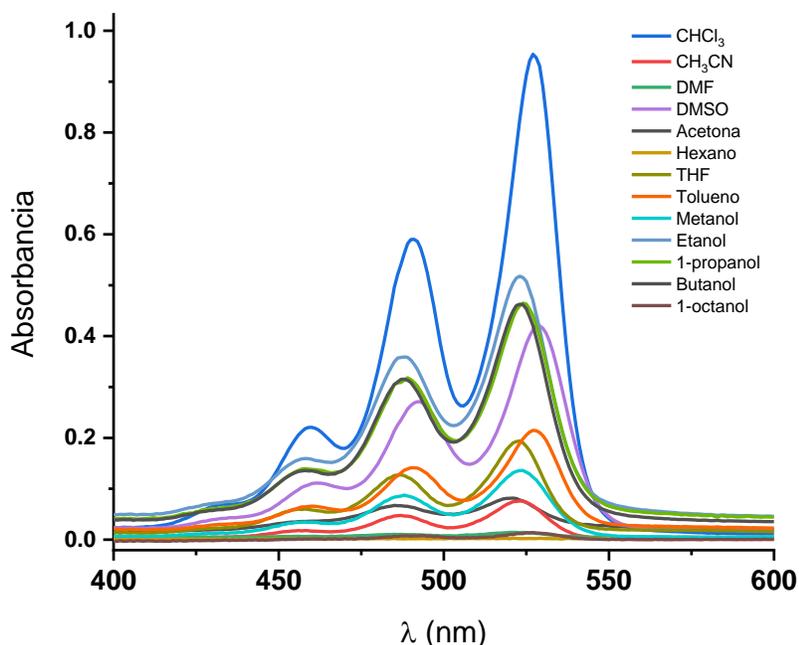


Figura 28. Espectro de absorbancia de PDI en diferentes disolventes.

También se registró el espectro de emisión en fluorescencia de PDI en cada uno de los disolventes (**Figura 29**), sin embargo, no todas las soluciones presentan fluorescencia. Por ejemplo, en tolueno, se tiene espectro de absorbancia, pero no de emisión. Con DMSO se presenta una fluorescencia baja, pero con acetona o metanol, el valor de la intensidad de fluorescencia es mayor que con cloroformo o THF. La concentración aproximada de las soluciones es de 1×10^{-7} M. La longitud de onda de excitación cambia, de acuerdo con el disolvente en el que se encuentre PDI. El máximo de emisión se desplaza hacia longitudes de onda más cortas, con respecto a cloroformo.

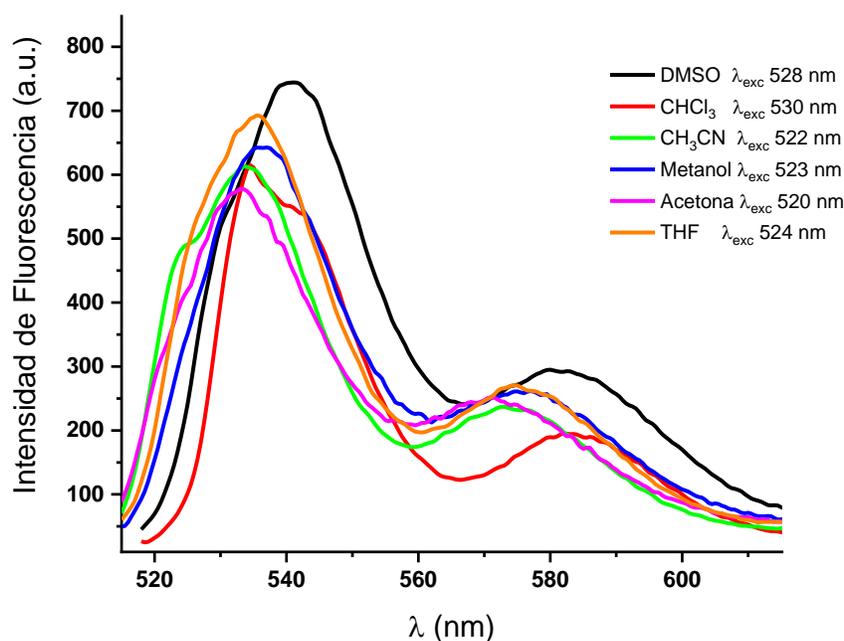


Figura 29. Espectros de emisión de PDI en diferentes disolventes. Se muestra la λ de excitación para tener el valor máximo de intensidad de fluorescencia.

En la **Tabla 5**, se resumen los máximos de absorción y emisión obtenidos para las diferentes soluciones de PDI. Están organizados de menor a mayor constante dieléctrica del disolvente, se resaltaron los disolventes en los que PDI es completamente soluble.

Tabla 5. Máximos de absorbanza y emisión de PDI en diferentes disolventes

Disolvente	ϵ	UV-vis				Emisión fluorescencia		
		λ_{\max}	abs 1×10^{-4} M	λ_{\max}	abs 1×10^{-4} M	λ_{exc}	λ_{\max}	FL $\sim 1 \times 10^{-7}$ M
hexano	2.0	–	–	–	–	–	–	–
tolueno	2.4	527	0.214	491	0.141	–	–	–
cloroformo	4.8	527	0.953	491	0.590	530 ^[a]	584	228
THF	7.6	523	0.193	487	0.127	524 ^[a]	575	270
octanol	10.3	527	0.014	492	0.007	–	–	–
butanol	17.8	523	0.464	488	0.315	–	–	–
1-propanol	17.9	524	0.464	489	0.318	–	–	–
acetona	20.7	521	0.082	486	0.067	520 ^[b]	571	571
metanol	32.7	524	0.135	488	0.087	523 ^[b]	576	261
acetonitrilo	37.5	523	0.076	487	0.048	522 ^[a]	574	235
DMF	38.0	522	0.014	487	0.014	–	–	–
DMSO	46.7	529	0.420	492	0.271	528 ^[c]	580	295

[a] Slit emisión 5.0 y slit excitación 5.0, velocidad de barrido 200 nm/s. [b] Slit emisión 3.0 y slit excitación 5.0, velocidad de barrido 200 nm/s. [c] Slit emisión 8.0 y slit excitación 5.0, velocidad de barrido 200 nm/s.

A2.1.1.6 Caracterización en FESEM

Para complementar la caracterización en sólido de PDI, se obtuvieron imágenes en microscopía FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) de una muestra en cloroformo donde se formaron cristales en forma de aguja. En la **Figura 30** se muestran las imágenes de FESEM de un cristal de PDI y ampliaciones del mismo.

Estas imágenes nos dan información morfológica detallada del proceso de cristalización de PDI. En la primera etapa, la nucleación, se observan esferas, con diámetro de 290 a 400 nm (a). Considerando el tamaño de una sola molécula, son cientos de moléculas de PDI apiladas para formar una esfera. En la siguiente etapa, la fase de condensación, estas esferas se juntan y organizan en capas o láminas (b-c), que se apilan entre sí para dar paso a un objeto macroscópico en forma de cristal (d).

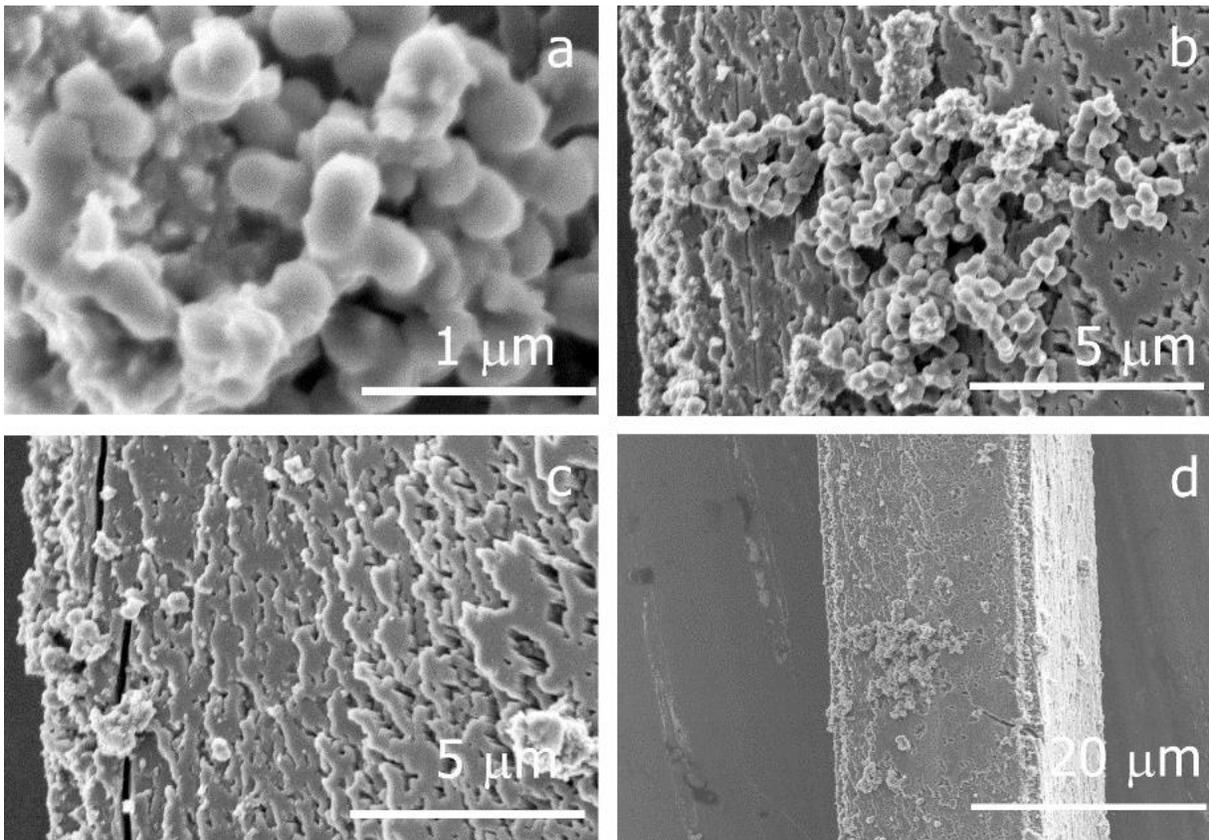


Figura 30. Imágenes FESEM de PDI. Izquierda. Se observan los agregados sobre un cristal en forma de aguja. Derecha. Ampliación donde se muestra el tamaño y forma de esfera.

A2.1.2 Estudios de reconocimiento molecular de HAPs (hidrocarburos aromáticos policíclicos) por PDI

Se hicieron estudios de reconocimiento molecular de cinco HAPs (**Figura 31**) con PDI, por espectroscopia UV-vis, fluorescencia y RMN de ^1H .

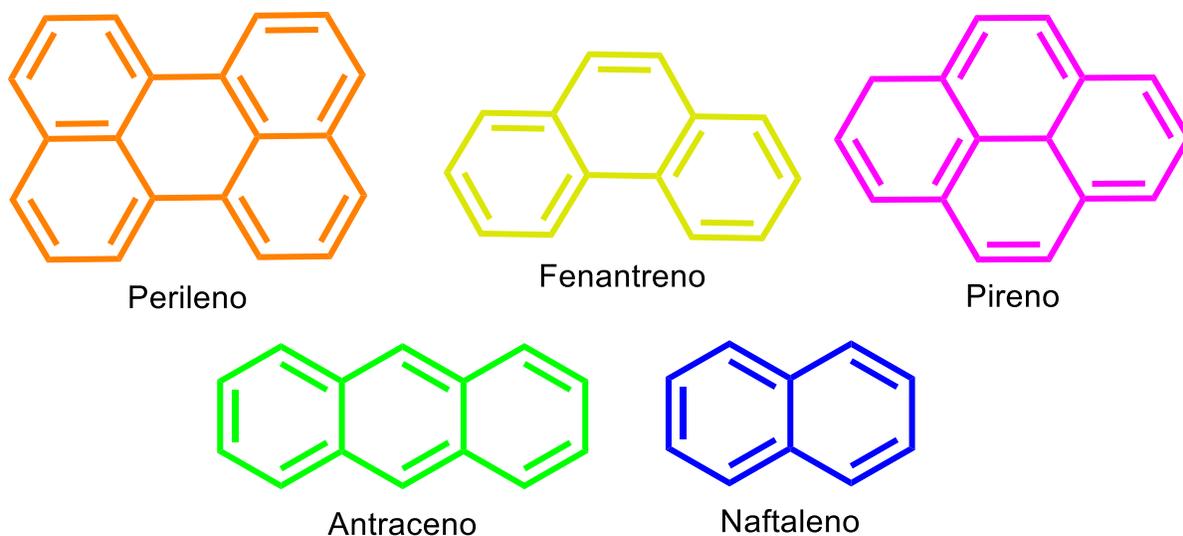


Figura 31. Estructura química de HAPs usados en los estudios de reconocimiento molecular.

A2.1.2.1 Titulaciones por espectroscopia de UV-vis

Las titulaciones de PDI (1.5×10^{-5} M) se llevaron a cabo en cloroformo a 25°C , con los huéspedes naftaleno, fenantreno, antraceno, pireno y perileno (9×10^{-4} M), de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección A1.3.2.2.

Al hacerse la titulación de PDI con los HAPs, en todos los casos al aumentar la concentración del huésped se observa una disminución de la absorbancia en los máximos de PDI 527 y 491 nm, además de la aparición y crecimiento de una nueva banda en 567 nm, la magnitud de esta banda depende del huésped interaccionando. Al finalizar la titulación se observa un punto isobéptico, en 536 nm para todos los huéspedes.

Se calculó la constante de asociación en la nueva banda a 567 nm, considerando una estequiometría 1:1 PDI:HAP con la **Ecuación 1**, para todos los huéspedes excepto naftaleno. Con ayuda de gráficas de Job (**Apéndice 7.4**), se comprobó la estequiometría 1:1 PDI:HAP para

perileno. Sin embargo, en el caso de naftaleno se comprobó una estequiometría PDI:HAP, 1:2. Para este se calculó la constante de asociación utilizando la **Ecuación 2**.

En particular, en la titulación de PDI con perileno, se observó a simple vista un cambio de coloración al agregar un exceso de perileno, de rosa pálido al inicio a un amarillo al formarse el complejo PDI-perileno. La solución del complejo bajo la lámpara de UV (λ 365 nm) presenta fluorescencia (**Figura 32**).

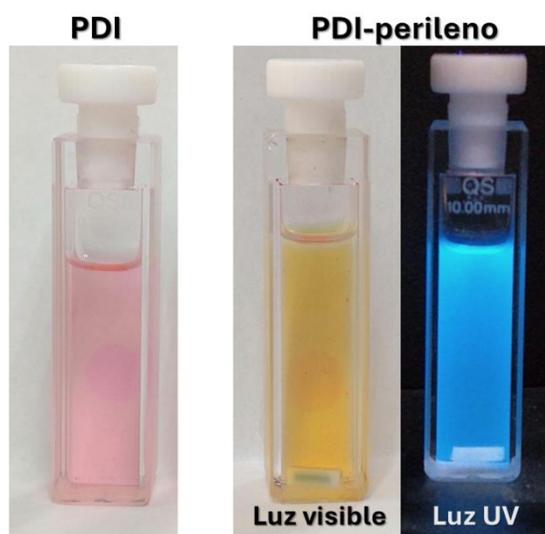


Figura 32. Cambio de coloración de la solución de PDI al inicio (rosa pálido) y al final de la titulación PDI-perileno (amarillo). A la derecha se muestra el final de la titulación bajo la lámpara de UV 365 nm.

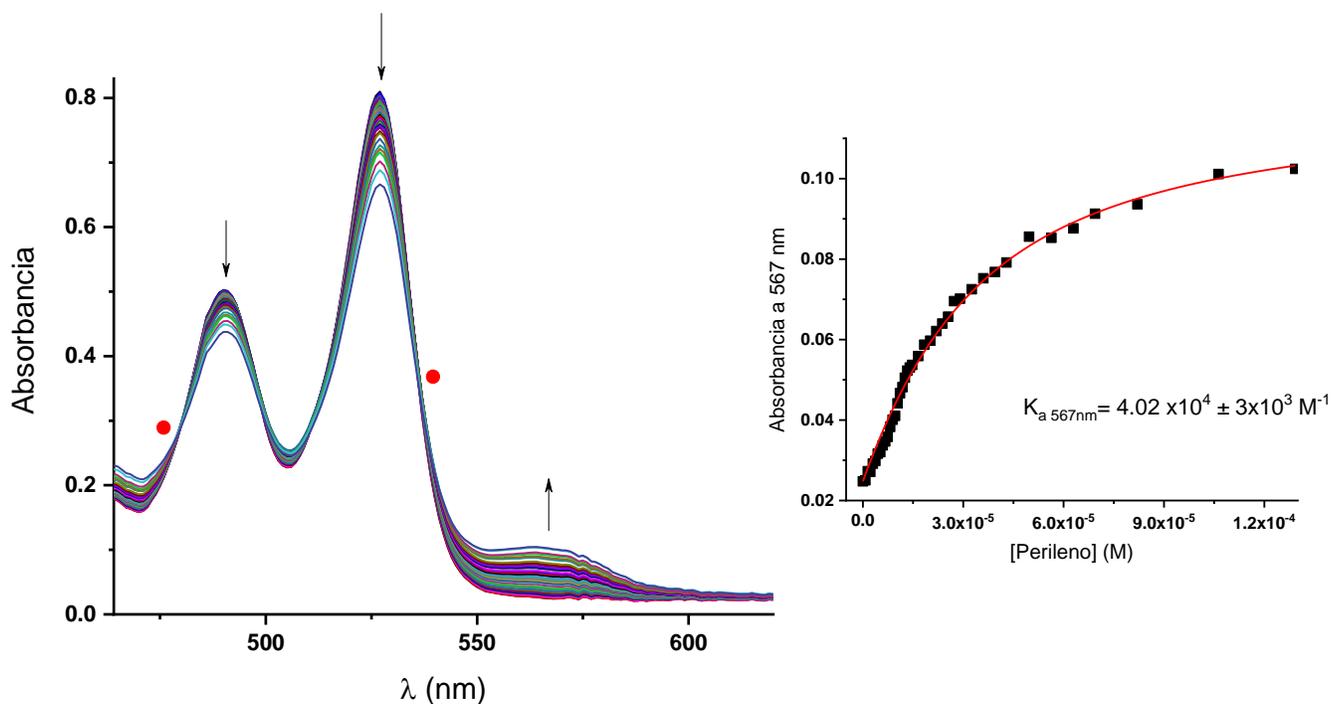


Figura 33. Titulación de PDI ($1.5 \times 10^{-5} M$) con 10 equivalentes de perileno, en cloroformo a 25 °C. izquierda: Espectro de UV-vis de la titulación, las flechas muestran el cambio en absorbancia y los puntos rojos señalan los puntos isobstéticos. Derecha: Gráfica de la absorbancia a 567 nm, la línea roja corresponde al comportamiento teórico calculado con la Ecuación 1.

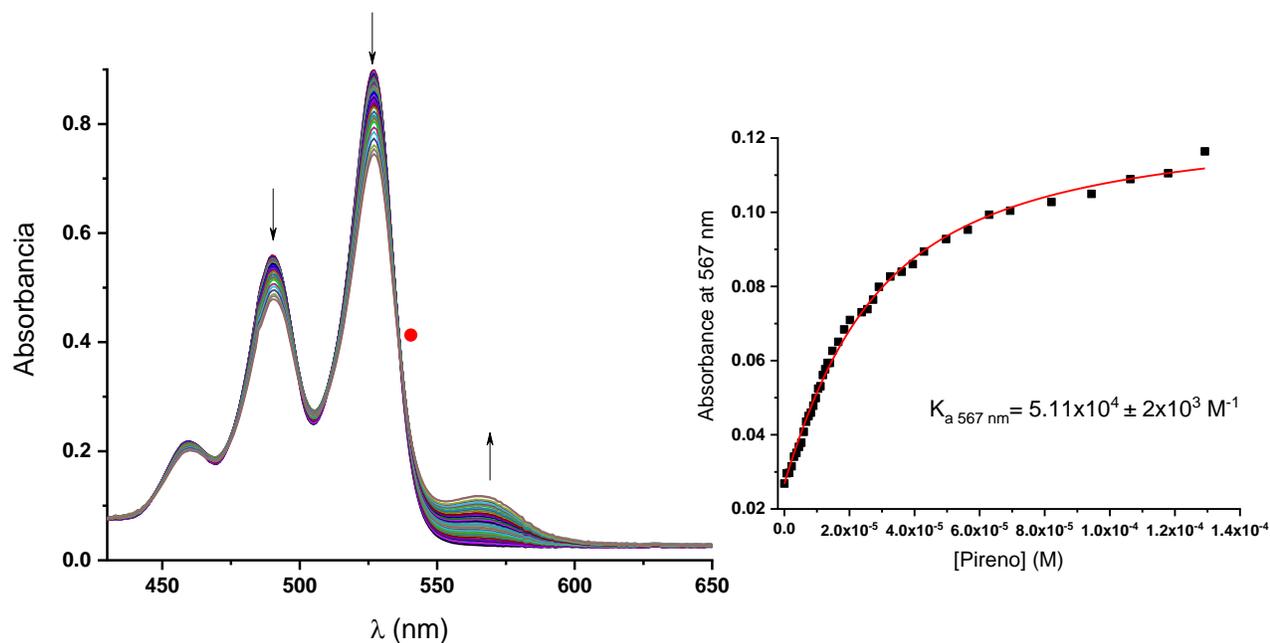


Figura 34. Titulación de PDI ($1.5 \times 10^{-5} M$) con 10 equivalentes de pireno, en cloroformo a 25 °C. izquierda: Espectro de UV-vis de la titulación, las flechas muestran el cambio en absorbancia y punto rojo señala puntos isobstéticos. Derecha: Gráfica de la absorbancia a 567 nm, la línea roja corresponde al comportamiento calculado con la Ecuación 1.

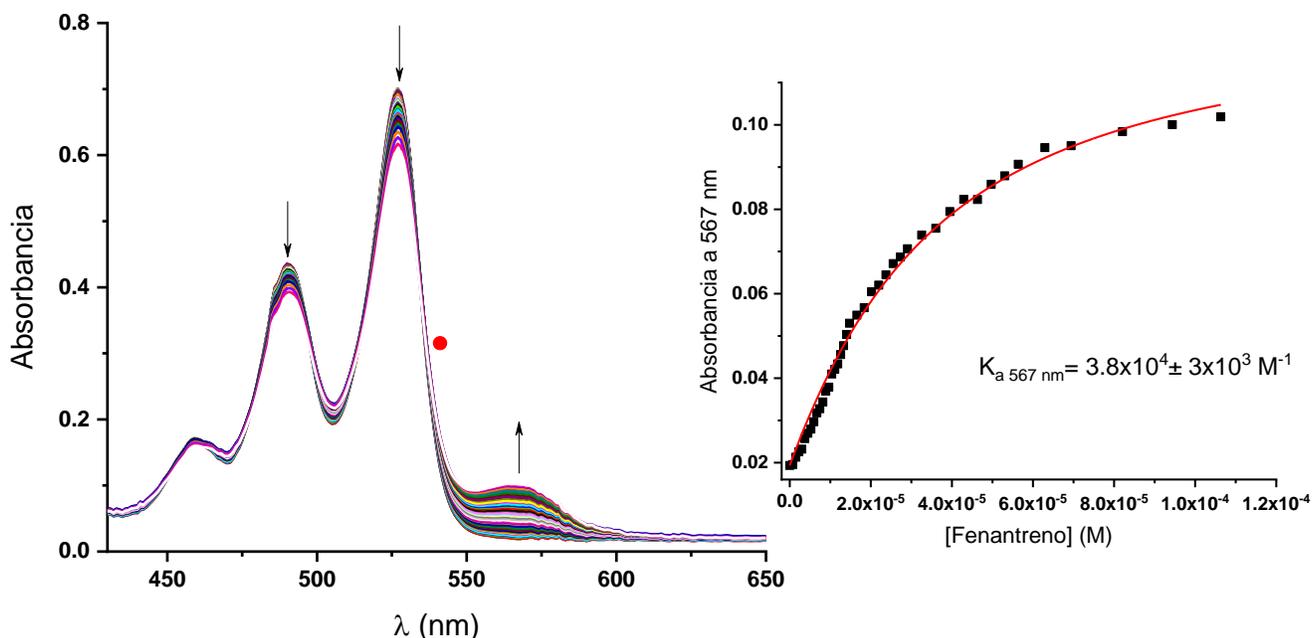


Figura 35. Titulación de PDI ($1.5 \times 10^{-5} M$) con 10 equivalentes de fenantreno, en cloroformo a 25 °C. izquierda: Espectro de UV-vis de la titulación, las flechas muestran el cambio en absorbancia y punto rojo señala punto isobéptico en 537 nm. Derecha: Gráfica de la absorbancia a 567 nm, la línea roja corresponde al comportamiento calculado con la Ecuación 1.

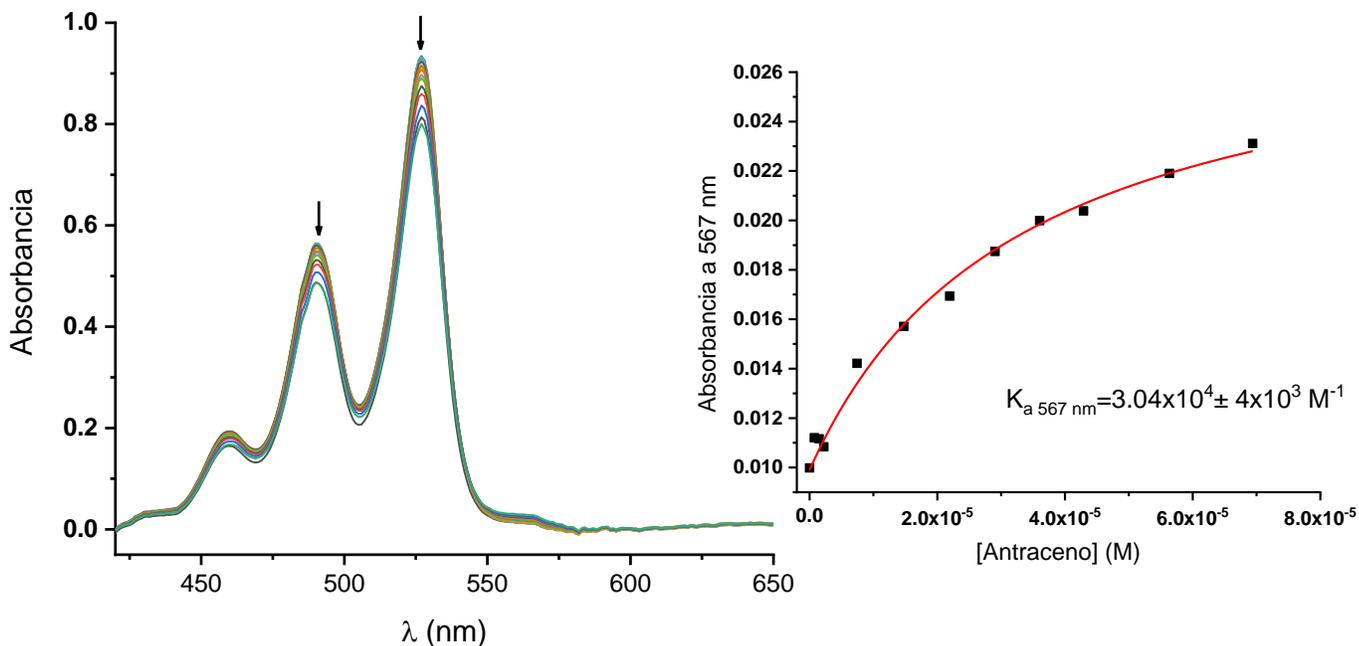


Figura 36. Titulación de PDI ($1.5 \times 10^{-5} M$) con 10 equivalentes de antraceno en cloroformo a 25 °C. izquierda: Espectro de UV-vis de la titulación, las flechas muestran el cambio en absorbancia. Derecha: Gráfica de la absorbancia a 567 nm, la línea roja corresponde al comportamiento calculado con la Ecuación 1.

En el caso del naftaleno, la estequiometría del complejo fue de 1:2 PDI:HAP que fue comprobada con las gráficas de Job (**Apéndice 7.4**). Las constantes de asociación se calcularon a 527 nm con la **Ecuación 2**, obteniendo como resultado las constantes de $K_1 = 3.6 \times 10^4 \pm 6 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ y $K_2 = 1.8 \times 10^5 \text{ M}^{-2}$.

$$A_{obs} = \frac{A_0 + K_1[G]A_f + K_1K_2[G]^2A_f}{1 + K_1[G] + K_1K_2[G]^2} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde A_{obs} es la absorbancia en cada punto, A_0 es la absorbancia al inicio de la titulación, A_f es la absorbancia en el último punto, $[G]$ es la concentración del huésped y K_1 y K_2 es la primera y la segunda constante de asociación.

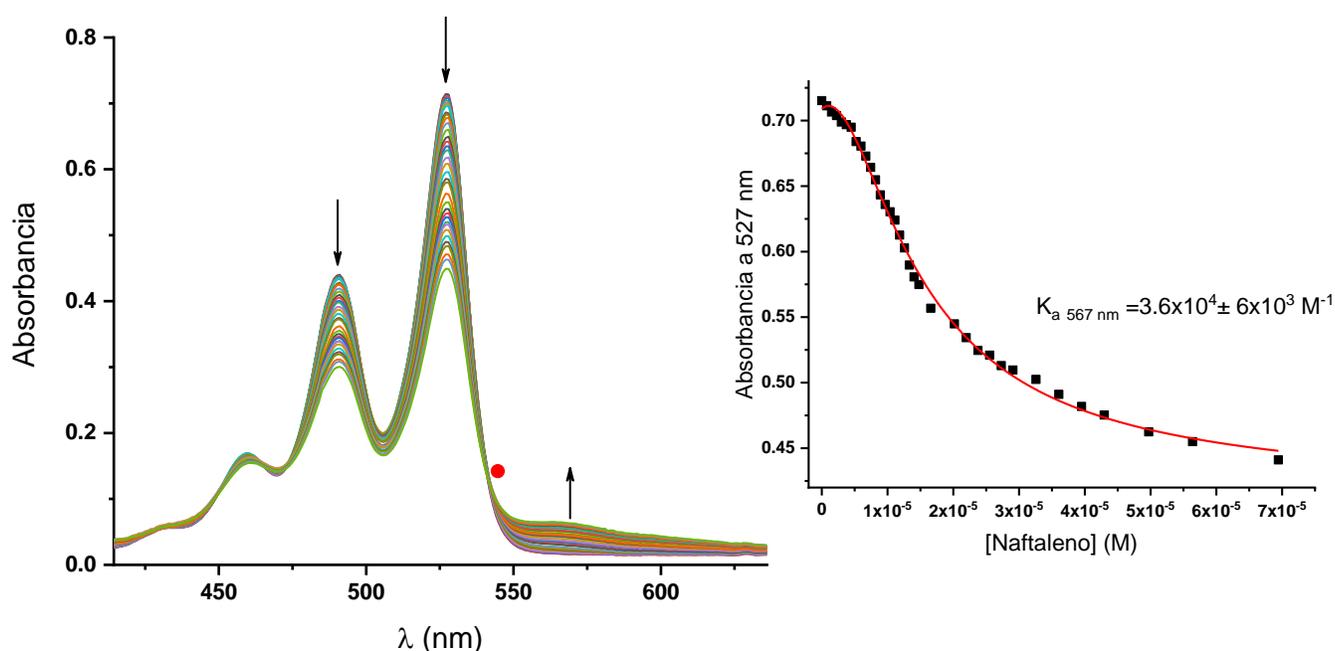


Figura 37. Titulación de PDI ($1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$) con 10 equivalentes de naftaleno en cloroformo a 25 °C. izquierda: Espectro de UV-vis de la titulación, las flechas muestran el cambio en absorbancia, el punto rojo indica un punto isobéptico en 541 nm. Derecha: Gráfica de la absorbancia a 527 nm, la línea roja corresponde al comportamiento calculado con la Ecuación 1.

Las constantes de asociación calculadas por esta metodología se encuentran en el intervalo de 5×10^4 a $3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, con una fuerza de interacción PDI-huésped:

pireno > perileno > fenantreno > naftaleno > antraceno

A2.1.2.2 Titulaciones por fluorescencia

Se realizaron las titulaciones de PDI [2×10^{-7} M] con los huéspedes [8.3×10^{-6} M], perileno, pireno, fenantreno, antraceno y naftaleno. Se registró el espectro de emisión a una λ_{exc} de 530 nm, se observó un máximo de emisión en 583–585 nm.

En general, al aumentar la concentración de HAP en el medio se observa una disminución de la intensidad de fluorescencia. El máximo de emisión de PDI se mantuvo sin cambio. Se calculó la constante de asociación de los complejos PDI-HAP, con una estequiometría 1:1, a 585 nm utilizando la **Ecuación 3**. El valor de las constantes calculadas se encuentra en el intervalo de 2×10^7 a 3.4×10^6 M⁻¹, con una tendencia de interacción:

perileno > pireno > antraceno > naftaleno > fenantreno

En las **Figuras 38-42** se presentan los espectros de emisión de las titulaciones y las gráficas para el cálculo de la constante de asociación de PDI-HAP. Por ejemplo, con perileno al aumentar su concentración en el medio se observa una rápida disminución de la intensidad de fluorescencia, hasta llegar a un exceso de 10 equivalentes, la constante de asociación calculada tiene un valor de $K_a = 4.7 \times 10^7 \pm 9.6 \times 10^6$ M⁻¹.

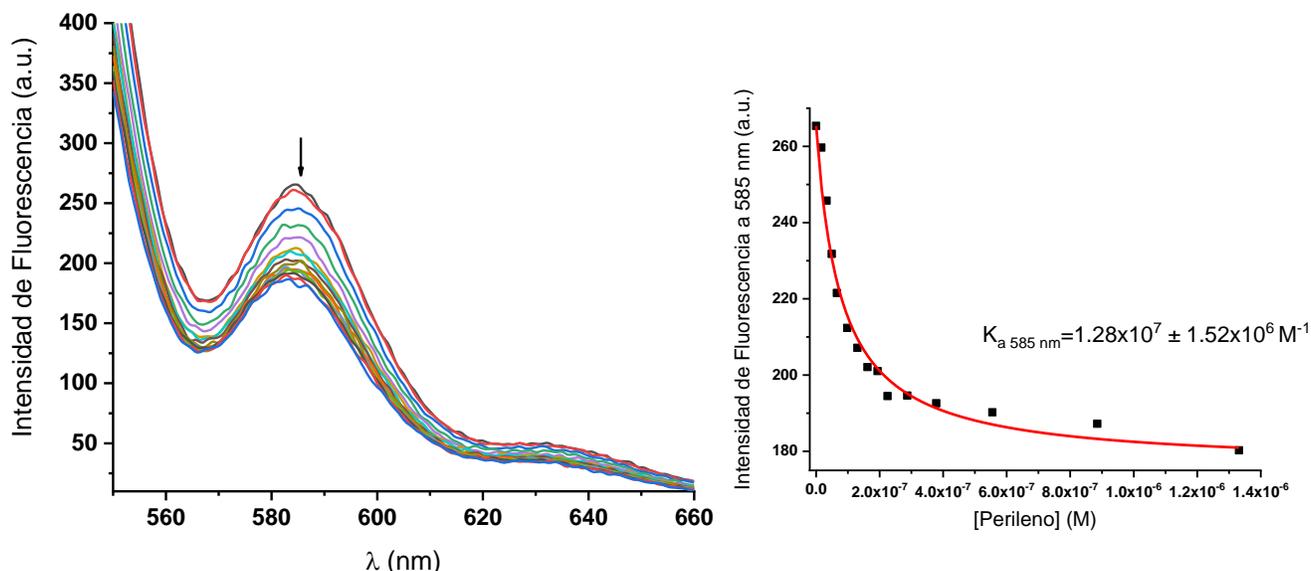


Figura 38. Titulación de PDI (2×10^{-7} M) con 10 equivalentes de perileno, en cloroformo a 25 °C. Espectro de emisión (λ_{exc} 530 nm) de la titulación, se muestra la dirección del cambio en la intensidad de fluorescencia. Derecha: Gráfica de la titulación a 585 nm, la línea roja es el comportamiento teórico calculado de la Ecuación 3.

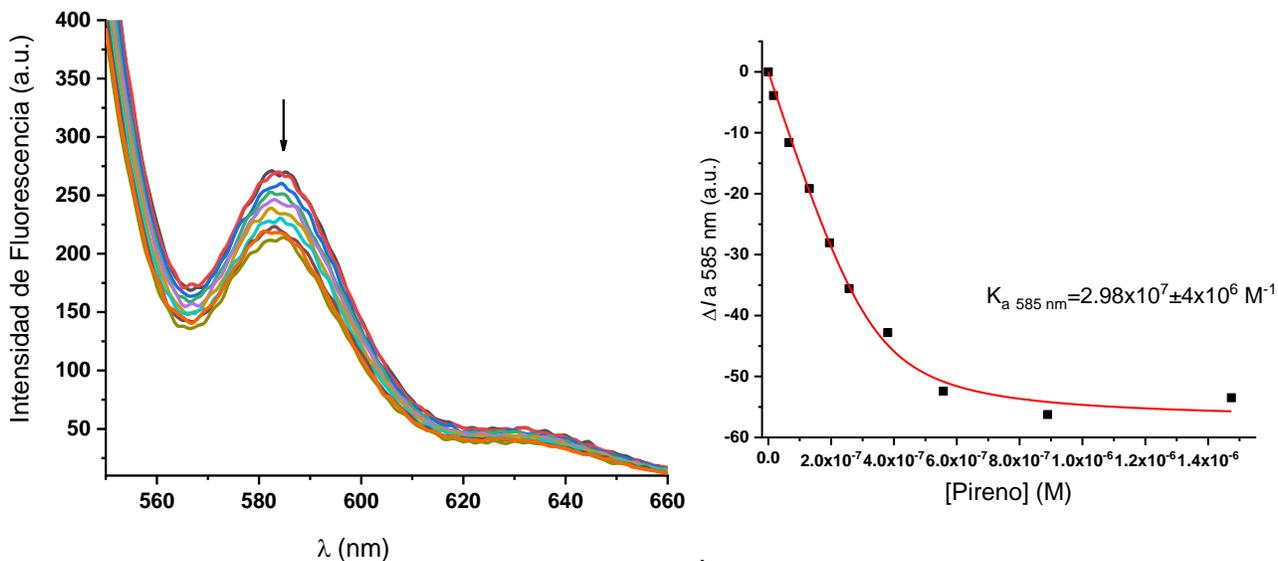


Figura 39. Titulación de PDI ($2 \times 10^{-7} M$) con 10 equivalentes de pireno, en cloroformo a 25 °C. Espectro de emisión (λ_{exc} 530 nm) de la titulación, se muestra la dirección del cambio en la intensidad de fluorescencia. Derecha: Gráfica de la titulación a 585 nm, la línea roja es el comportamiento teórico calculado de la Ecuación 3.

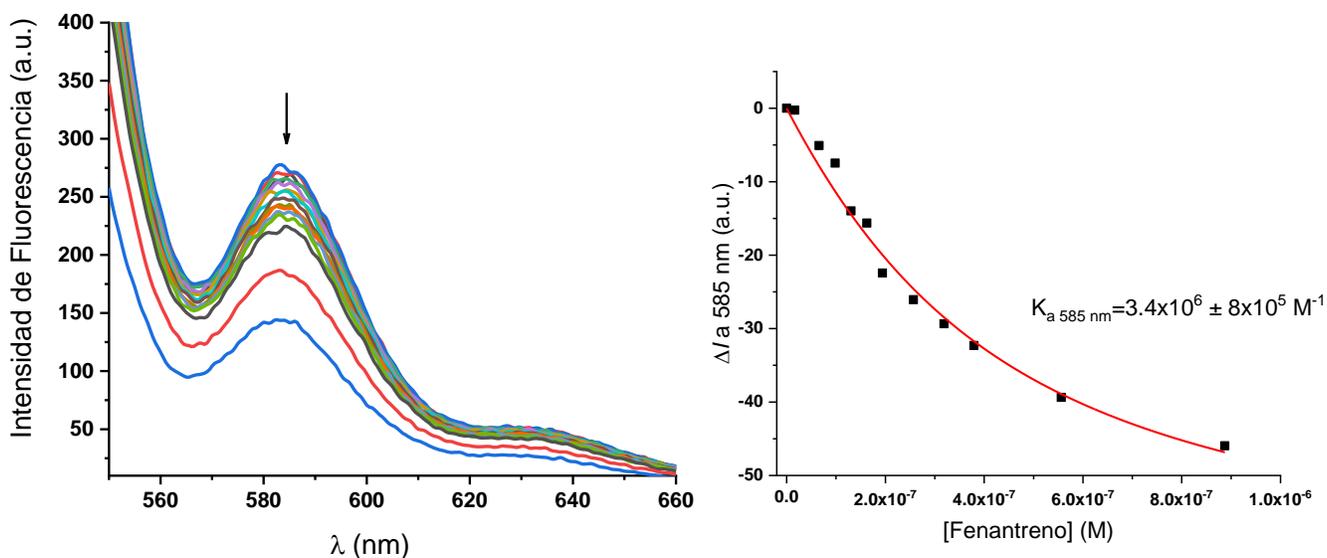


Figura 40. Titulación de PDI ($2 \times 10^{-7} M$) con 10 equivalentes de fenantreno, en cloroformo a 25 °C. Espectro de emisión (λ_{exc} 530 nm) de la titulación, se muestra la dirección del cambio en la intensidad de fluorescencia. Derecha: Gráfica de la titulación a 585 nm, la línea roja es el comportamiento teórico calculado de la Ecuación 3.

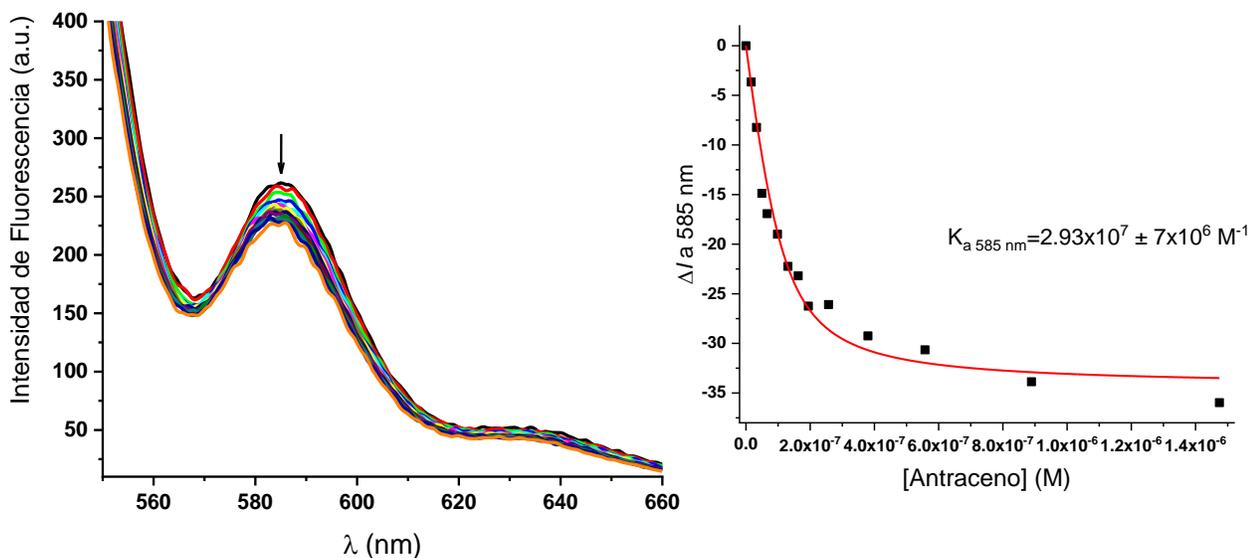


Figura 41. Titulación de PDI ($2 \times 10^{-7} M$) con 10 equivalentes de antraceno, en cloroformo a 25 °C. Espectro de emisión (λ_{exc} 530 nm) de la titulación, se muestra la dirección del cambio en la intensidad de fluorescencia. Derecha: Gráfica de la titulación a 585 nm, la línea roja es el comportamiento teórico calculado de la Ecuación 3.

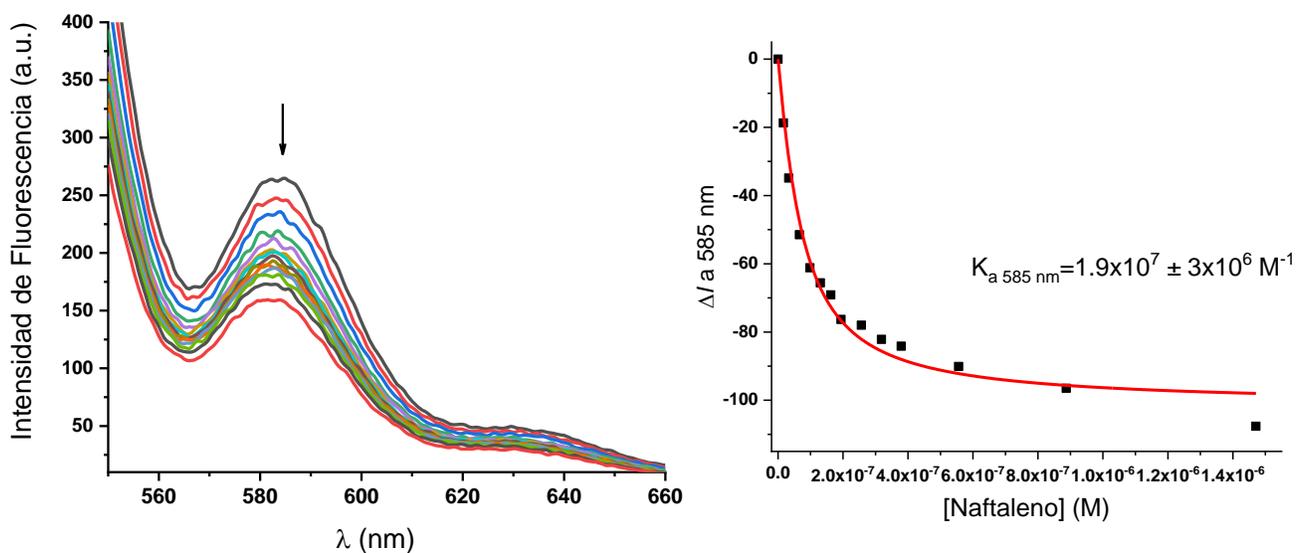


Figura 42. Titulación de PDI ($2 \times 10^{-7} M$) con 10 equivalentes de naftaleno, en cloroformo a 25 °C. Espectro de emisión (λ_{exc} 530 nm) de la titulación, se muestra la dirección del cambio en la intensidad de fluorescencia. Derecha: Gráfica de la titulación a 585 nm, la línea roja es el comportamiento teórico calculado de la Ecuación 3.

A2.1.2.3 Titulaciones en RMN de ^1H

Se tituló PDI (0.01 M) (**Figura 43**) en cloroformo-*d*, agregando alícuotas de cada uno de los huéspedes (naftaleno, fenantreno, pireno y perileno) hasta un exceso de 6 equivalentes (3×10^{-3} a 5×10^{-2} M) y registrando el espectro de ^1H después de cada adición.

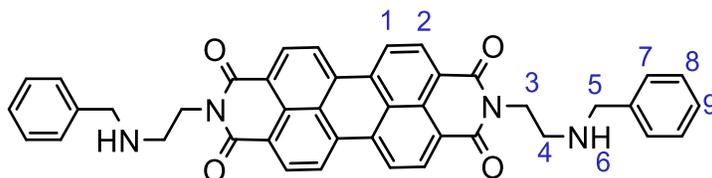


Figura 43. Estructura de PDI, con las etiquetas de los protones.

El comportamiento general de las titulaciones de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) de PDI con los huéspedes, fue que al aumentar la concentración del huésped en el medio se observa un desplazamiento químico menor de 1 ppm hacia campo alto de las señales de los protones H1 y H2. El perileno provoca el mayor cambio con un desplazamiento químico promedio ($\Delta\delta\text{H1}=0.328$ y $\Delta\delta\text{H2}=0.508$ ppm); seguido de pireno ($\Delta\delta\text{H1}=0.289$ y $\Delta\delta\text{H2}=0.259$ ppm), fenantreno ($\Delta\delta\text{H1}=0.095$ y $\Delta\delta\text{H2}=0.155$ ppm), antraceno ($\Delta\delta\text{H1}=0.026$ y $\Delta\delta\text{H2}=0.050$ ppm) y con naftaleno se observa el menor cambio ($\Delta\delta\text{H1}$ 0.025 ppm y $\Delta\delta\text{H2}$ 0.054 ppm). Los protones H7, H8 y H9 se desplazan ligeramente hacia campo bajo, y las señales alifáticas, de H3, H4 y H5 no presentan ningún cambio, aún con un exceso de 6 equivalentes de HAP. Esto nos indica que la zona de interacción de PDI con los huéspedes es el plano de PDI y el fenilo lateral. En el **Apéndice 7.5** se encuentran tablas con los desplazamientos químicos de todos los protones de PDI para cada una de las titulaciones.

Con la evidencia del cambio, solo para el caso del perileno se logró calcular una constante de asociación para el desplazamiento químico de H1 considerando una estequiometría 1:1 con concentraciones cercanas $[\text{PDI}] \approx [\text{HAP}]$. Se utilizó la **Ecuación 11** obteniendo un valor de $1083 \pm 204 \text{ M}^{-1}$ (**Figura 44**).

Ecuación 11

Donde δ_{obs} es el desplazamiento químico observado, δ_0 es el desplazamiento inicial de la señal de PDI, $\Delta\delta$ es la diferencia del desplazamiento inicial menos el desplazamiento químico al final, $[\text{PDI}]$ es la concentración de PDI, $[G]$ es la concentración del HAP agregado y K es la constante de asociación.

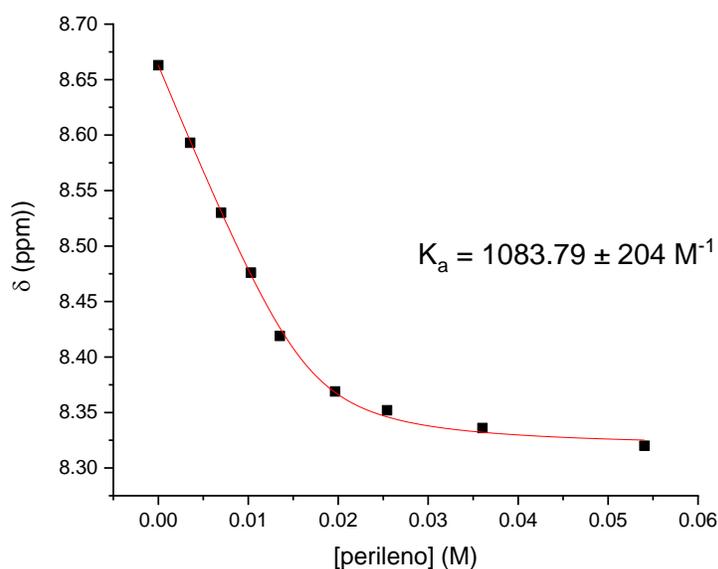


Figura 44. Gráfica del comportamiento del desplazamiento de H1 de PDI según la concentración de perileno agregado. La línea roja muestra el comportamiento teórico calculado con la ecuación 12.

La titulación también afecta el desplazamiento químico de los protones del huésped, con cambios menores a 1 ppm, el cual se observa desde la primera adición del huésped.

Aunque no se logró calcular una constante de asociación para todos los HAP, es posible establecer una tendencia de fuerza de interacción considerando el promedio del cambio en el desplazamiento químico de H1 (**Tabla 7**):

perileno > pireno > fenantreno > antraceno > naftaleno

En las siguientes **Figuras 45–49** se muestran los espectros de las titulaciones de PDI con HAP, se ilustra el cambio en el desplazamiento de H1 y H2.

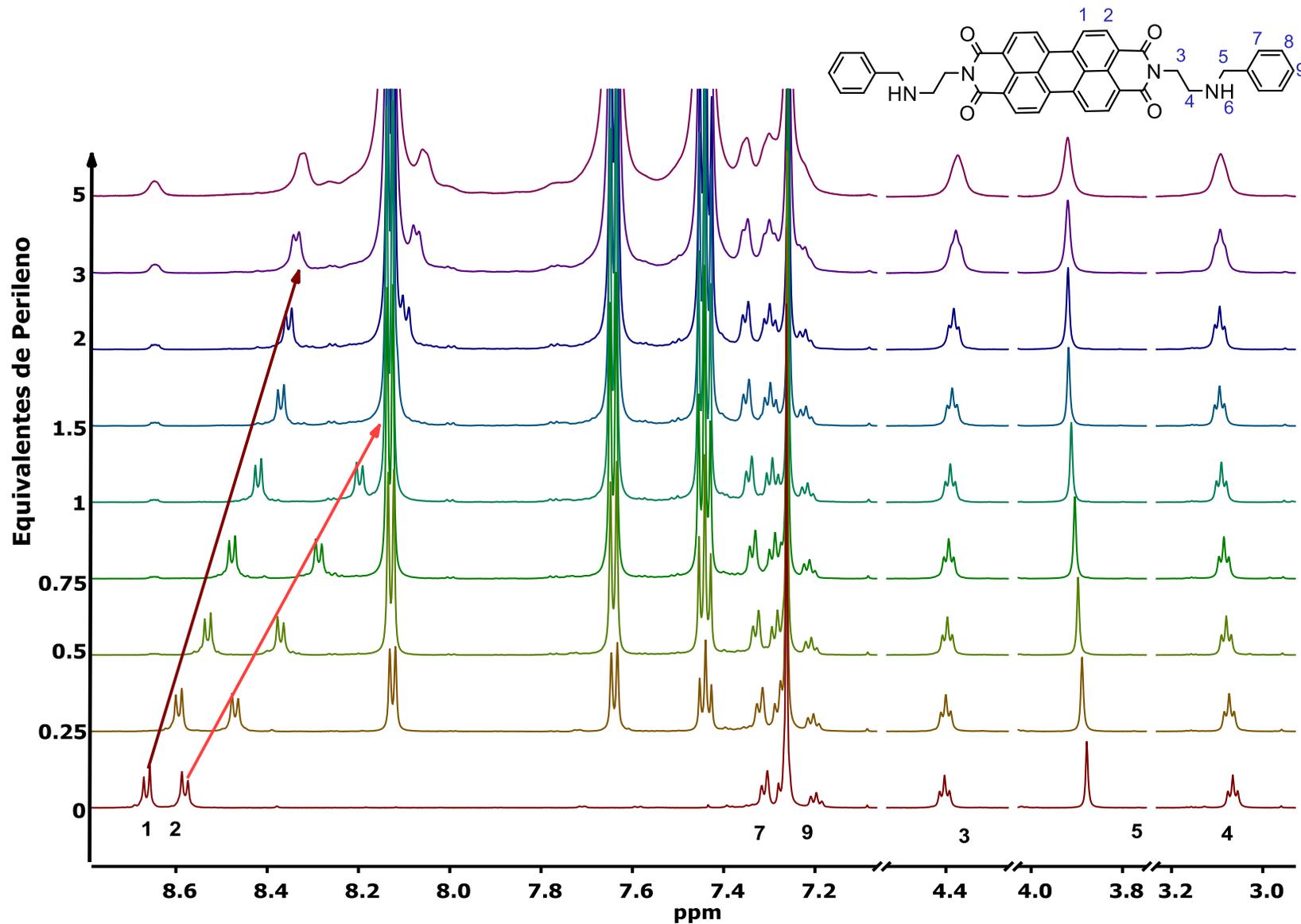


Figura 45. Espectros de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) de la titulación de PDI (0.01 M) con perileno (0 a 5 equivalentes).

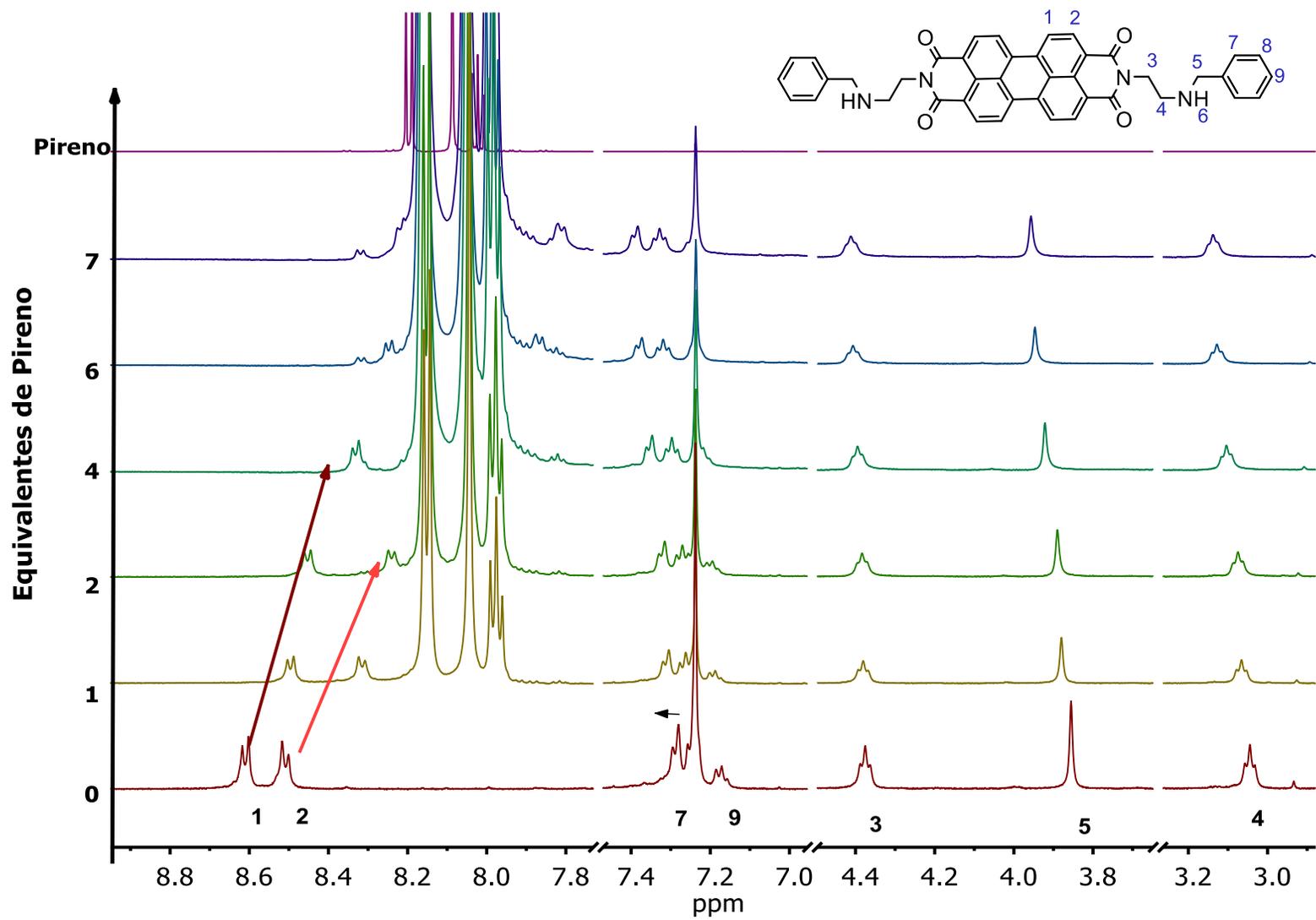


Figura 46. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) de la titulación de PDI (0.01 ppm) con pireno (0 a 7 equivalentes).

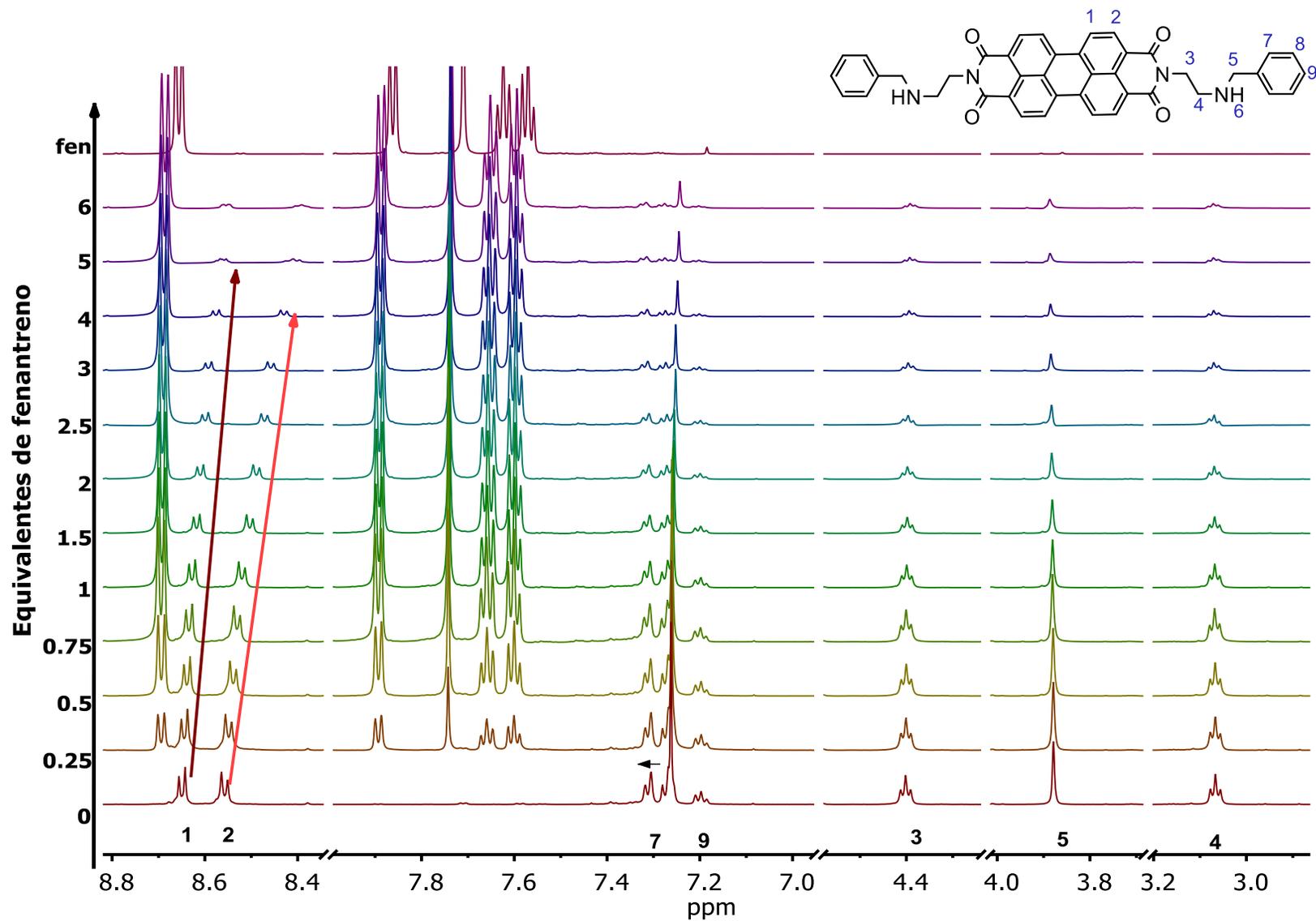


Figura 47. Espectros de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) de la titulación de PDI (0.01 ppm) con fenantreno (0 a 6 equivalentes).

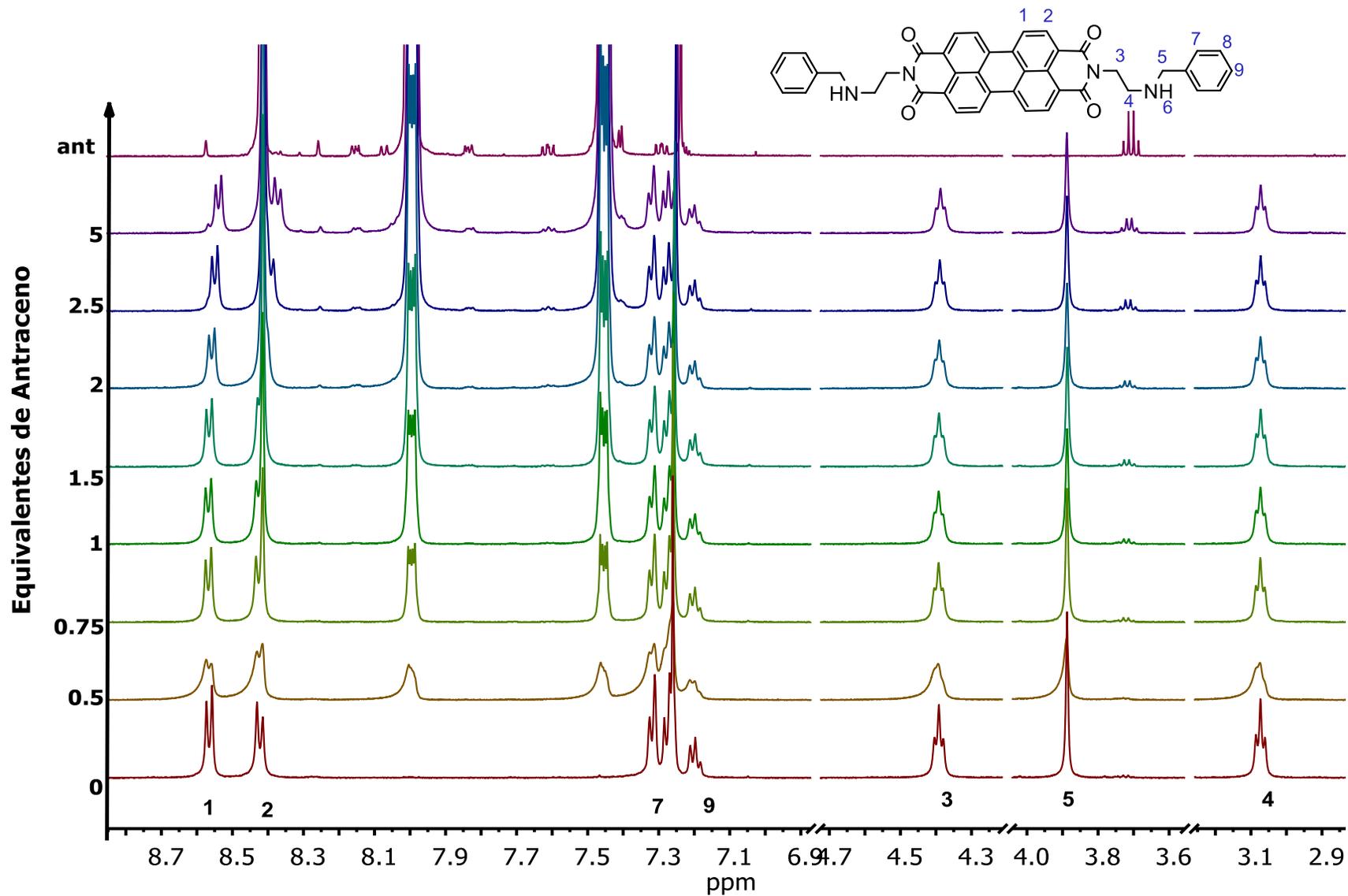


Figura 48. Espectros de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) de la titulación de PDI (0.01 ppm) con antraceno (0 a 5 equivalentes).

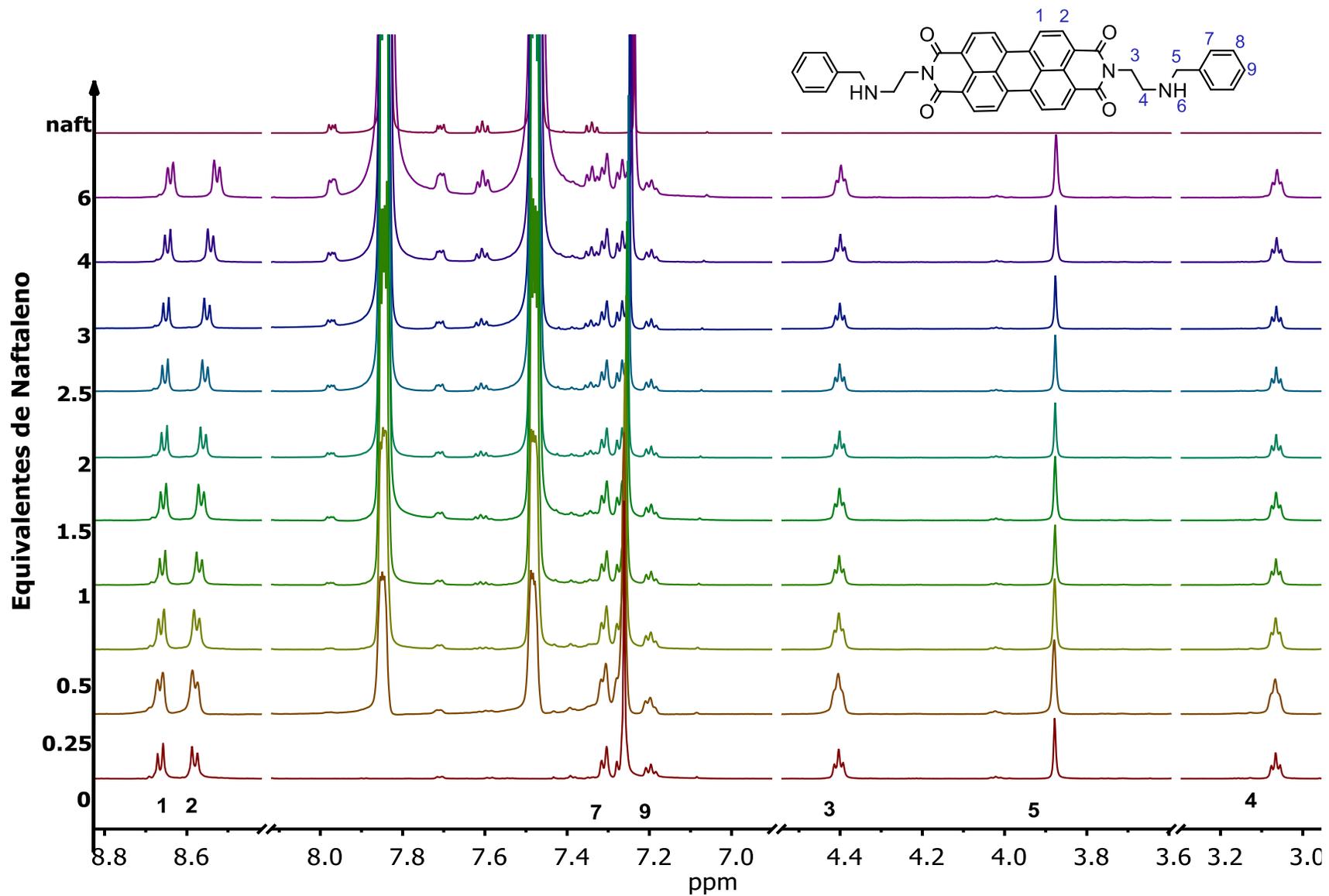


Figura 49. Espectros de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) de la titulación de PDI (0.01 ppm) con naftaleno (0 a 6 equivalentes).

A2.1.2.4 Imágenes FESEM de los complejos

Una gota de la solución de las titulaciones en UV-vis, se secó sobre una cinta de cobre y se observó en el equipo de microscopía FESEM para el análisis de los complejos PDI-HAP en sólido (**Figura 50**). En todos los casos se observa un cambio en la morfología globular inicial de PDI (**Figura 30**) y de los huéspedes solos (**Figura 81**). Estos cambios resultan de la perturbación que los huéspedes HAP provocan en la autoasociación de PDI (**Figura 50**): (a) PDI-naftaleno pierde completamente la morfología globular de PDI y se solo se observa un sólido laminar. (b) PDI-fenantreno aún muestra remanente de la estructura globular de PDI y laminar del fenantreno. (c) PDI-pireno se observan aglomerados sin forma regular con morfología mayoritariamente de pireno. (d) PDI-perileno en algunas zonas se observan aglomerados de nanoestructuras tipo cilindro.

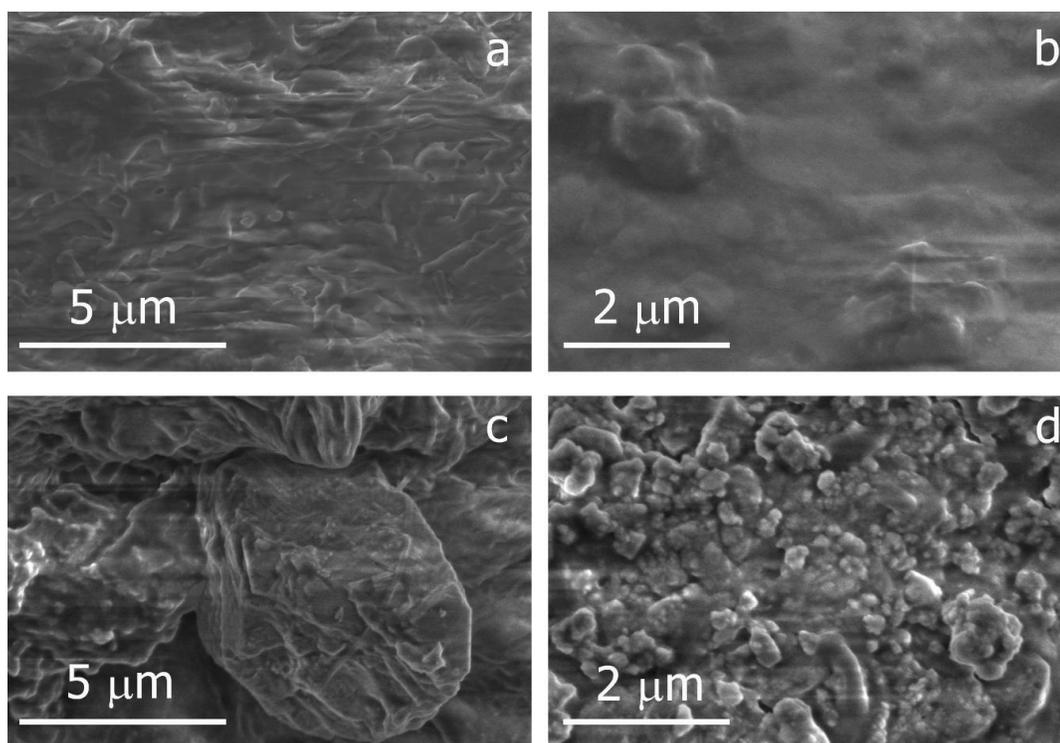


Figura 50. Imágenes de FESEM de los complejos PDI-HAP. **a.** PDI-naftaleno, **b.** PDI-fenantreno, **c.** PDI-pireno, **d.** PDI-perileno.

A2.2 DISCUSIÓN

A diferencia de otros anfitriones para HAP, la PDI se sintetiza en un solo paso sin productos secundarios con un rendimiento entre 85–90 %, es un sólido color morado rojizo [coordenadas CIE D65 u',v' (0.22, 0.47)] estable a temperatura ambiente por al menos dos años. Presenta propiedades fotofísicas interesantes y solvatocromía. Su espectro de absorbancia en CHCl_3 presenta máximos a 491 y 527 nm, estos se ven afectados por disolventes con baja constante dieléctrica (ϵ) como el THF (487 y 523 nm), con el que se observa el mayor efecto hipsocrómico entre los disolventes en los que es soluble. En DMSO, disolvente con alta ϵ , presenta un efecto batocrómico (492 y 529 nm). Los efectos observados en el espectro no tienen correlación con la constante dieléctrica ni la polaridad de los disolventes, sin embargo ya han sido reportados comportamientos similares⁵¹ y se sugiere que esta tendencia puede ser el resultado de los diferentes formas y grados que tienen las moléculas para autoagregarse a través de apilamientos π - π ⁵². Cabe destacar que la solvatocromía de PDI en alcoholes puede ser aprovechada para desarrollar sensores.

La autoagregación observada en solución es cuantificable a través de la constante de dimerización, $1.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$. Este valor es tan grande que, aún a la concentración de trabajo de UV-vis (10^{-5} M), más del 80% de PDI en el medio se encuentra en su forma de dímero y a la de fluorescencia (10^{-7} M), solo el 1.3% está en su forma monomérica. Este valor es comparable con otras perilendiimidias reportadas⁴⁹ que tienen grupos muy voluminosos en la posición de la N-imida, para las que se reportan valores de $K_d \sim 10^7 \text{ M}^{-1}$ en metilciclohexano. En estado sólido esa autoagregación se manifiesta en escala microscópica como esferas de PDI de 280 a 400 nm de diámetro. Otras perilendiimidias reportadas también tienen agregación globular, sin embargo, los sustituyentes en N-imida son cadenas largas lineales.

El rendimiento cuántico ϕ calculado fue de 0.37; indicando que PDI absorbe más fotones de los que emite al momento de excitarse la molécula, ya que probablemente esta energía es absorbida en el dímero de PDI. Este valor es aproximadamente una tercera parte de los valores reportados para otras perilendiimidias sustituidas en N-imida con 2,6-diisopropilfeniloy en las posiciones de H1^{53, 54}.

Por su estructura química, PDI es capaz de establecer interacciones no covalentes con moléculas aromáticas como los HAP. Como se describió en la *Sección A2.1.2.2 Titulaciones por espectroscopía de UV-vis*, al realizar la titulación de PDI con cada uno de los huéspedes, se observa la aparición y crecimiento de una banda en 567 nm, al aumentar la concentración del huésped. Esta banda corresponde a la interacción de PDI con los huéspedes, es decir a la formación del complejo PDI–huésped. Se observa un punto isobéptico muy marcado en 536 nm, indicando el equilibrio entre dos especies,

PDI libre y en el complejo PDI–huésped. La constante de asociación (K_a), se calculó a la banda creciente de 567 nm. Por el método de Job se confirmó la estequiometría 1:1 para la formación del complejo PDI–huésped para perileno, pireno, fenantreno y antraceno. Sin embargo, para naftaleno el complejo tiene una estequiometría 1:2, esta discrepancia se puede explicar por el tamaño del naftaleno, como existe menor repulsión y su tamaño es pequeño es posible acomodar dos moléculas de naftaleno sobre PDI.

En la **Tabla 6** se muestran las constantes de asociación calculadas por UV-vis y fluorescencia, y su comparación con otras K_a reportadas para los mismos huéspedes con otros anfitriones para poner en contexto a PDI como receptor de moléculas poliaromáticas.

Tabla 6. Constantes de asociación (K_a , M^{-1}) calculadas en este trabajo para los complejos 1:1 PDI-PAH, en cloroformo. Y su comparación con otras moléculas anfitrión^[a].

	Naftaleno	Antraceno	Fenantreno	Pireno	Perileno	
Este trabajo	UV-vis (567 nm) K_2 1.8×10^5 ^[b]	$3.6 \times 10^4 \pm 6 \times 10^3$ $3.04 \times 10^4 \pm 4 \times 10^3$	$3.8 \times 10^4 \pm 3 \times 10^3$	$5.11 \times 10^4 \pm 2 \times 10^3$	$4.02 \times 10^4 \pm 3 \times 10^3$	
	Fluorescencia (585 nm)	$1.9 \times 10^7 \pm 3 \times 10^6$	$2.93 \times 10^7 \pm 7 \times 10^6$	$3.4 \times 10^6 \pm 8 \times 10^5$	$2.98 \times 10^7 \pm 4 \times 10^6$	$4.7 \times 10^7 \pm 9.6 \times 10^6$
Referencias	[17] (EtOH)	2.9×10^4 [c]	8.8×10^4 [c]	6.6×10^4 [c]	–	--
	[20](CHCl ₃ , CH ₃ CN)	–	8.8×10^2 [d]	1.38×10^3 [e]	7.16×10^3 [e] 1.01×10^4 [d]	8.81×10^4 [d]
	[19] (CH ₃ CN)	2.1×10^2 [d]	1.39×10^4 [e]	–	1.99×10^4 [e]	--
	[21] (CH ₃ CN)	2.82×10^3 [e]	–	6.2×10^4 [e]	6.7×10^5 [e]	5.54×10^6 [e]
	[22] (CHCl ₃)	8.0 [d]	1.23×10^2 [d]	42.6 ^[d]	–	--
	[18] (CH ₂ Cl ₂)	1.4×10^4 [f]	2.1×10^4 [f]	1.8×10^4 [f]	1.3×10^4 [f]	--

[a] Las estructuras químicas se muestran en la **Tabla 1** [b] K_2 (M^{-2}) calculada para complejo PDI:2 naftalenos. Las dos K_a se calcularon a 527 nm). [c] K_a calculada usando espectroscopía UV-vis. [d] K_a calculada por RMN. [e] K_a calculada con ITC (Calorimetría de Titulación Isotérmica). [f] K_a calculada por fluorescencia.

Los valores de K_a obtenidos por UV-vis se encuentran en el mismo rango ($10^4 M^{-1}$) que los obtenidos por la misma técnica para receptores o anfitriones de mayor complejidad estructural. En el caso del perileno, PDI tiene valores calculados de K_a más altos que los valores extrapolados reportados anteriormente. Las constantes calculadas por

fluorescencia en este trabajo son mayores a lo reportado. Esto muestra que PDI tiene habilidad similar o superior a la de otros receptores reportados previamente.

La **Tabla 7** resume los cambios observados en las titulaciones por RMN de ^1H . Los protones H1 y H2 se protegen mientras que las señales del fenilo (H7, H8 y H9) se desprotegen ligeramente. Se observa el mayor cambio en el desplazamiento con los huéspedes de mayor tamaño, con perileno y pireno, mientras que para naftaleno y antraceno este cambio es mucho menor.

Tabla 7. Cambios de desplazamiento químico (ppm) observados en RMN ^1H (CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$) para los complejos PDI-HAP

Huésped	H1, H2	$\Delta\delta\text{H1}$	$\Delta\delta\text{H2}$	H3, H4, H5	H7,8,9	HAP
Naftaleno	Hacia frecuencias bajas / campo alto	0.025	0.054	Sin cambios	Hacia frecuencias altas / campo bajo	Sin cambios
Antraceno		0.026	0.050			Sin cambios
Fenantreno		0.095	0.155			Hacia campo bajo
Pireno		0.289	0.259			Hacia campo alto
Perileno		0.328	0.508			Hacia campo bajo

Las tendencias de interacción obtenidas por las tres metodologías se resumen a continuación (**Tabla 8**), varían dependiendo de la técnica utilizada para medir la fuerza de interacción. La mayor interacción se da con perileno y pireno, mientras que la interacción más débil es con naftaleno y antraceno.

Tabla 8. Tendencias obtenidas por las diferentes técnicas utilizadas

Técnica	Tendencia
RMN	perileno > pireno > fenantreno > antraceno > naftaleno
UV-vis	pireno > perileno > fenantreno > naftaleno > antraceno
Fluorescencia	perileno > pireno > antraceno > naftaleno > fenantreno

Con la información obtenida de cada una de las titulaciones podemos proponer un modelo de interacción, con estequiometría 1:1 para todos los huéspedes excepto con naftaleno que sería 1:2. Asimismo, por RMN sabemos que la interacción se da en la región de los protones H1 y H2, y que participa el fenilo del sustituyente lateral. Por lo que podemos proponer un modelo, donde HAP se posicione frente a PDI, donde la

disposición de los sustituyentes laterales hace que el espectro de ^1H sea simétrico y el HAP estaría interaccionando con los protones H1 y H2, **Figura 51**.

Para entender mejor esta interacción es necesario recurrir a modelos teóricos con los que podamos explicar las tendencias de interacción observadas, así como las fuerzas no covalentes responsables de la interacción, y a través de estas herramientas proponer una estructura probable para los complejos formados.

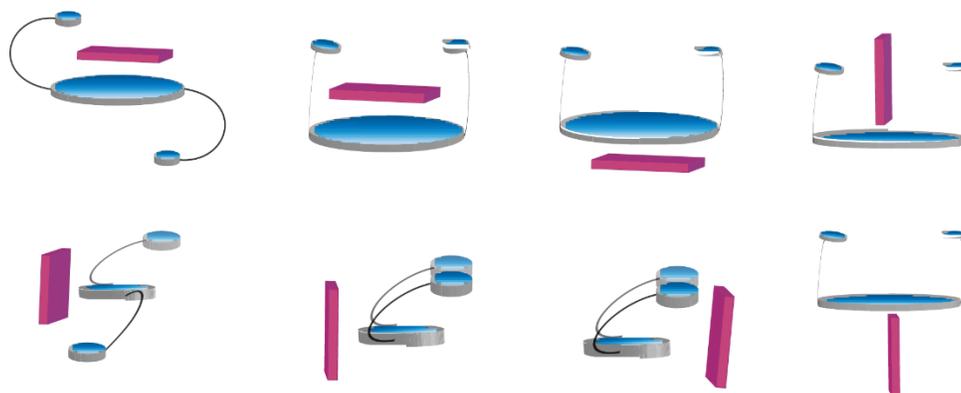


Figura 51. Representaciones posibles de los complejos PDI–HAP, considerando los resultados obtenidos por las tres metodologías, en azul PDI y en morado HAP.

A3. CONCLUSIONES

El derivado de perilendiimida preparado en este trabajo (PDI) tiene la ventaja de una síntesis directa en un solo paso sin productos secundarios. El proceso de autoasociación es favorecido ($K_a 10^8 \text{ M}^{-1}$) y es el responsable de la agregación en esferas a escala microscópica. El efecto solvatocrómico presente podría ser relevante para aplicaciones ópticas.

El estudio de reconocimiento molecular de HAP evidencia, por varias técnicas, la interacción de PDI con los HAP. Resultando en la formación de complejos con estequiometría 1:1 excepto para naftaleno que se encontró fue de 1:2, las constantes de asociación medidas fueron del orden de $K_a 10^4 \text{ M}^{-1}$ (UV-vis) y $K_a 10^7 \text{ M}^{-1}$ (fluorescencia). PDI tiene una habilidad similar y algunas veces mayor, para reconocer HAP, que otras moléculas anfitrión reportadas anteriormente.

Esta molécula anfitriona ha demostrado ser de aplicación general para la detección de HAPs, por UV-vis se observó la siguiente tendencia de fuerza de interacción pireno > perileno > fenantreno > naftaleno > antraceno. El cambio de color en la titulación con perileno, puede ser aprovechado para posibles aplicaciones en sensores colorimétricos.

Con los resultados de RMN se propuso la geometría posible para los complejos PDI-HAP.

Las imágenes de FESEM de PDI y PDI-HAP mostraron cambios morfológicos de esferas a cilindros o planar como resultado de la formación de los complejos.

PARTE B

De los resultados teóricos

B1. MODELOS TEÓRICOS PARA PROFUNDIZAR EN EL RECONOCIMIENTO MOLECULAR

El estudio teórico del reconocimiento entre PDI y HAP tuvo como propósito explicar, con detalle molecular, la geometría de la interacción, entender la estructura electrónica y la tendencia observada en la fuerza de la interacción al formarse los complejos PDI-HAP. Todo lo anterior a fin de justificar con argumentos fisicoquímicos los resultados experimentales. Por ejemplo, es natural suponer que la aparición de la banda en 567 nm en las titulaciones UV-vis es consecuencia del reconocimiento molecular y un estudio por TD-DFT servirá para confirmarlo. Se optó por utilizar métodos de funcionales de la densidad (DFA o DFT por sus siglas en inglés), ya que con los funcionales modernos se pueden obtener resultados cualitativa y cuantitativamente correctos. Para sistemas considerados grandes, como los aquí estudiados, en un rango de 85 átomos y 344 electrones para PDI y los complejos PDI-HAP van de 100 átomos y 412 electrones, con naftaleno, hasta 114 átomos y 476 electrones, con perileno, es recomendable utilizar DFT y no métodos de función de onda; justificándolo en términos de la reducción del costo computacional. El costo en los métodos de función de onda es proporcional al número de funciones que se utilizan para construir los orbitales moleculares. En cambio, el costo con DFT, en general, es proporcional a N^3 funciones, porque la densidad electrónica es un objeto tridimensional.

Todas las estructuras presentadas en esta sección corresponden a la geometría de menor energía en la superficie de energía potencial. Se realizaron cálculos de frecuencias en los que se verificó que no existieran frecuencias negativas con lo que se confirma lo anterior. Estas estructuras permitieron conocer la forma y la región del reconocimiento molecular huésped-anfitrión y la interacción anfitrión-anfitrión.

Se utilizó el funcional ω B97X-D, para poder explicar de manera adecuada las interacciones no covalentes del sistema. Este funcional, a diferencia de B3LYP que es uno de los funcionales más comunes, agrega correcciones para calcular correctamente la densidad electrónica en el sistema. Se escogió una base con calidad triple zeta con funciones de polarización que añade un poco de flexibilidad al calcular la densidad electrónica, 6-311G(d,p).

En la búsqueda de una justificación fisicoquímica de las tendencias encontradas para las constantes de asociación hicimos el cálculo de las energías de interacción, que se compararon por dos métodos. El primero es el Método Supermolecular (SM) que es la diferencia de la energía del complejo menos la suma de sus componentes individuales. El segundo es el método de teoría de perturbaciones adaptadas por simetría, SAPT-DFT

(por sus siglas en inglés)⁵⁵ que calcula los monómeros DFT y las contribuciones físicas que ocurren como consecuencia de la interacción intermolecular. Los cuatro principales son, el componente electrostático, el de inducción y dos de ellos sin análogo clásico, es decir, de origen cuántico el intercambio y la dispersión.

Otra herramienta que se utilizó es el índice de NCI (Non covalent Interaction)⁵⁶, el cual utiliza la topología de la densidad electrónica del sistema y se centra en las regiones de baja densidad bajo gradiente reducido. Es decir, localiza regiones en las que el valor de la densidad es cercano a cero y observa los valores del gradiente (curvatura) lo que sirve para señalar la existencia de una interacción entre átomos no ligados covalentemente. Este índice de NCI se ha usado desde hace casi 10 años para identificar, analizar y entender las interacciones no covalentes en una variedad de sistemas que van desde proteínas hasta cristales moleculares.

La estructura electrónica de los complejos puede contener información sobre el espectro de absorción. Para compararlo con el experimental, realizamos cálculos de tipo TD-DFT (Time-Dependent DFT). Este tipo de cálculos da la estructura electrónica en el estado excitado, la energía de los orbitales virtuales, la probabilidad de pasar de un orbital en el estado basal a uno desocupado en el estado excitado, es decir probabilidad de una transición electrónica. Con estos resultados se conoce el origen de las bandas en el espectro de absorbancia, el tipo de transición que da lugar a ellas y la probabilidad de que aparezcan; además, se puede calcular el gap o brecha electrónica.

Todo esto nos ayuda a profundizar en el estudio del reconocimiento molecular de PDI.

B2. METODOLOGÍA

Los cálculos de las estructuras electrónicas se realizaron con el conjunto de programas de Gaussian09⁵⁷. Las energías de interacción con el método SAPT(DFT) se realizaron con PSI4^{58,59}. Los estudios de NCI con el software NCIPLOT4⁵⁶, utilizaron la geometría optimizada de PDI y los complejos PDI–HAP. El índice NCI se calculó empleando una aproximación promolecular, es decir, calculada a partir de la suma de las densidades atómicas.

B3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

B3.1 Estructuras de PDI y los complejos PDI-HAP

En esta parte se describen las geometrías optimizadas con el método DFT y el funcional ω B97X-D con una base 6-311G(d,p), considerando al cloroformo en un modelo de disolvente continuo, para PDI y los complejos PDI-HAP.

B3.1.1 PDI

Para conocer la geometría de PDI, se buscó la estructura de menor energía usando DFT. Se inició la búsqueda con diferentes geometrías, con los sustituyentes laterales en diferentes orientaciones relativas. Los puntos de partida respetan la simetría de PDI confirmada por el espectro de RMN ^1H . En la **Figura 52** se muestran las tres conformaciones: (1) con los sustituyentes laterales totalmente extendidos o en línea, (2) frente a frente y (3) uno arriba y otro debajo del plano del perileno.

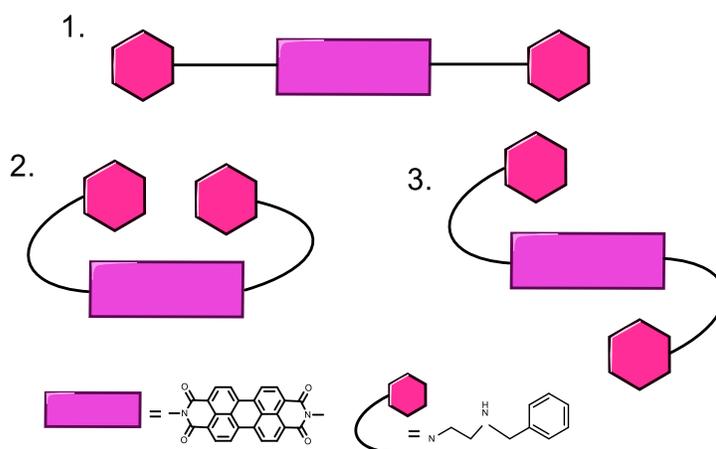


Figura 52. Representación de la posición de los sustituyentes laterales al inicio de la optimización de PDI.

Cálculos preliminares de cada una de las conformaciones de PDI, resultan en que la conformación (2) y (3) tienen una diferencia de energía entre ellas de ~ 1 kJ/mol: $\Delta E = E_{\text{conformación}(3)} - E_{\text{conformación}(2)} = 0.96$ kJ/mol. Este valor podría ser insignificante para asegurar que una de ellas es más estable, sin embargo, al analizar también los resultados experimentales, RMN de ^1H , concluimos que la conformación (3) tiene la geometría más estable de las conformaciones propuestas. (3) Cumple con el requisito de simetría, al tener los sustituyentes laterales en posición mutuamente trans.

La geometría de menor energía es una estructura simétrica en forma de 'S' o doble anzuelo donde los sustituyentes laterales de PDI se dirigen al centro de la molécula, denominado "plano de PDI" (**Figura 53**). En esta las distancias de los sustituyentes laterales hacia el plano van de 3.2 a 3.6 Å, dentro del intervalo de las interacciones π - π . Por la orientación relativa del fenilo del sustituyente se trata de interacciones paralelas desplazadas. Además, se observan que las distancias de los carbonilos hacia el brazo se encuentran dentro del rango de los enlaces de hidrógeno, esta interacción ayuda a que esta geometría sea la más estable.

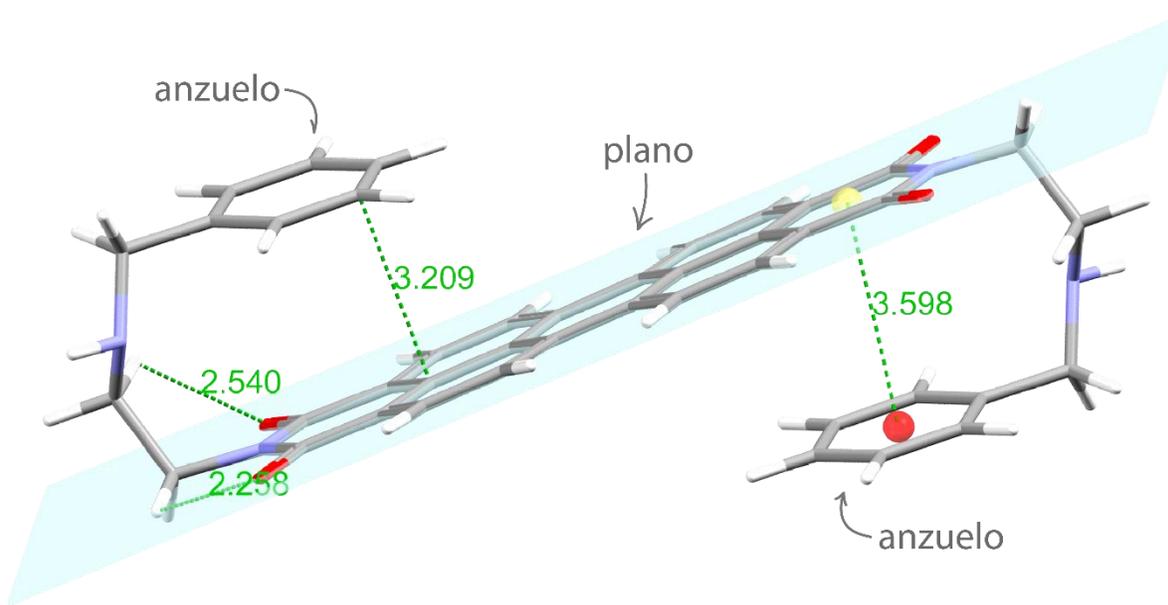


Figura 53. Estructura optimizada de PDI, ω B97X-D/6-311G(d,p). El plano de PDI se construye trazando un plano imaginario que incluye a los cuatro carbonilos de PDI y coincide con el centro de simetría de la molécula, el plano no puede contener a los cuatro carbonilos, los que quedan fuera del plano forman un ángulo de 0.03°. En verde se muestran las distancias intramoleculares en Å.

Con esta información y la estructura de PDI ya optimizada, se exploró el fenómeno de agregación de PDI observado en solución. ¿Cómo sería la interacción de un dímero de PDI a nivel molecular?, para responderla partiendo de la estructura optimizada se modeló la interacción de un dímero de PDI (**Figura 54**). La optimización de la geometría se realizó con el mismo funcional pero con una base más pequeña 6-31G(d,p) y se encontró que la conformación más estable es aquella donde las dos moléculas se acomodan simétrica y paralelamente al plano, con distancias intermoleculares de 3.34 Å y sin cambios importantes en la estructura de las unidades de PDI. El dímero se estabiliza por interacciones π - π , sugiriendo fuertemente ser el origen de la autoagregación

observada en solución. La disposición del dímero sugiere la posibilidad de formar nanoestructuras (**Figura 30**) por la interacción de un mayor número de moléculas siguiendo el mismo patrón.

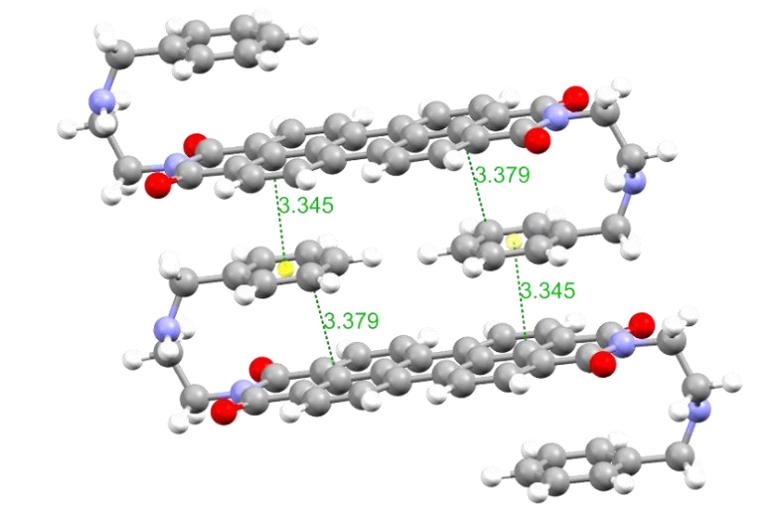


Figura 54. Estructura optimizada del dímero de PDI con DFT ω B97X-D/6-31G. En verde se muestran las distancias en Å.

B3.1. 2 Complejos PDI-HAP

Al hacer la titulación de PDI con HAPs en RMN de ^1H , observamos que el mayor cambio en el desplazamiento se observa en los protones H1 y H2 y que los de los sustituyentes laterales solo tienen un ligero cambio. Esto nos sugiere que la interacción PDI-HAP ocurre en la región del plano de PDI. De las titulaciones en UV-vis y fluorescencia determinamos la estequiometría de los complejos 1:1 para perileno, pireno, antraceno, fenantreno, naftaleno. Sin embargo, para este último, en UV-vis se obtuvo una estequiometría 1:2.

Con lo que se conoce de los resultados experimentales, proponemos dos arreglos posibles que satisfacen lo observado por RMN y consideran una estequiometría 1:1, se muestran en **Figura 55**.



Figura 55. Posibles arreglos para los complejos PDI-HAP, basados en la evidencia experimental de las titulaciones por RMN de ^1H , donde el plano de PDI es el que sufre cambio, por ende, es la zona de interacción.

Se construyó una superficie de energía potencial para los dos arreglos, resultando la conformación 3A como la de menor energía. Partiendo de 3A, se optimizaron los complejos PDI-HAP. Se encontró que las geometrías de menor energía de todos los complejos PDI-HAP en vacío y considerando cloroformo, son idénticas. Esto sugiere que el disolvente en solución no establece interacciones favorables con el complejo, el cloroformo tiene una constante dieléctrica pequeña, 4.81, la polaridad del disolvente no afecta la formación del complejo.

En los cinco complejos PDI-HAP la geometría más estable es aquella donde el huésped se acomoda sobre el plano de PDI e interactúa con uno de los sustituyentes laterales, en la **Figura 56** se muestra, como ejemplo, el complejo PDI-perileno. La distancia de un centroide de HAP hacia el plano de PDI es de 3.5 a 3.7 Å en todos los complejos, siendo la del perileno la más corta, 3.46 Å. Estos valores coinciden con el intervalo esperado para interacciones π - π ⁶⁰. El sustituyente lateral que interactúa con el HAP, rota favoreciendo esta interacción. El mayor ángulo de giro ocurre en el complejo con perileno con 30° y el de menor ángulo de giro es naftaleno, 12.7°, comparado con PDI que tiene un ángulo de 12.6°. El otro sustituyente lateral, aunque que no interactúa directamente con el huésped si tiene un efecto por la presencia de este, ya que la distancia intramolecular hacia plano de PDI disminuye.

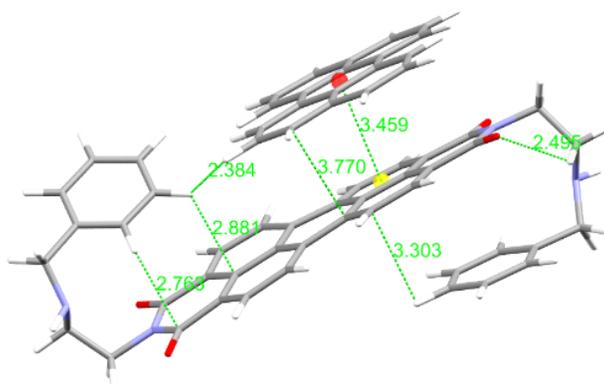


Figura 56. Geometría más estable del complejo PDI-perileno, mostrando las distancias de interacción. En verde se muestran las distancias en Å.

La interacción con HAP, ocasiona una pérdida de la planaridad de PDI. Donde la deformación va de 5.3 a 19°, siendo el caso del perileno el de mayor distorsión. Esta distorsión es resultado de la estequiometría 1:1 del complejo. Si comparamos el complejo 1:1 y 1:2 PDI-naftaleno, se observa que la distorsión disminuye: de 10.3° en 1:1, a 5.5° en el 1:2. Dado que las distancias entre PDI y naftaleno son iguales en los dos complejos 3.3-3.5 Å; la pérdida de la planaridad se puede atribuir a la diferencia en la densidad electrónica que existe en cada cara del plano de PDI.

En la **Figura 57** se muestran las geometrías calculadas más estables para los complejos PDI-HAP y en la **Tabla 9** se listan las distancias medidas para cada uno de los complejos.

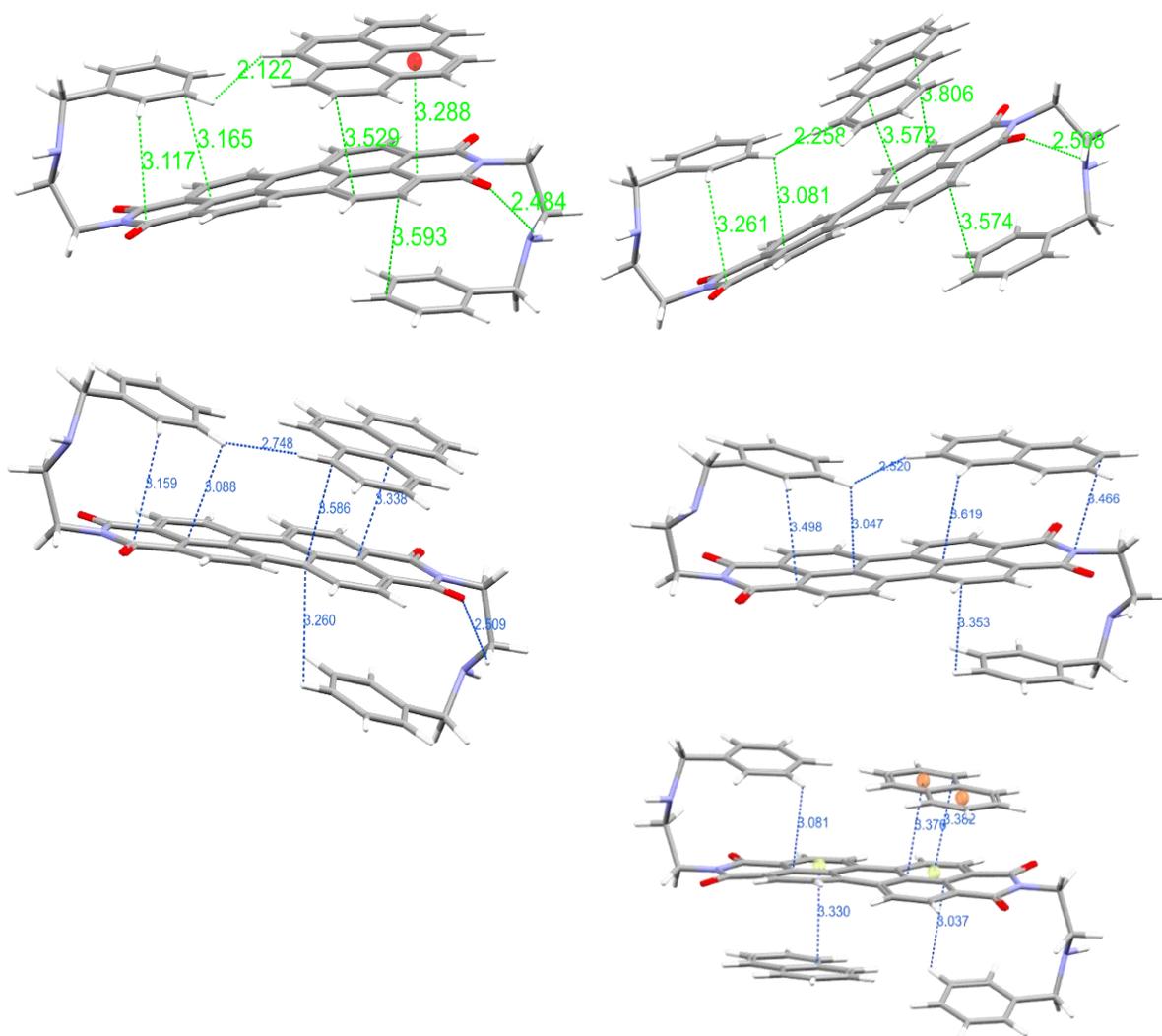
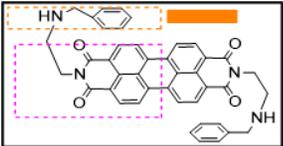
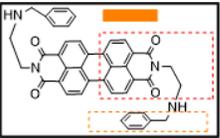
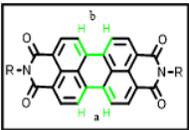
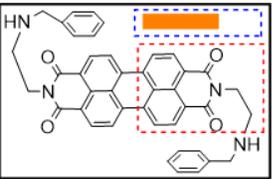
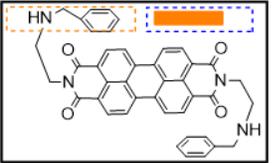
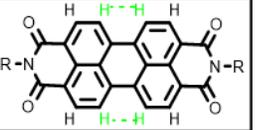
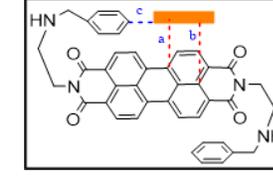


Figura 57. Geometrías más estables para los complejos PDI–pireno, PDI–antraceno, PDI–fenantreno, 1:1 PDI–naftaleno y 1:2 PDI–naftaleno. Se muestran distancias medidas de la interacción.

Tabla 9. Distancias y ángulos de las geometrías de menor energía para los complejos PDI-HAP.

		PDI	PDI-perileno	PDI-Pireno	PDI-fenantreno	PDI-antraceno	PDI-naftaleno
Distancia	C77-C21	3.209	3.406	3.165	3.18	3.17	3.178
	H78-C30	3.317	2.79	3.117	3.159	3.261	3.173
	C5-C60	3.209	3.22	3.233	3.208	3.207	3.233
	C35-H61	3.318	3.238	3.343	3.226	3.238	3.466
	ángulo plano a(H15-C28) y plano 1 (brazo C72-C77)	12.62	30.45	14.71	12.99	14.82	12.75
	ángulo plano b(H1-C14) y plano 2 (brazo abajo C57-C60)	12.63	9.39	10.47	9.81	9.7	11.86
	A	4.47	-10.74	16.42	13.82	17.63	16.6
	B	-4.28	-19.48	8.33	5.26	11.18	10.31

	ángulo plano huésped-plano b	0.85	4.69	4.19	3.21	4.83
	ángulo plano huésped-plano 1 brazo	37.56	2.76	3.26	11.11	2.24
	distancia H25-H13	1.956	1.976	1.988	1.973	1.988
	distancia H15-H9	1.956	2.001	1.978	1.964	1.979
	distancia H2-O					
	A	3.737	3.529	3.586	3.572	3.441
	B	3.464	3.288	3.806	3.338	3.342
	C	2.368	2.122	2.258	2.748	2.52
	C83-C3	3.363				
	C106-C7	3.326				
	C92-C10	3.408				

centroide (C90,91,101,102,104,106)- C14		3.362				
centroide huésped (C83,84,90,106,108)-C5		3.314				

B3.2 Interacción anfitrión–huésped

Una vez que ya conocemos la geometría más estable para cada complejo PDI–HAP formado es posible abordar preguntas como: ¿Qué tipo de interacción se está dando? ¿Cuáles son las fuerzas que rigen esta interacción?

Experimentalmente calculamos las constantes de asociación para la interacción de PDI con cada huésped. Resultaba interesante explorar la posible relación de la tendencia observada en las K_a con la energía de interacción huésped–anfitrión.

B3.2.1 Energías de interacción

La energía de interacción (E_{int}) de un sistema es una medida de la fuerza con la que los componentes interactúan. Se calcularon las E_{int} para cada complejo por dos métodos distintos: el método supermolecular (**Ecuación 12**), esta aproximación permite incluir el factor del disolvente.

$$E_{int} SM = E_{complejo} - (E_{PDI} + E_{HAP}) \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde $E_{int} SM$ es la energía de interacción, $E_{complejo}$ es la energía de la optimización del complejo, E_{PDI} y E_{HAP} es la energía de la optimización de PDI y de cada uno de los huéspedes HAP, en el disolvente modelo.

El otro método utilizado para conocer la magnitud de la magnitud de la interacción es SAPT(DFT) (**Ecuación 13**).

$$E_{int} SAPT = E_{electrostático} + E_{inducción} + E_{intercambio correlación} + E_{dispersión} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde $E_{int} SAPT$ es la energía total, $E_{electrostático}$, $E_{inducción}$, $E_{intercambio correlación}$ y $E_{dispersión}$, son las contribuciones a la interacción por de cada uno de los monómeros.

En la **Tabla 10** se muestra la comparación entre las energías de interacción calculadas empleando ambos métodos.

Tabla 10. Energías de interacción de los complejos PDI-HAP por el método SM y por SAPT(DFT)

PDI-HAP	Naftaleno	Antraceno	Fenantreno	Pireno	Perileno
SM	-66.9	-85.0	-85.2	-93.0	-104.8
SAPT(DFT)	-48	-61.3	-70.9	-66.4	-79.2

El valor de las energías de interacción calculadas por el método SM sugieren que la interacción es de 20 a 40% mayor o más fuerte que las calculadas con SAPT(DFT). Esta discrepancia es un artefacto de la aproximación SM usada con DFAs. Algunos autores han probado que esto se debe a factores como el error de superposición de las bases presente en la aproximación SM pero no en SAPT(DFT)⁵⁵. Las correcciones empíricas de la dispersión dependen de la distancia entre los centros de interacción, y en estos fragmentos π extendidos tienden a sobre corregirse, es decir, se sobreestima la energía de interacción. Dada esta situación, las E_{int} de SAPT(DFT) son más adecuadas para este estudio que las obtenidas por el método SM. No obstante, las tendencias observadas en las E_{int} por ambos métodos, coincide con la observada por UV-vis y RMN con excepción del caso del naftaleno.

Las energías de interacción de SAPT(DFT) confirman que la contribución más significativa a la interacción son los componentes de dispersión e intercambio, que constituyen casi el 80% del total de la E_{int} , comportamiento característico de las interacciones π - π , es decir, la fuerza que rige la interacción PDI-HAP, es la dispersión electrónica (**Figura 58**).

En la **Tabla 11** se muestra la energía de interacción obtenida por SAPT(DFT) para cada complejo, y la suma de los componentes que constituyen este valor. Si se hace un análisis de cada uno de los componentes de la energía de interacción. En la **Figura 58** se observa con facilidad que el componente atractivo que contribuye más a la estabilización de los complejos es la dispersión. Sin embargo, si observamos la contribución total de los componentes de origen electrostático (electrostático e inducción), encontramos se reproduce la tendencia obtenida por las K_a experimentales: Pireno \approx perileno > fenantreno > naftaleno > antraceno. Si bien la contribución de estos es minoritaria, aproximadamente 18% del total, es suficiente para diferenciar la afinidad de los huéspedes por PDI. Esto nos habla que, aunque la estabilidad proviene de otros componentes son las contribuciones minoritarias las que juegan un papel importante en las preferencias de reconocimiento molecular de este sistema.

En resumen, la fuerza que dirige la interacción no covalente de PDI con los HAP es la dispersión electrónica, sin embargo, los componentes electrostáticos son los que coinciden con la tendencia de interacción observada experimentalmente.

Tabla 11. Energías de Interacción de PDI–HAP y la contribución de cada componente por SAPT(DFT)

<i>IE (kJ/mol)</i>		Componentes de SAPT(DFT) kJ/mol			
PDI-HAP	SAPT(DFT)	Electrostático	Inducción	Intercambio	Dispersión
Naftaleno	-48	-21.7	-9.2	57.9	-74.9
Antraceno	-61.3	-28.2	-13	75.5	-95.6
Fenantreno	-70.9	-29.4	-12.4	76.3	-105.4
Pireno	-66.4	-32.7	-13.9	86.3	-106.1
Perileno	-79.2	-38.4	-16.2	102.7	-127.4

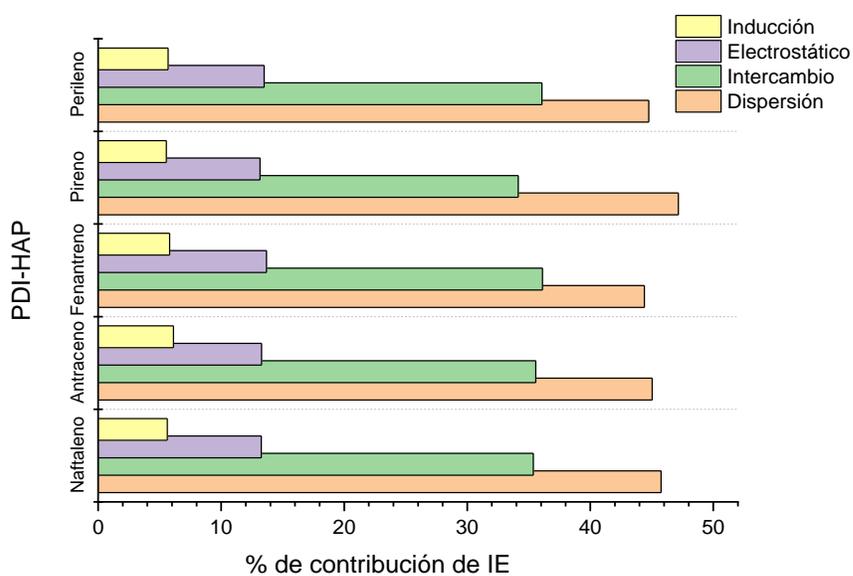


Figura 58. Energías de interacción para cada PDI–HAP, representada en sus componentes (en kJ/mol).

B3.2.2 NCI

El índice de NCI (Non Covalent Interaction), se deriva de los estudios de la topología de la densidad electrónica, permitiendo que se localicen regiones de baja densidad y bajo gradiente reducido, es decir, regiones de interacciones no covalentes que pueden ser de carácter electrostático o dispersivo⁶¹. Utiliza la densidad electrónica (ρ), porque es una propiedad cuantificable y observable físicamente, por lo que es posible conocer su posición relativa y la acumulación en los sistemas, haciendo que exista un puente entre lo que se puede interpretar y la teoría.

La propiedad que mide el índice de NCI es el gradiente reducido de la densidad, que matemáticamente toma la forma:

$$s(r)(RDG) = \frac{1/2(3\pi^2)^{1/3}\nabla\rho(r)}{\rho(r)^{4/3}}$$

Donde $\nabla\rho(r)$ es el gradiente de la densidad electrónico y $\rho(r)$ es la densidad. Las interacciones intermoleculares se asocian a las regiones de baja densidad y bajo gradiente, sin embargo, la densidad y el gradiente solos, no son suficientes para describir tipos de interacción más específicas.

Las interacciones son comúnmente visualizadas e identificadas usando la gráfica en 2D de s -vs- $\text{sign}(\lambda_2)\rho$; que aparecen como picos en las regiones de bajo gradiente y baja densidad. El $\text{sign}(\lambda_2)$ ayuda a clasificar las interacciones débiles y su fuerza relativa. Un resultado atractivo es la gráfica 3D de $\text{sign}(\lambda_2)\rho$, que muestra las regiones de interacción a través de isosuperficies, en espacio real. El color de la isosuperficie generalmente corresponde a $\text{sign}(\lambda_2)\rho$, el azul indica interacciones atractivas fuertes, rojo indica interacciones repulsivas fuertes y el verde indica las interacciones de origen dispersivo.^{61,62}

Se construyeron las imágenes de NCI para PDI y los complejos PDI–HAP, se observaron las regiones donde se tiene una mayor concentración de densidad, por ende, donde se presentan interacciones intra o intermoleculares, no covalentes.

En la molécula de PDI, se observan dos regiones (isosuperficies) de interacción, representadas en verde y localizadas en los sustituyentes laterales, esta interacción en la sección anterior se dedujo simplemente por la distancia de un átomo a otro (**Figura 59**). En la gráfica se muestra el gradiente reducido de la densidad (RDG) con valores de 0.7 a -0.4, donde un valor mayor indicaría mayor concentración de densidad y por ende un enlace covalente, un valor negativo indica que no hay densidad por lo tanto no hay interacción. Y los valores cercanos a cero serían donde la densidad electrónica se concentra, pero no existe un enlace formal, por ende, una interacción no covalente, visualmente se representa con colores, rojo para valores positivos

(enlaces formales), azul donde no existe interacción y verde para la región cercana a cero (las interacciones no covalentes). En la **Figura 59** se presenta la suma de la densidad cercana a cero ($0.01 \text{ sign}(\lambda_2)\rho$) y presentada como la isosuperficie verde, donde hay interacción de los sustituyentes laterales al plano de PDI.

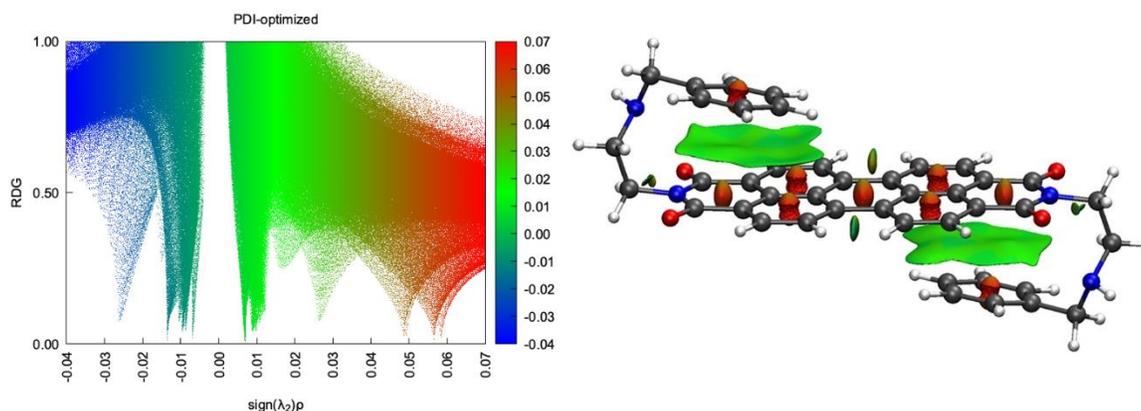


Figura 59. Grafica de NCI para PDI y representación de las isosuperficies.

Se construyeron también las gráficas NCI para los complejos PDI–HAP. En el caso del complejo PDI–perileno, se obtuvieron tres isosuperficies principales, donde la densidad tiene un valor cercano a cero (~ 0.01). Dos de interacciones intramoleculares en la molécula de PDI y otra localizada sobre del plano de PDI donde se da la interacción π – π con perileno (**Figura 60**). Los resultados de las gráficas de NCI pueden tomar cada punto en la gráfica de densidad y asignarle una posición, es decir identificar con coordenadas la región de donde se está originando ese valor de densidad. Por lo que se pueden identificar o separar las regiones de interacción. En la **Figura 60**, la región azul representa toda la información de las gráficas del lado izquierdo, sin embargo, en naranja se localiza la densidad que corresponde solamente a la interacción intermolecular del complejo PDI–perileno, identificando con precisión cada región. También se puede obtener el área de las isosuperficies, que en realidad es una sumatoria de todos los puntos de densidad encontrados en cierta región. Esta área de isosuperficie puede ser analizada por el tamaño del huésped en el complejo.

Para el resto de los complejos PDI–HAP (pireno, fenantreno, antraceno y naftaleno) también se construyeron gráficas NCI (**Apéndice 7.6**). Los resultados son similares a PDI–perileno, se observan tres regiones principales de interacciones no covalentes. Cuantitativamente, los estudios de índices NCI hacen uso de las integrales de $\rho^{5.5}$ en la regiones de interacción para calcular propiedades químicas. Se calcularon las integrales de $\rho^{2.5}$ para PDI y PDI–HAP. El valor de esta integral ilustra todas las zonas donde se observa densidad, por ejemplo, en la **Figura 60**, la integral abarca no solo las isosuperficie coloreada de verde, también las zonas repulsivas, en rojo, que se ven dentro de los anillos aromáticos.

Los valores de las integrales en la **Tabla 12** siguen la tendencia: PDI–perileno > PDI–pireno > PDI–fenantreno > PDI–antraceno > PDI–naftaleno > PDI. El valor de la integral es proporcional al número de anillos aromáticos del huésped. La tendencia observada corresponde con la obtenida por SAPT(DFT).

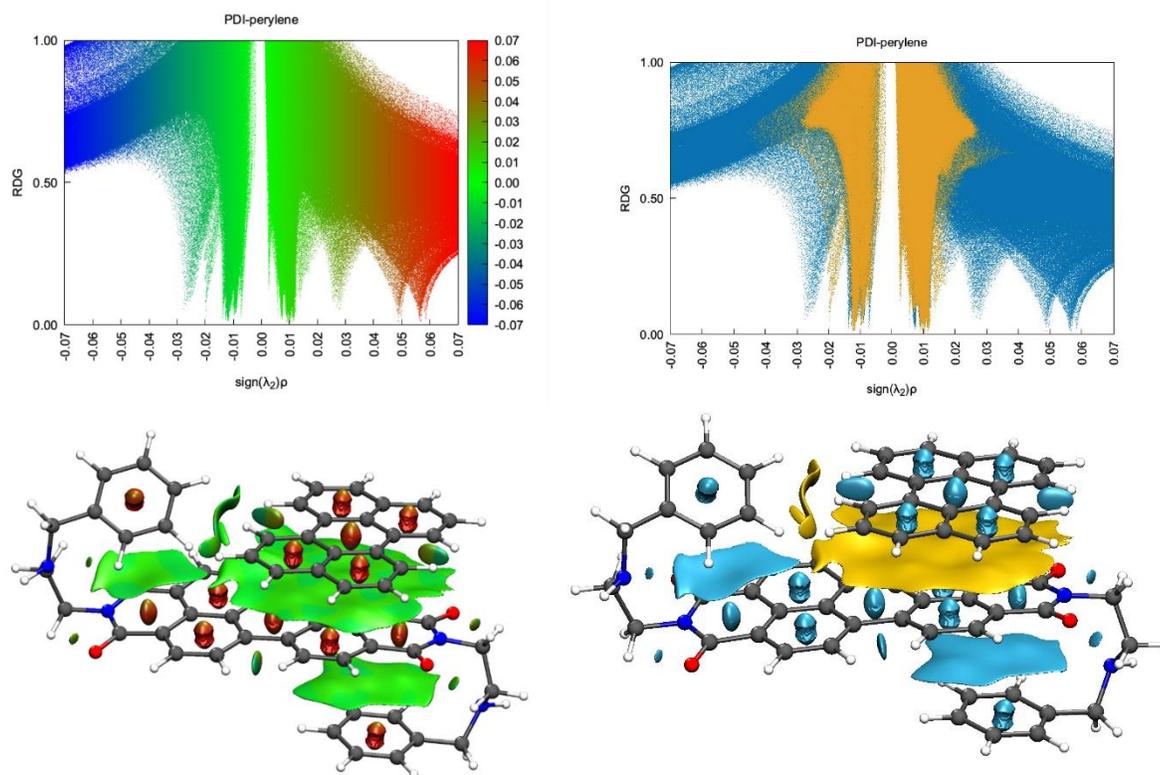


Figura 60. Graficas de NCI para PDI–perileno. A la izquierda la representación convencional con el valor de la densidad y la localización de las isosuperficies sobre el complejo PDI–perileno. A la derecha la separación de las interacciones intra e intermoleculares.

Tabla 12. Integrales de $\rho^{2.5}$ para las interacciones no covalentes de los complejos PDI–HAP

	Integral total	Contribución de HAP
PDI	21.62	0
PDI–perileno	30.15	8.57
PDI–pireno	28.43	6.81
PDI–fenantreno	27.58	5.96
PDI–antraceno	27.57	5.95
PDI–naftaleno	25.86	4.24
PDI–2naftaleno	30.13	8.51

B3.3 Estructura electrónica de PDI y los complejos PDI-HAP

En esta sección se describen la estructura electrónica de PDI y los complejos, además del comportamiento de las principales transiciones electrónicas de los complejos. A partir de cálculos TD-DFT de los primeros estados excitados.

B3.3.1 PDI

Se calculó el espectro electrónico, UV-vis, para PDI, partiendo de la estructura de menor energía (**Figura 53**), con un cálculo TD-DFT con el funcional *PBE0* con una base *6-311G(d,p)*, se calcularon los primeros seis estados excitados. Se obtuvieron dos transiciones energéticas, en 515 y 492 nm, en buen acuerdo con el espectro experimental donde sus máximos se observan en 527 y 491 nm. La transición más probable, con una fuerza del oscilador de 0.69, ocurre a 515 nm y es el resultado de las transiciones HOMO \leftarrow LUMO y HOMO-1 \leftarrow LUMO. La segunda transición, HOMO-2 \leftarrow LUMO, tiene menor la probabilidad lo que explica porque la señal en 492 nm es de menor intensidad (**Figura 61**).

La representación de los orbitales de frontera muestra que tanto HOMO como LUMO se encuentran sobre el plano de PDI. El valor del gap, 2.24 eV, está en buen acuerdo con lo medido en los experimentos de voltametría cíclica, 2.22 eV.

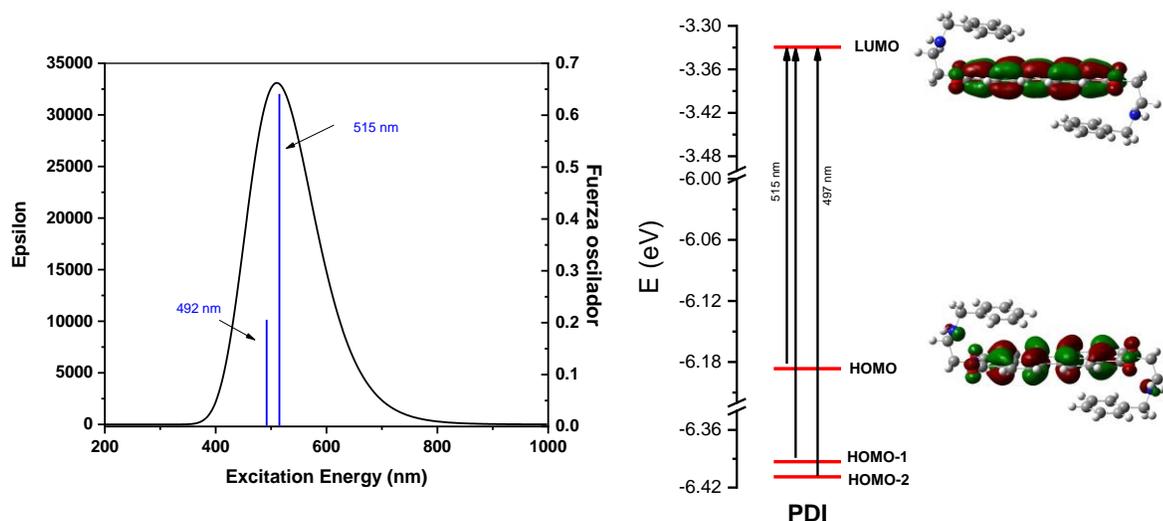


Figura 61. Espectro de UV calculado con TD-DFT PBE0/6-311G(d,p). Diagrama de energías de las transiciones más probables.

B3.3.2 Complejos PDI-HAP

La interacción entre PDI y las moléculas huésped HAP, afecta significativamente la estructura electrónica de ambos, lo que se manifiesta en las propiedades espectroscópicas de los complejos.

Todos los complejos estudiados tienen señales espectroscópicas de transferencia de carga. No obstante, el origen de la transición depende del huésped. Uno de los casos más representativos es el complejo PDI-perileno, donde el HOMO se localiza sobre el huésped perileno, mientras que el LUMO sobre PDI (**Figura 62**). Se observan tres transiciones principales, La primera transición de HOMO \leftarrow LUMO aparece en 746 nm, fuerza del oscilador 0.012. Esta transición explica el comportamiento creciente observado experimentalmente en la banda que aparece en 567 nm. Las otras dos corresponden a las bandas del espectro de UV-vis experimental, la primera que va de HOMO-1 \leftarrow LUMO, en 514 nm con fuerza del oscilador de 0.61 y la segunda de HOMO-2 \leftarrow LUMO en 486 nm con una fuerza de oscilador de 0.05, estas corresponden a las bandas 527 y 491 nm, respectivamente. Los orbitales involucrados en estas dos últimas transiciones están localizadas en PDI.

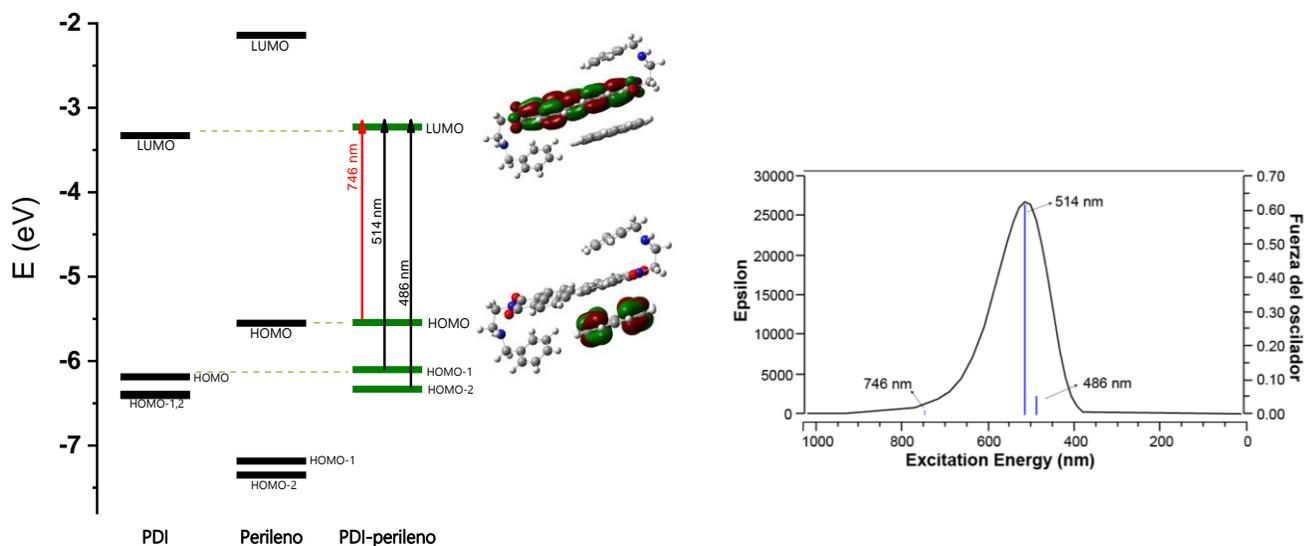


Figura 62. (izquierda) Diagrama de energía de los orbitales frontera del complejo PDI-perileno y comparación con los orbitales de PDI y de perileno. Se observa como el orbital HOMO del complejo tiene la misma energía que el HOMO del huésped y el LUMO del complejo se encuentra en la misma energía que el LUMO de PDI. (derecha) Espectro de UV resultante del cálculo TD-DFT PBE0/6-311G(d,p), se muestran las transiciones principales.

En la siguiente **Tabla 13** se resumen las transiciones del resto de los complejos PDI-HAP. Los complejos PDI-pireno y PDI-antraceno tiene un comportamiento similar al PDI-perileno, HOMO se localiza sobre el huésped y LUMO sobre PDI. (**Figura 63**).

Tabla 13. Transiciones electrónicas de los complejos de transferencia de carga de los complejos PDI-HAP

	Tipo de transición	λ (nm)	Fuerza del Oscilador
PDI	HOMO \leftarrow LUMO	515	0.69
	HOMO-1 \leftarrow LUMO		
	HOMO-2 \leftarrow LUMO	497	
PDI-perileno	HOMO \leftarrow LUMO	746	0.012
	HOMO-1 \leftarrow LUMO	514	0.618
	HOMO-2 \leftarrow LUMO	486	0.053
PDI-pireno	HOMO \leftarrow LUMO	599	0.033
	HOMO-1 \leftarrow LUMO	518	0.644
	HOMO-2 \leftarrow LUMO	481	0.019
PDI-antraceno	HOMO \leftarrow LUMO	646	0.025
	HOMO-1 \leftarrow LUMO	517	0.641
	HOMO-2 \leftarrow LUMO	482	0.031
PDI-fenantreno	HOMO \leftarrow LUMO	533	0.336
	HOMO-3 \leftarrow LUMO		
	HOMO-1 \leftarrow LUMO		
PDI-naftaleno	HOMO \leftarrow LUMO	506	0.324
	HOMO-1 \leftarrow LUMO		
	HOMO-2 \leftarrow LUMO	487	0.018
PDI-naftaleno	HOMO \leftarrow LUMO	518	0.05
	HOMO-1 \leftarrow LUMO		
	HOMO-1 \leftarrow LUMO	514	0.648
	HOMO \leftarrow LUMO		
	HOMO-2 \leftarrow LUMO	483	0.0014

Con los huéspedes fenantreno y naftaleno, HOMO y LUMO se localizan sobre PDI (**Figura 64**), aun así, experimentalmente se observa la banda en 567 nm. Los orbitales HOMO-1,-2 y -3, se encuentran degenerados y muy cercanos en energía, lo cual provoca que las transiciones se den desde orbitales de menor energía, y se observe la transferencia de carga.

Se calculó también el GAP de energía, la tendencia obtenida fue: PDI-perileno (3.40 eV) > PDI-antraceno (3.96 eV) > PDI-pireno (4.23 eV) > PDI-fenantreno (5.13 eV) > PDI-naftaleno (5.21 eV).

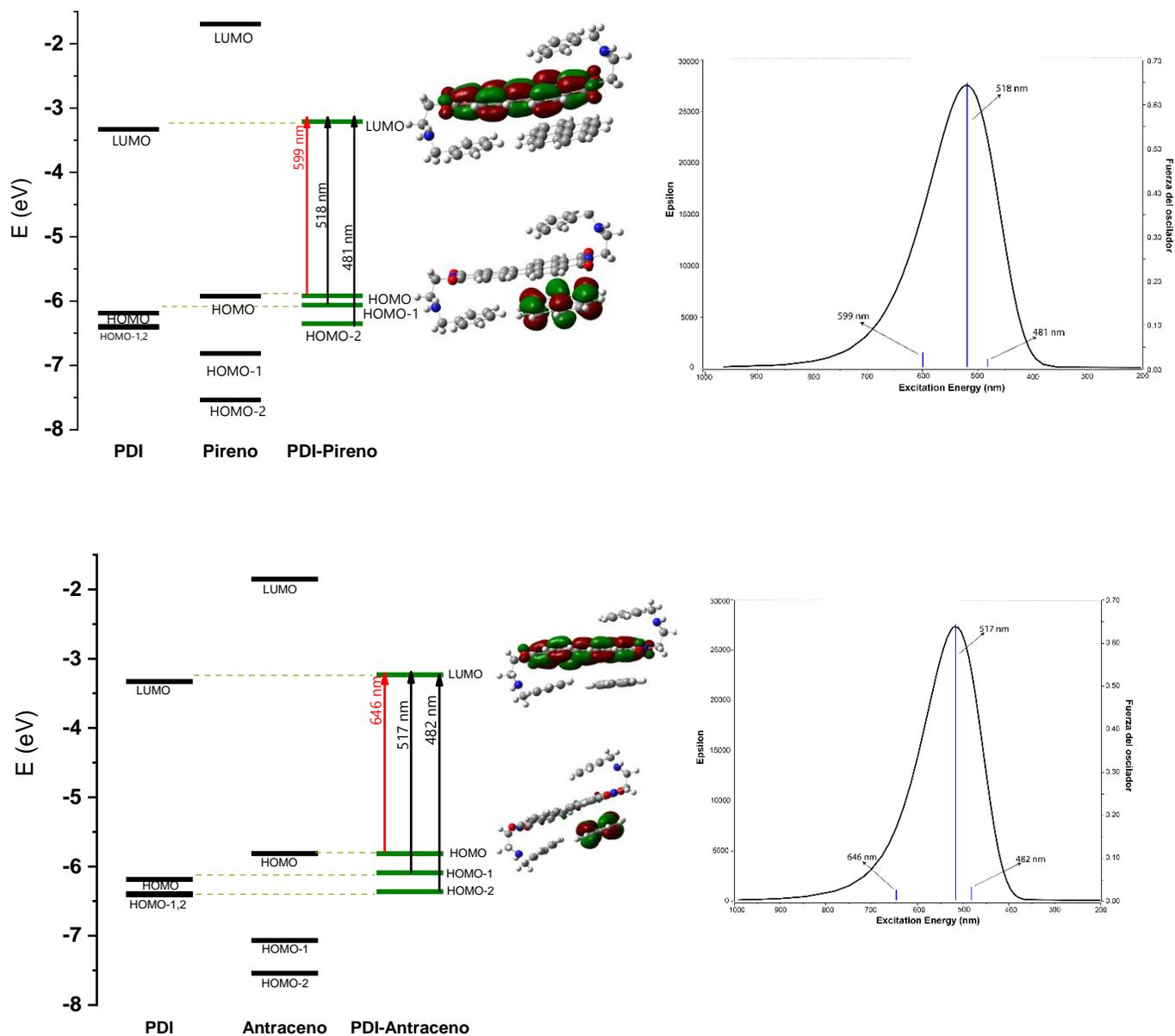


Figura 63. Diagramas de energía de los orbitales frontera para el complejo PDI–pireno (arriba) y PDI–antraceno (abajo), con sus respectivos espectros de UV calculados, mostrando las principales transiciones electrónicas en el complejo. La línea punteada, ilustra que la energía del orbital del complejo es de la misma energía que el orbital de PDI o del huésped.

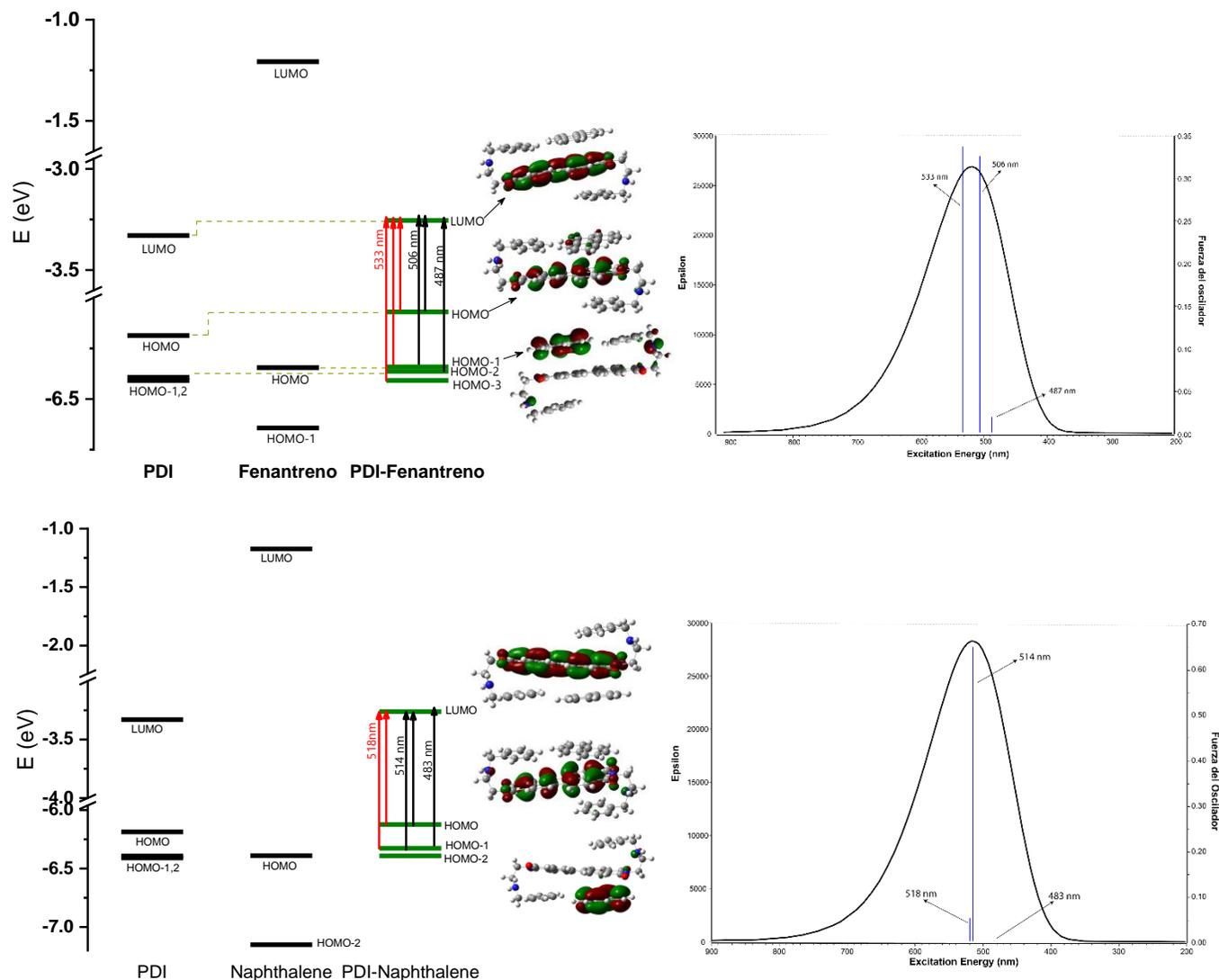


Figura 64. Diagramas de energía de los orbitales frontera para el complejo PDI–fenantreno(arriba) y PDI–naftaleno(abajo), con sus respectivos espectros de UV calculados, mostrando las principales transiciones electrónicas. La línea punteada, ilustra que la energía del orbital del complejo es de la misma energía que en el orbital de PDI o del huésped.

B4. CONCLUSIONES

La geometría de menor energía para PDI es una estructura tipo "S", estabilizada por interacciones π - π . Esta geometría favorece la autoagregación, se obtuvo la geometría de un dímero; que por su tamaño se puede estimar que se pueden acomodar más de cien moléculas de PDI para formar una estructura microscópica en forma de esferas de 200 a 400 nm de diámetro, como lo observado experimentalmente.

La geometría más estable para los complejos fue donde el huésped se posiciona sobre el plano de PDI e interacciona con uno de los sustituyentes laterales. La formación del complejo PDI-HAP se caracteriza por una banda de transferencia de carga en 567 nm, descrita por los cálculos TD-DFT.

El cálculo de la energía de interacción de los complejos evidenció que la dispersión electrónica, es decir, las interacciones π - π , es la que rige el reconocimiento molecular para PDI-HAP.

La contribución mayoritaria a la E_{int} es de origen cuántico, es decir, de dispersión e intercambio, sin embargo, no explica la tendencia observada por las constantes de asociación calculadas.

La contribución de los componentes electrostáticos, aunque pequeña sigue la misma tendencia que la obtenida por UV-vis: pireno \approx perileno > fenantreno > naftaleno > antraceno.

PARTE C

De las aplicaciones

C1. DESARROLLO DEL SENSOR EN ESTADO SÓLIDO

Basado en la evidencia experimental y teórica se planteó el siguiente objetivo:

Objetivo: Desarrollar un sensor en estado sólido basado en PDI, capaz de remover hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) de aguas contaminadas.

Procedimiento

Se depositó PDI, 1×10^{-3} M, en solución (CHCl_3) sobre una superficie de vidrio, con ayuda de una micropipeta en forma de gotas, y se dejó secar para formar una capa delgada de PDI, esto se repitió varias veces tratando de que el grosor de la capa quedara uniforme. Una vez seca se registraron los espectros de absorbancia y emisión en estado sólido.

Se realizó una prueba cualitativa para la remoción de perileno en agua. Se colocaron aproximadamente 10 mg de perileno en 30 ml de agua desionizada en agitación constante. El vidrio con la capa de PDI se sumergió en el vaso con perileno por aproximadamente 30 minutos, con agitación constante. Pasado ese tiempo se sacó el vidrio de la solución y se dejó secar. Se registraron nuevamente los espectros de emisión y absorbancia en estado sólido, se compararon con los iniciales.

Resultados

Se realizaron 4 pruebas al depositar PDI sobre la superficie de vidrio, en la **Figura 65** se muestran numeradas del 1 al 4. Se buscó que el grosor de la capa de PDI fuera uniforme y a la vez se pudieran medir la absorbancia y la emisión de cada una.

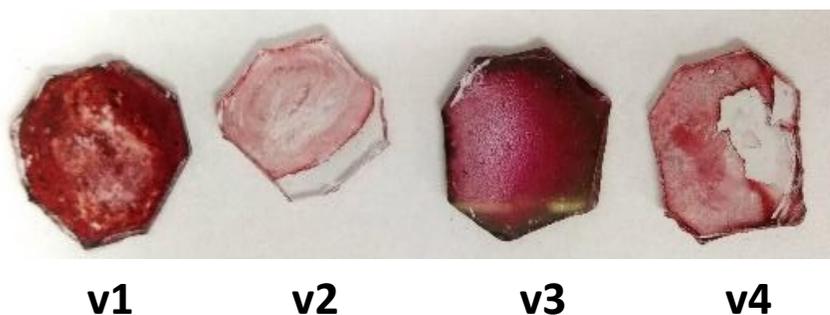


Figura 65. Recubrimiento de PDI sobre superficie de vidrio. v1 y v3 tienen más capas de PDI que v2 y v4. v3 tiene el recubrimiento de PDI más uniforme de los 4.

Se registró la absorbancia en estado sólido de cada muestra, v1–v4 (**Figura 66**), se observa que v2 y v4 tienen una absorbancia muy baja (abs= 0.1–0.2) y no se define ningún pico, esto probablemente porque la concentración de PDI en la superficie es muy baja. Para v1 y v3 tienen un valor de absorbancia mayor (abs =0.6–0.7), sin embargo, solo el espectro de v3 tiene parecido al espectro de PDI en estado sólido. Se observan 2 máximos, 515 y 560 nm.

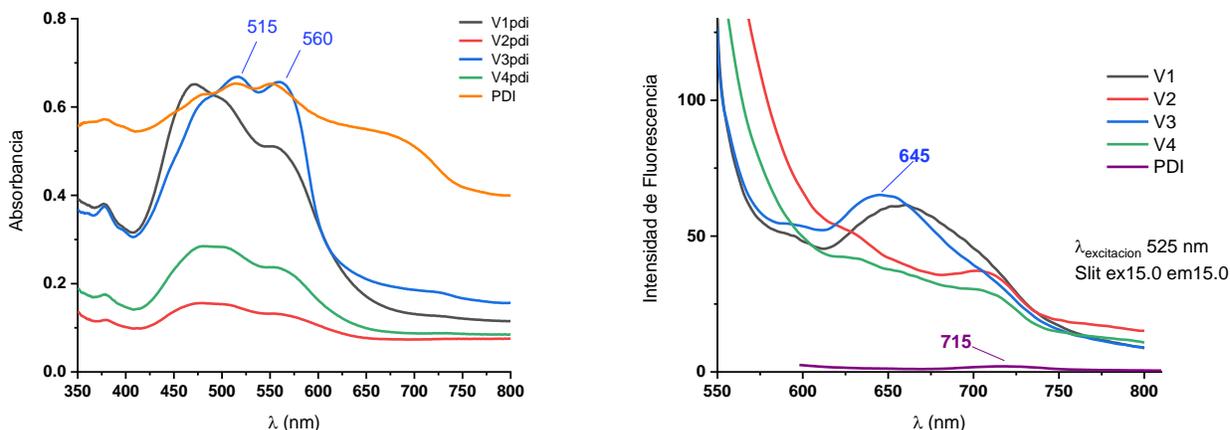


Figura 66. Espectros de absorbancia y emisión en sólido de v1–v4.

En espectro de emisión en estado sólido se utilizó un $\lambda_{exc} = 525$ nm, con slit excitación de 15.0 y slit emisión 15.0. Se observa que v2 y v4, no tienen un máximo definido; sin embargo, para v3 se observa un máximo de emisión en 645 nm y para v1 un pico menos definido en 675 nm (**Figura 66**, derecha). Se eligió a v3 como el mejor candidato para llevar a cabo el experimento de remoción de perileno. Se colocó el vidrio suspendido, dentro de una solución de agua desionizada que contenía aproximadamente 10 mg de perileno en 30 ml de agua, en agitación constante por 30 minutos (**Figura 67**). Al termino se dejó secar y se registró su espectro de absorbancia y emisión en estado sólido.

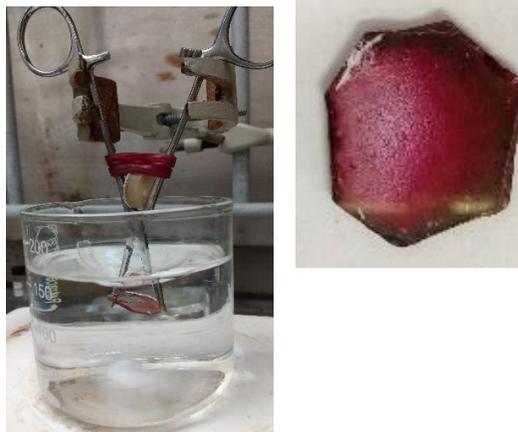


Figura 67. Izquierda: v3 sumergido en agua con perileno en agitación constante. Derecha: v3 después de secarse.

Se compararon los espectros de absorbancia y emisión de v3 del antes y después de haberlo sumergido en el agua. En la **Figura 68** se muestran los espectros absorción de PDI compuesto en sólido (verde), perileno (azul), v3(rojo) y v3 después de la interacción con perileno (en negro). En los espectros de absorción de PDI en sólido y v3 se observan los máximos a la misma longitud de onda, 515 y 560 nm. V3 con el perileno sufre una disminución en el valor de la absorbancia y se recorre 10 nm hacia longitudes de onda más cortas. En el espectro de emisión, el máximo se desplaza 40 nm hacia longitudes de onda cortas, pasando de 645 en v3 hasta 603 en v3 con perileno, además de que la intensidad de fluorescencia aumentó. Estos cambios nos indican una interacción entre v3 (PDI sobre el soporte de vidrio) y el perileno.

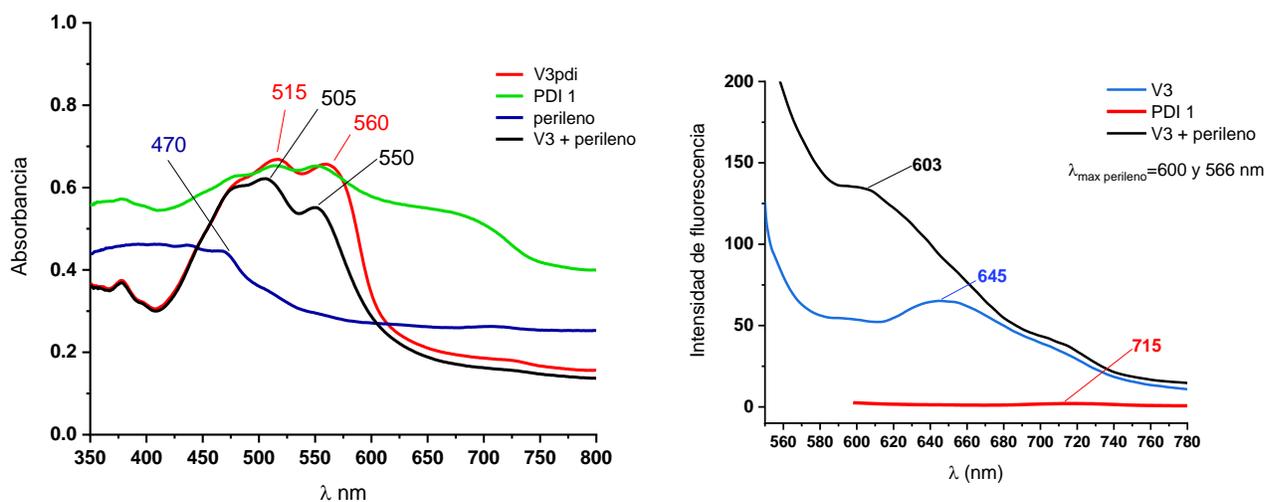


Figura 68. Comparación de los espectros de absorción y de emisión de v3 antes y después de la remoción de perileno.

Comentario

La PDI depositada sobre la superficie de vidrio si funciona como sensor en estado sólido y pudo mostrar cualitativamente su habilidad para la remoción de perileno. Sin embargo, será necesario desarrollar una metodología analítica que permita determinar el porcentaje de remoción de perileno y comparar con otros HAPs.

C2. DETECCIÓN DE METANOL EN BEBIDAS ALCOHÓLICAS ADULTERADAS

En México el consumo de alcohol es alto, y tiende a consumirse excesivamente en la población mayor de edad y ha aumentado en menores de edad. Según la encuesta nacional de consumo de drogas, alcohol y tabaco de 2016-2017⁶³, el consumo de alcohol en la población general mostró un aumento significativo en los años 2002 y 2011 en el consumo de alcohol alguna vez en la vida (64.9 % a 71.3%), y el porcentaje de dependencia aumento de 4.1 a 6.2%. El consumo excesivo es un problema que pone en riesgo tanto a quien lo consume como a las personas a su alrededor.

En el 2000, el 30% del alcohol que se consumió en el mundo se estima provenía de alcohol ilegal o no registrado⁶⁴. Una de las desventajas de este tipo de alcohol es su producción no regulada y la composición que presenta, puede contener etanol, metanol, otros alcoholes como propanol, butanol, acetaldehído, metales entre otros. El metanol es el disolvente que tienen el mayor potencial para causar efectos tóxicos, puede causar ceguera y envenenamiento. Este puede estar presente a causa de una mal cuidado en la producción y se encuentra en bajas concentraciones; o la adulteración manual con metanol desnaturalizado o metanol puro⁶⁵.

Para conocer la composición de las bebidas alcohólicas se utiliza cromatografía de gases, también se utilizan técnicas como RMN y FT-IR⁶⁶ para detectar la adulteración con metanol. En 2020, se reportaron *carbon-dots* dopados con nitrógeno como sensor de metanol en bebidas alcohólicas comerciales. Estos *carbon-dots* sensan cantidades de aproximadamente 0.005 %v de metanol en agua destilada en pruebas de laboratorio y hasta 0.11 %v de metanol en bebidas alcohólicas reales, además de poder detectarlo visualmente pues la fluorescencia observada tiende a encenderse y apagarse⁶⁷.

C2.1 Sensor en solución para la detección de metanol

Anteriormente se estableció que PDI presenta solvatocromía con varios disolventes (**Figura 27**). Este cambio en la coloración de PDI es muy notable con alcoholes primarios como metanol y etanol donde a simple vista en metanol es de color amarillo y rosa en etanol (**Figura 69**). Con estas características en mente se estableció el siguiente objetivo y metodología.

C2.1.1 Objetivo

Desarrollar un sensor colorimétrico de metanol en soluciones con alto porcentaje de etanol, empleando la PDI sintetizada.

C2.1.2 Metodología del desarrollo del sensor

Debido a que PDI no es completamente soluble en etanol, se determinó inicialmente la proporción adecuada de cloroformo:etanol, 60:40, que disolvía completamente a PDI. Posteriormente se adicionó metanol en diferentes porcentajes con los que se evaluó el cambio de coloración y la absorbancia. Finalmente se realizaron pruebas con bebidas alcohólicas comerciales.

C2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los diferentes colores que toma PDI en etanol (rosa) y metanol (amarillo) se pueden clasificar más fácil con el modelo de color RGB (Red Green Blue por su nombre en inglés). Modelo que se basa en la mezcla aditiva de los tres colores primarios de la luz, en este caso son rojo, verde y azul; donde se le asigna una coordenada, un nombre y/o un código HEX de 6 dígitos, dependiendo del color y su intensidad.

Según este modelo PDI en metanol no solo es amarilla sino que tiene un color *leonado* con coordenadas RGB(225.0, 136.0, 016.0) y un código HEX *#ffe188*. La solución de PDI en etanol es de color *New York rosa*, coordenadas RGB(218.3, 138.3, 127.3) y código HEX *#fda8a7* (**Figura 69**).



Figura 69. PDI (1×10^{-4} M) en metanol (amarillo) y etanol(rosa).

En la **Figura 70** se muestran la absorbancia de soluciones de PDI (1.5×10^{-5} M) con diferentes porcentajes de cloroformo:etanol, desde 100:0 hasta 1:99. Se observa que a medida que aumenta el porcentaje de etanol el máximo de absorbancia se desplaza ~ 4 nm hacia longitudes de onda más cortas, de 527 nm en cloroformo a 523 en una solución de 99% etanol y la intensidad de la absorbancia disminuye a la misma concentración de PDI.

La proporción que presentó una mayor intensidad de absorbancia fue 70:30 cloroformo:etanol, seguidos de las soluciones de 80:20 y 60:40. Para tener en consideración posibles cambios en la absorbancia por la presencia de metanol, se decidió utilizar la proporción 60:40 cloroformo:etanol como base para las siguientes pruebas.

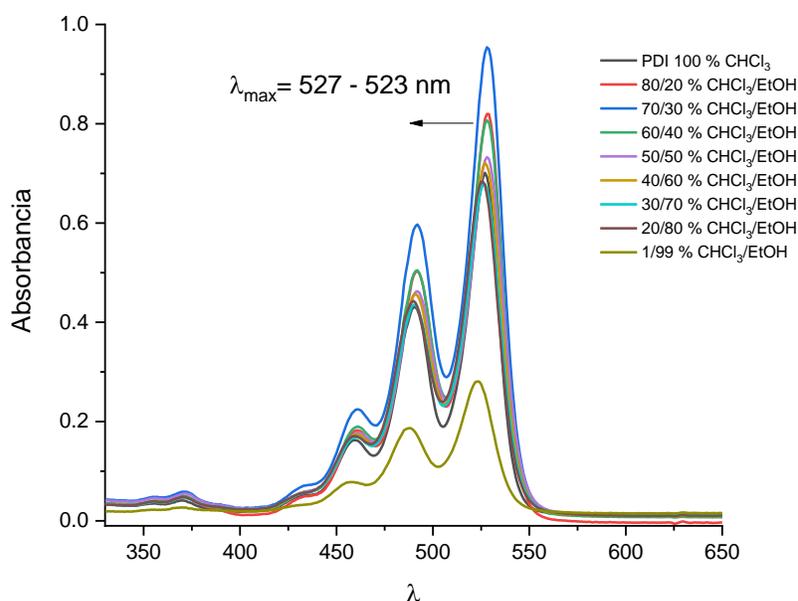


Figura 70. Espectros de absorción de soluciones de PDI (1.5×10^{-5} M) con diferentes porcentajes de cloroformo:etanol, se observa un efecto hipsocrómico al aumentar el porcentaje de etanol en la mezcla.

Las pruebas consistieron en medir 8 soluciones de PDI en cloroformo:etanol con diferentes porcentajes de metanol (de cero a 80), manteniendo siempre constante la concentración de PDI (1.5×10^{-5} M) y el volumen final (3 ml). Dependiendo de la concentración de metanol se observa un ligero cambio de color (**Figura 71**) al cual se le asignaron coordenadas RGB para su fácil distinción, se listan en la **Tabla 14**. Se registró la absorbancia de cada una de las soluciones, se presenta un desplazamiento del máximo y la disminución de la absorbancia al aumentar el porcentaje de metanol, se observa un cambio en el máximo de absorción de 523 a 521 nm con la relación porcentual de 60:40:0 al inicio y 12:8:80 de cloroformo:etanol:metanol al final. Se

observa un efecto hipocrómico al aumentar la proporción de metanol en la mezcla, es decir, el valor de la absorbancia (**Figura 72**).



Figura 71. Soluciones de PDI, $1.5 \times 10^{-5} M$, %v/v de $CHCl_3:EtOH:MeOH$.

Tabla 14. RGB, código HEX y color para las soluciones de PDI en mezcla $CHCl_3:EtOH:MeOH$

$CHCl_3:EtOH:MeOH$	RGB	HEX	color
60:40:0	(210.0, 142.0, 163.0)	#ffd28ea3	Pardo rojizo
48:32:20	(214.4, 124.4, 134.4)	#ffd67c86	New york rosa
42:28:30	(246.6, 143.6, 160.6)	#fff68fa0	Sorbete color rosa
36:24:40	(234.9, 139.9, 147.9)	#ffea8b93	Brillante blush
30:20:50	(244.6, 162.6, 166.6)	#fff4a2a6	Mauvelous
24:16:60	(236.7, 154.0, 163.8)	#ffec9aa3	Mauvelous
18:12:70	(240.1, 155.1, 158.1)	#fff09b9e	Mauvelous
12:8:80	(254.1, 177.8, 176.4)	#fffeb1b0	Melón

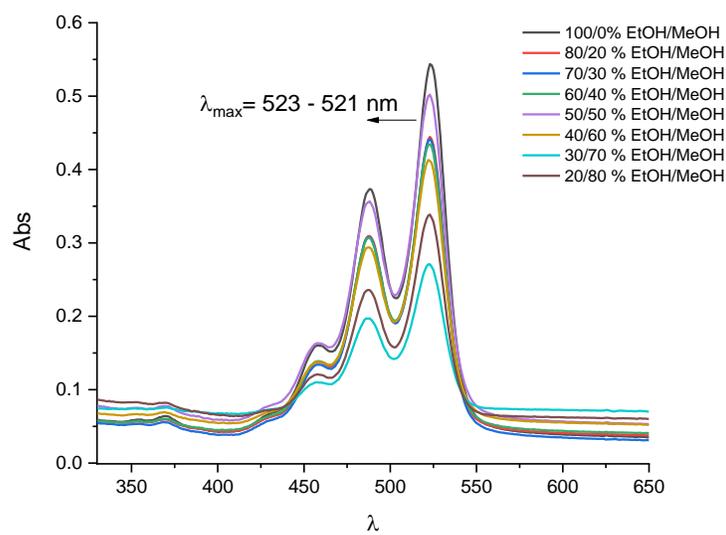


Figura 72. Espectros de absorbancia de PDI, $1.5 \times 10^{-5} M$, en $CHCl_3:EtOH:MeOH$ %v/v.

Se hizo el mismo estudio para 1-propanol y butanol. En la **Figura 73** se muestran los espectros de absorbancia de las soluciones de cloroformo:etanol:1-propanol y cloroformo:etanol:butanol, la concentración de PDI y el volumen final se mantuvo sin cambio, solo se varió la proporción de etanol y butanol. En el gráfico con 1-propanol, se observa una disminución de la intensidad de absorbancia desde la proporción 48:32:20 CHCl₃:EtOH:1-propanol y un cambio en 1 nm, hacia el rojo, en el máximo de 523 a 524 nm. En el caso de cloroformo:etanol:butanol el máximo de absorbancia no cambió; sin embargo, no existe correlación entre el valor de la absorbancia y la proporción de butanol en la solución. El aumento o disminución de la absorbancia no está relacionado con la proporción de butanol.

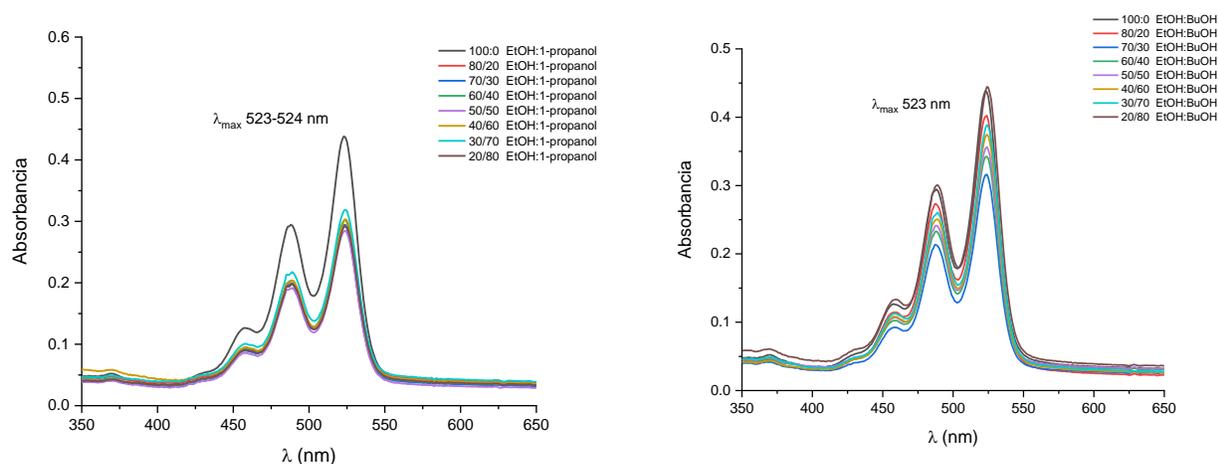


Figura 73. Espectros de absorbancia de PDI ($1.5 \times 10^{-5} M$) en $CHCl_3:EtOH:1-propanol$ y $CHCl_3:EtOH:BuOH$ %v/v.

Se calcularon los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) de PDI en cloroformo:etanol, 60:40, tras la adición de los alcoholes, metanol, 1-propanol y butanol (**Apéndice 7.8, Tabla 15**), empleando las **Ecuaciones 14**:⁶⁸

$$LOD = 3 S_a / b \quad \text{y} \quad LOQ = 10 S_a / b \quad \text{Ecuaciones 14}$$

Donde S_a es la desviación estándar de la respuesta, b es la pendiente de la recta de la curva de calibración.

Tabla 15. Límites de detección y límites de cuantificación⁶⁸ para metanol, 1-propanol y butanol

	LOD* (%v)	LOQ** (%v)
Metanol	1.5	4.71
1-propanol	2.5	7.76
Butanol	4.18	12.68

*El LOD indica la mínima cantidad que es posible detectar de manera cualitativa.

** El LOQ indica el límite inferior de lo que es posible detectar y cuantificar con precisión.

Con el empleo de PDI como sensor colorimétrico se determinó que el límite de detección, LOD, para metanol es de 1.5 %v. Mientras que el límite de cuantificación, LOQ, es de 4.71 %v. Con estos resultados se procedió a realizar las pruebas con bebidas alcohólicas comerciales.

C2.2.2 Pruebas con bebidas alcohólicas comerciales

Se consideraron bebidas alcohólicas comerciales transparentes sin residuos sólidos aparentes, tales como: tequila *Centenario* 35% alc. vol., tequila blanco *Omega* 38% alc. vol., mezcal *sin marca*, bacanora *Rancho Tepúa* 40% alc. vol., ron blanco *Bacardí* 40 % alc. vol., whisky *Ballentines* 40% alc. vol. y vodka *absolut* 40% alc. vol. Posteriormente se prepararon soluciones de PDI con cada una de las bebidas alcohólicas anteriores (**Figura 74**), se partió de una solución madre de PDI [1×10^{-3} M] en cloroformo, para asegurarse de que las soluciones de tuvieran una concentración de PDI de [1.5×10^{-5} M] y estuvieran completamente disueltas. Se le asignó un color RGB a cada una de las soluciones PDI-bebida alcohólica (**Tabla 16**).



Figura 74. Bebidas alcohólicas comerciales utilizadas y soluciones de PDI [1.5×10^{-5} M] en los mismos destilados comerciales.

Tabla 16. RGB, código HEX y color para las soluciones de PDI-bebida alcohólica

PDI-bebida alcohólica	RGB	HEX	color
PDI-etanol	(230.7, 141.7, 135.7)	#ffe68d87	Salmón oscuro
PDI-tequila centenario	(210.0, 165.0, 162.0)	#ffd2a5a2	Rosa pastel
PDI-tequila blanco	(244.8, 162.8, 164.8)	#fff4a2a4	Mauvelous
PDI-mezcal	(223.5, 181.5, 182.5)	#ffdfb5b6	Rosa claro
PDI-bacanora	(246.4, 165.4, 162.4)	#fff6a5a2	Mauvelous
PDI-ron blanco	(245.0, 173.0, 177.0)	#fff4acb0	Melón
PDI-vodka	(222.6, 206.6, 206.6)	#ffdecece	Lobo de madera
PDI-whisky	(215.0, 153.0, 106.0)	#ffd7996a	Tan (crayola)

Los espectros de absorbancia de las soluciones de PDI-bebidas alcohólicas se muestran en la **Figura 75**, con la referencia de PDI en cloroformo:etanol. Las soluciones de PDI-Ron, PDI-Bacanora, PDI-Tequila blanco y PDI-Mezcal presentaron un espectro de absorbancia definido y parecido a la referencia PDI-etanol; sin embargo, los máximos de absorbancia están desplazados 7 nm hacia longitudes de onda más larga, de 523 en etanol a 530 nm en todos los casos. Lo que indica que PDI se disuelve bastante bien en estos medios y que podrían ser objeto de estudio. El espectro de absorbancia de las soluciones de PDI-Whisky, PDI-Tequila y PDI-Vodka no muestran las bandas de absorción definidas, por lo que no se eligieron para el siguiente paso.

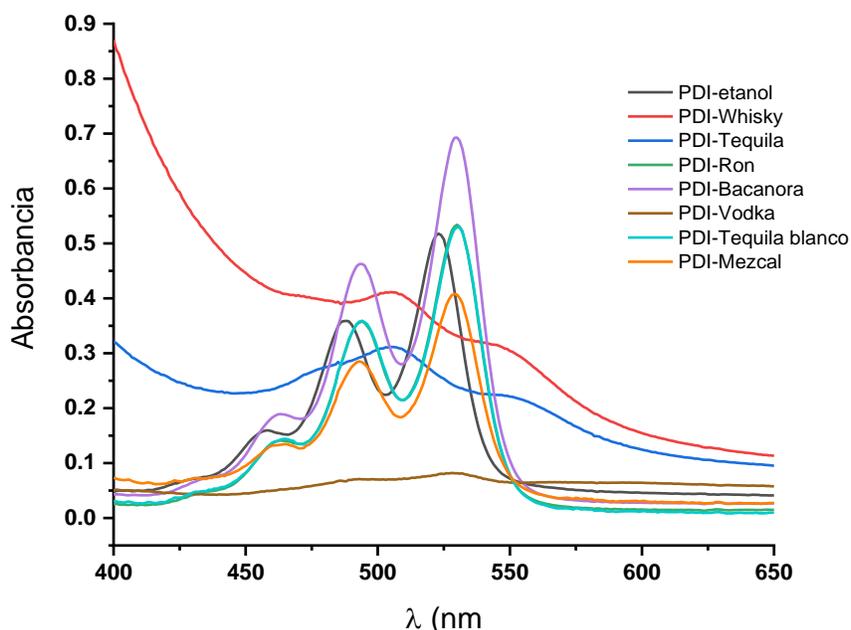


Figura 75. Espectros de absorbancia de las soluciones de PDI-bebida alcohólica ($1.5 \times 10^{-5} M$). Los espectros de PDI-Ron y PDI-Tequila blanco se traslapan completamente.

Se prepararon cuatro soluciones, una de cada bebida alcohólica que tiene un espectro de PDI definido; cada solución tiene un porcentaje de metanol distinto manteniendo constante el volumen total de 3 ml y la concentración de PDI, 1.5×10^{-5} M (**Figura 76**). El máximo de absorbancia de PDI-bebida alcohólica se encuentra en 530 nm, para PDI-Ron, PDI-Bacanora, PDI-Tequila blanco y en 529 nm para PDI-Mezcal. A medida que aumenta la proporción de metanol con respecto al destilado este máximo se desplaza hasta llegar a 527 nm para 50 %v metanol, excepto para PDI-mezcal que fue de 526 nm, sin embargo, la intensidad de absorbancia cambia en todos los casos. Para PDI-Ron y PDI-Bacanora la absorbancia aumenta al aumentar la concentración de metanol, para PDI-Tequila blanco alcanza su valor más alto con 10 %v de metanol y después disminuye hasta el valor inicial, para PDI-Mezcal el valor más alto se observa con 20 %v de metanol. En ninguno de los casos se observa un cambio significativo en el color de las soluciones al aumentar la concentración %v de metanol, el color de PDI-bebida alcohólica se mantiene como en la **Figura 74**.

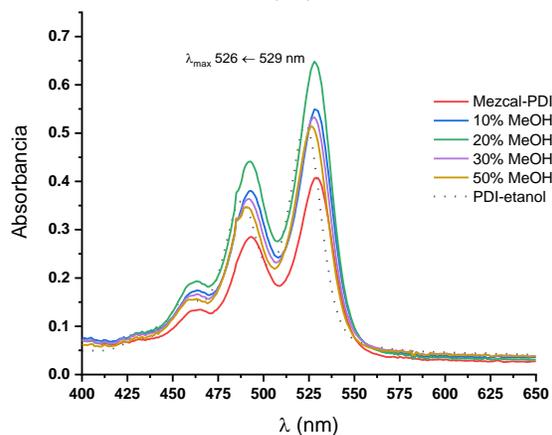
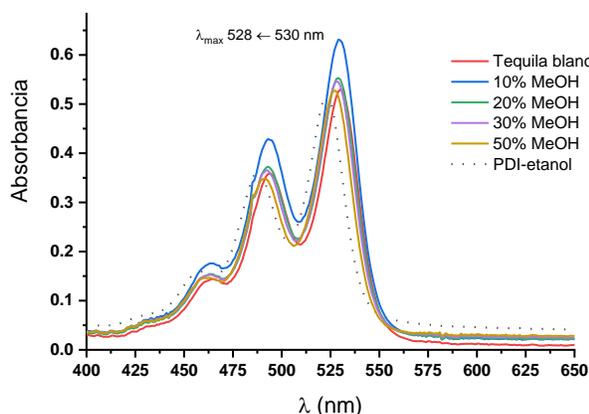
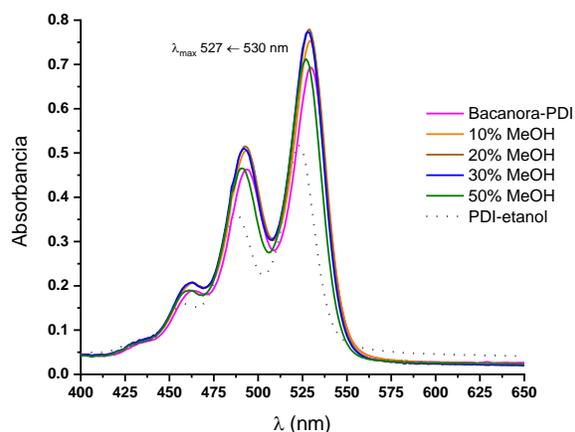
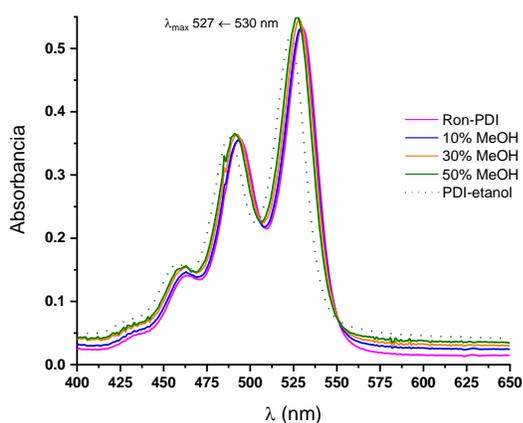


Figura 76. Gráficos de los espectros de absorbancia de las soluciones de PDI-bebidas alcohólicas con diferentes porcentajes de metanol. Ron-PDI (arriba izquierda), Bacanora-PDI (arriba derecha), Tequila blanco-PDI (abajo izquierda) y Mezcal-PDI (abajo derecha). La concentración de PDI siempre fue ($1.5 \times 10^{-5} M$) en todas las mediciones y el volumen final fue 3 ml. Solo se varió la proporción de metanol:destilado. La línea punteada es la referencia de PDI en etanol a la misma concentración.

Se calcularon los LOD y LOQ para el metanol en cada una de las bebidas alcohólicas comerciales, donde se observa que se puede detectar metanol en menor concentración en la mezcla PDI-Ron (**Tabla 17**).

Tabla 17. LOD y LOQ de metanol para varias bebidas alcohólicas comerciales

	LOD (%v)	LOQ (%v)
PDI-Ron	0.27	0.84
PDI-Bacanora	2.94	8.92
PDI-Tequila blanco	1.83	5.54
PDI-Mezcal	2.98	9.03

*El LOD indica la mínima cantidad que es posible detectar de manera cualitativa.

** El LOQ indica el límite inferior de lo que es posible detectar y cuantificar con precisión.

C2.2.3 Conclusiones y comentarios

PDI como sensor a nivel laboratorio puede diferenciar entre los diferentes alcoholes como metanol, etanol, 1-propanol y butanol; siendo sensible a metanol y a los cambios de concentración. En las bebidas alcohólicas comerciales es posible detectar cambios en la solución de PDI, inducidos por la presencia de metanol. Aunque sean sutiles los cambios de color pueden identificarse por medio de una aplicación en los *smartphones*. Por esto PDI podría funcionar como coadyuvante en la detección de metanol en bebidas alcohólicas comerciales, especialmente con Ron blanco. Sin embargo, LOD y LOQ calculados en este trabajo están por arriba de los límites reportados para los *cabon-dots*⁶⁷. No obstante, la detección con PDI sienta las bases del diseño de otros derivados de perilendiimida que puedan mejorar los límites de detección y cuantificación de metanol.

6. PERSPECTIVAS

Parte A. De los resultados experimentales

- Realizar los estudios de reconocimiento molecular con aminas aromáticas y HAP de mayor tamaño debido a su profusión en las zonas costeras.
- Cambiar los sustituyentes laterales de PDI para mejorar la solubilidad en disolventes orgánicos y medios acuosos.
- En las titulaciones en RMN, aumentar el exceso de huésped agregado a PDI para cuantificar la interacción por esta metodología.
- Desarrollar un composito de perilendiimida con óxido de grafeno, PDI-GO, y evaluar su capacidad para remover HAP.
- Preparar películas de PDI dopadas con hidracinas para mejorar sus propiedades electrónicas de transporte.

Parte B. De los resultados teóricos

- Calcular los espectros de fluorescencia para los complejos PDI-HAP.
- Llevar a cabo un análisis minucioso de las isosuperficies de NCI para identificar y calcular la contribución de las interacciones no covalentes.
- Modelar una nanoestructura de PDI que tenga el tamaño de las esferas observadas por FESEM, 300 a 400 nm de diámetro aproximadamente.

Parte C. De las aplicaciones

- Una vez obtenido el sensor de PDI en estado sólido, desarrollar la metodología en HPLC para la cuantificación de HAPs removidos y el número de ciclos que sería funcional.

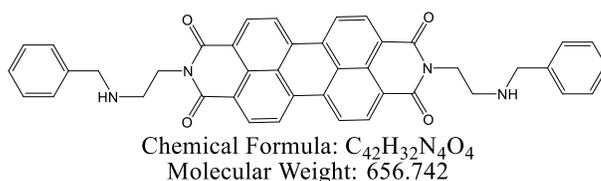
7. APÉNDICE

7.1 SÍNTESIS DE PDI

La síntesis del derivado de perilendiimida (PDI le llamaremos de aquí en adelante). Se llevó a cabo en reflujo (95-110 °C); haciendo reaccionar un equivalente (100 mg, 0.25 mmol) de anhídrido tetracarboxílico de perileno en 15 ml de DMF y 15 ml de CHCl₃, con 2 equivalentes (76.5 μL, 0.5 mmol) de benciletildiamina en presencia de 2 equivalentes (71.5 μL, 0.5 mmol) de trietilamina. Después de 96 horas se obtiene el producto. Se filtró y se hicieron 2 lavados con 3 ml de etanol, cada uno, para eliminar la trietilamina en exceso. Finalmente se secó a vacío y se obtuvo un polvo rojo/morado. Con rendimientos de 85–90%. (**Esquema 1**)

En la búsqueda de la optimización de las condiciones de reacción se realizó la síntesis bajo las mismas condiciones de reacción, pero dentro de un reactor bomba, un tubo de reacción con un tapón de teflón en forma de rosca, donde se puede aumentar aún más la temperatura de la reacción.

Las mismas cantidades de los reactivos, el anhídrido y las aminas, se colocaron en el tubo reactor, pero se disminuyó el disolvente, 3 ml de DMF y 3.5 ml de cloroformo. La reacción se dejó en baño de aceite, 110-120 °C, por 72 h. transcurrido ese tiempo se filtró, se obtuvo un sólido rojo/morado oscuro, que una vez seco se lavó con etanol y éter para eliminar impurezas. Rendimiento general de 81%. Con esto, se redujo la cantidad de disolvente y tiempo de reacción.



¹H NMR (600 MHz, 298 K, CDCl₃): δ (ppm)= 3.067 (*t*, H4, 4H), 3.879 (*s*, H5, 4H), 4.402 (*t*, H3, 4H), 7.197 (*t*, H9, 2H), 7.281 (*m*, H8, 4H), 7.305 (*m*, H7, 4H), 8.557 (*d*, H2, 4H), 8.649 (*d*, H1, 4H). **¹³C DEPT-q** (150 MHz, 298 K, CDCl₃): δ(ppm)= 163.7 (C=O), 140.5, 134.74, 131.6, 129.5, 128.5, 128.3, 127.03, 126.53, 123.4, 123.2, 53.70 (C3), 47.15 (C5), 40.13 (C4). **IR:** ν(cm⁻¹)= 3061.9, 3030.9 (N-H); 1687.7, 1649.5, 1587.6 (C=O); 1436.5, 1345.5 (C-C); 810.4, 737.6 (C-C_{aromatic}). **HRMS FAB+:** ⁺M= 657 m/z. **Temperatura de descomposición:** 160-200 °C.

7.2 Cálculo de coeficiente absorptividad molar (ϵ)

Para el cálculo de ϵ , se registró la absorbancia de PDI a diferentes concentraciones. Partiendo de una solución madre de PDI [$1 \times 10^{-3} \text{ M}$] se hicieron 9 diluciones con diferente concentración (1×10^{-6} a $4 \times 10^{-5} \text{ M}$), se registró el espectro de absorbancia de cada una. Se graficó la absorbancia en el máximo 527 nm contra la concentración de PDI, esta tiene que ser una línea recta, se ajusta con una ecuación lineal, $Abs = \epsilon c b$, y la pendiente corresponde al valor de ϵ con unidades $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Se hizo el mismo tratamiento con el máximo en 491 nm.

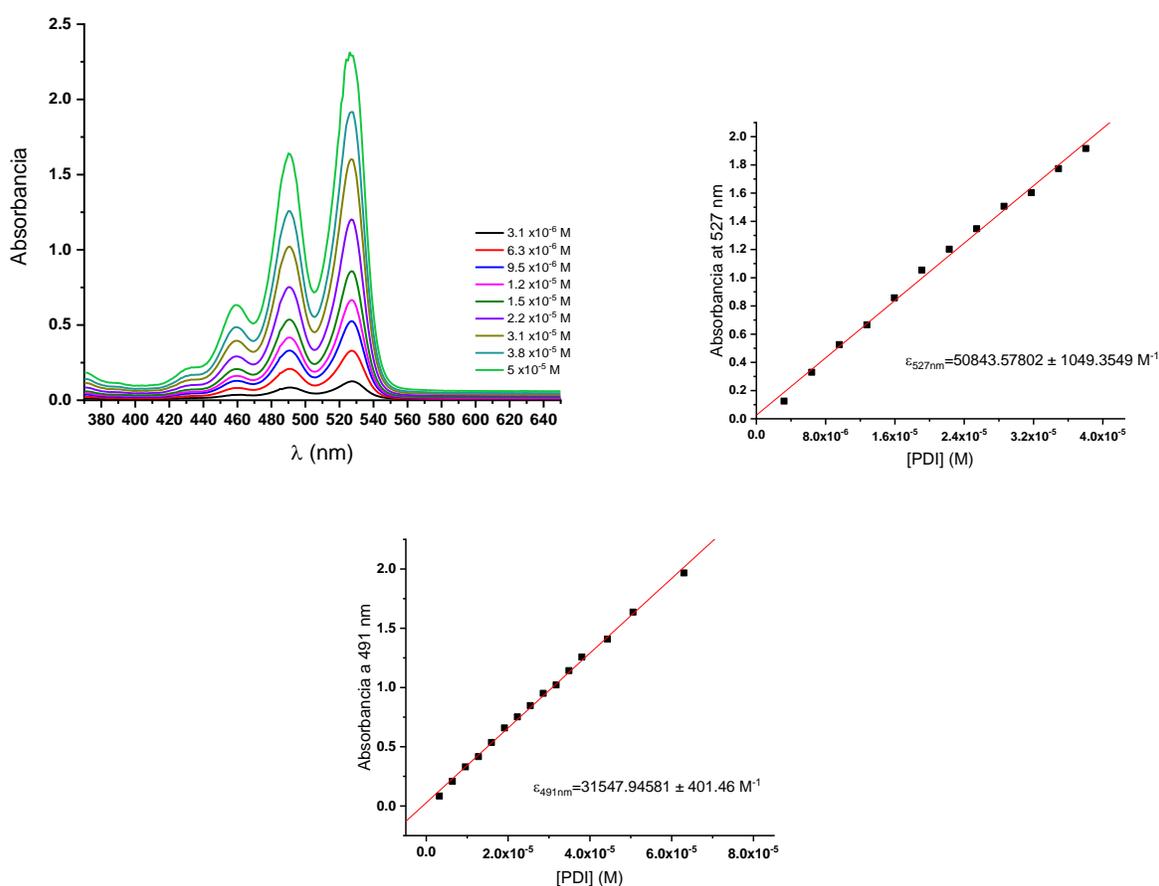


Figura 77. Espectros de absorbancia de PDI a diferentes concentraciones y cálculo de ϵ a 527 y 491 nm.

7.3 Voltametría cíclica

Antes de iniciar el experimento se debe probar el sistema de electrodos. Se utilizó un electrodo de carbono vitreo (*glassy carbon*) como electrodo de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo, un alambre de plata como electrodo de referencia (**Figura 78**).

Primero se colocó 0.2 g del electrolito, tetrabutilamonio de tetrafenilborato dentro de la celda de voltametría, se sella y se añaden ~ 10ml de acetonitrilo seco con flujo de N₂. Se burbujea N₂ por 5 min con agitación constante y un recirculador para controlar la temperatura a 25 °C. Pasados los 5 min, se retira el flujo de N₂ de la solución, pero sin retirarlo de la celda y se apaga la agitación. La solución debe estar estable, sin movimiento, antes de medir el espectro. Se mide la voltametría cíclica. Para probar el sistema el voltamograma observado no debe tener respuesta ni picos, es decir, la corriente debe pasar completamente si interaccionar con el electrolito. Posteriormente se agregó ferroceno, se burbujea con N₂ por 5 min con agitación constante y después se saca el voltamograma. Este se compara con lo reportado anteriormente, si coincide, el sistema de electrodos funciona correctamente. Para el experimento, en una celda de voltametría limpia y seca se añadieron 0.004 g de PDI (1 mM), 0.2 g de tetrabutilamonio de tetrafenilborato como electrolito con flujo de N₂, se añadieron ~12 ml de acetonitrilo seco. Se dejó burbujeando N₂ y agitando por 5 min. Pasado este tiempo se apagó la agitación y se midió la voltametría cíclica. Resultando en un gráfico como el de la **Figura 24**, en la parte A.

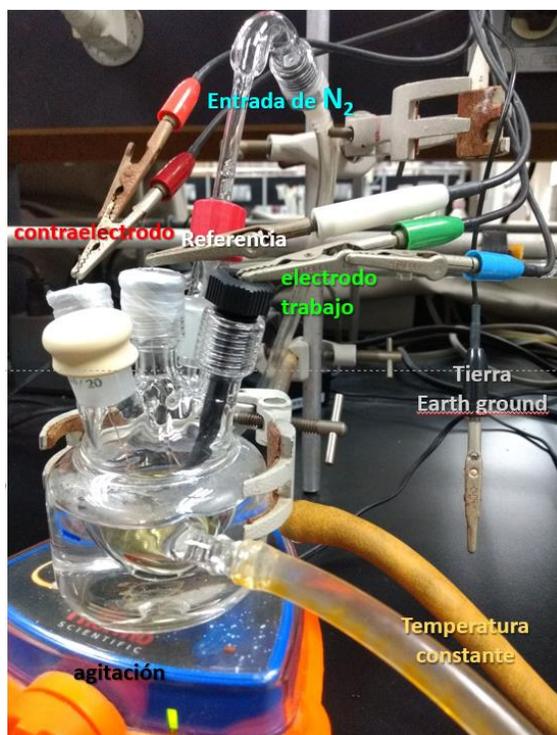


Figura 78. Montaje del experimento de voltametría cíclica.

7.4 Experimentos de JOB para el cálculo de la estequiometría del complejo PDI-huésped

El experimento de JOB se lleva a cabo midiendo la absorbancia de varias soluciones de concentración conocida de PDI con el huésped perileno o naftaleno.

Se prepararon 8 soluciones de PDI (1×10^{-5} M), cada solución tiene una relación molar distinta de PDI-huésped, estas fueron 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 y 1.0 del huésped. Se mide la absorbancia de cada una y se grafica contra la fracción molar de huésped con respecto a PDI. La presencia de un mínimo en la gráfica nos indica la estequiometría del complejo PDI-huésped.

PDI-Perileno

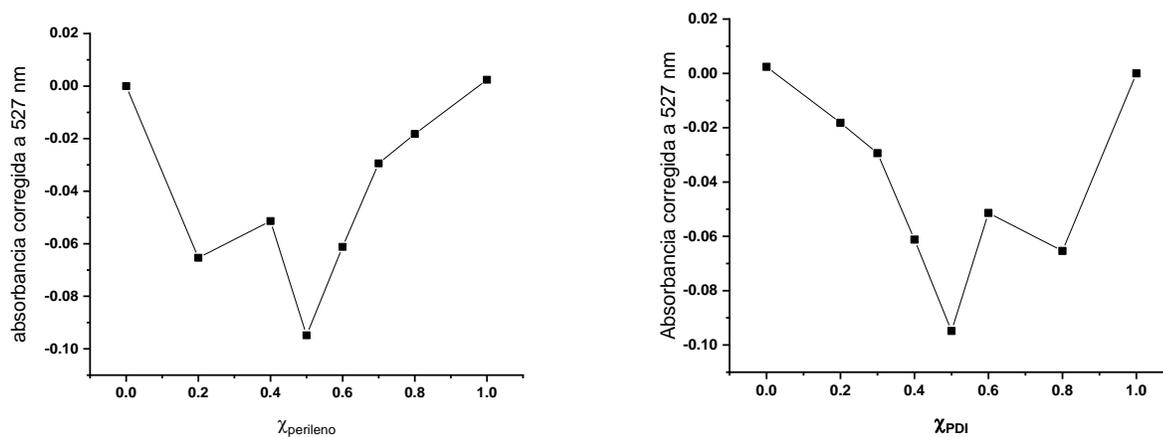


Figura 79. Gráficas de JOB para PDI-perileno en la banda de 527 nm. Izquierda, respecto a la fracción de perileno y derecha, respecto a la fracción de PDI.

PDI-Naftaleno

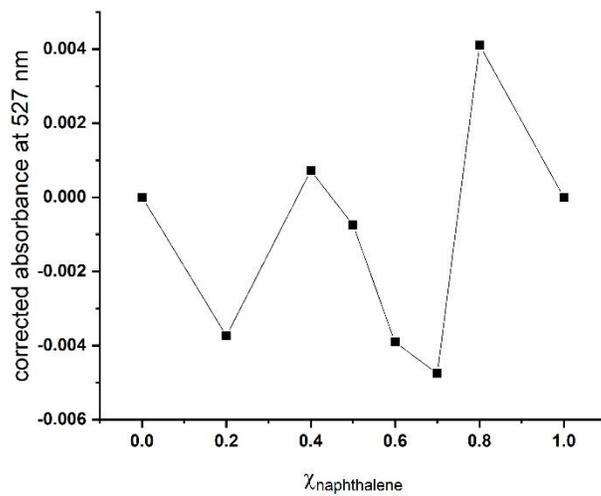


Figura 80. Gráficas de JOB para PDI-naftaleno en la banda de 527 nm respecto a la fracción de naftaleno.

7.5 Tablas de desplazamientos químicos (en ppm) y constantes de acoplamiento (J en Hz) de PDI en las titulaciones de PDI con los HAPs, de RMN ¹H.

PDI-Perileno																		
Eq	0		1		2		3		4		5		6		7		8	
	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J
H1	8.670 8.657	d 7.89	8.600 8.587	7.85	8.537 8.524	7.86	8.483 8.470	7.84	8.426 8.413	7.79	8.376 8.363	7.80	8.359 8.346		8.342 8.330	7.22		8.320
H2	8.587 8.574	d 7.95	8.477 8.464	7.96	8.377 8.364	8.01	8.294 8.280	7.97	8.204 8.191	7.95	- -	-	8.103 8.809		8.079 8.067	7.39		8.305
H3	4.403	t 6.40	4.400		4.397		4.394		4.390		4.386		4.483		4.378			4.371
H4	3.066	t 6.40	3.074		3.080		3.085		3.091		3.095		3.094		3.093			3.092
H5	3.878	s	3.889		3.897		3.904		3.912		3.918		3.919		3.920			3.920
H7	7.317	d 7.30	7.311		7.330		7.337		7.345		7.351		7.353		7.354			7.350
H8	7.281	t 7.50		-	7.289		7.287		7.293		7.298		7.299		7.300			7.300
H9	7.197	t 7.20	7.197		7.207		7.212		7.216		7.219		7.221		7.221			-

PDI-Pireno												
Equivalentes	0		1		2		4		6		7	
	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J
H1	8.639 8.624	d 7.89	8.527 8.511	7.96	8.482 8.467	7.643	8.362 8.347	7.642	8.349 8.334	7.514	8.35 8.334	7.662
H2	8.539 8.523	d 7.95	8.347 8.331	7.881	8.271 8.255	7.705	- -	-	- -	-	- -	-
H3	4.398	t 6.4	4.404		4.405		4.418		4.43		4.434	
H4	3.066	t 6.4	3.089		3.089		3.127		3.152		3.161	

H5	3.877	s		3.903		3.912		3.944		3.971		3.98
H7	7.317	d	7.3	7.328		7.337		7.370		7.397		7.406
H8	7.281	t	7.5	7.286		7.293		7.320		7.343		7.352
H9	7.197	t	7.2	7.210		7.216		7.240		-		-

PDI-Fenantreno																			
Eq	0		0.25		0.5		0.75		1		1.5		2		2.5		3		
	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	
H1	8.656	d	7.893	8.65	7.885	8.645	7.895	8.641	7.901	8.634	7.904	8.624	7.854	8.616	7.858	8.606	7.86	8.599	7.862
	8.643			8.638		8.632		8.627		8.621		8.611		8.603		8.593		8.586	
H2	8.564	d	7.959	8.555	7.965	8.546	7.992	8.537	7.985	8.527	7.997	8.51	8.002	8.496	7.99	8.479	7.994	8.465	7.996
	8.551			8.542		8.533		8.524		8.514		8.497		8.482		8.465		8.452	
H3	4.402	t	6.4	4.401		4.4		4.401		4.399		4.398		4.398		4.396		4.396	
H4	3.067	t	6.4	3.067		3.067		3.068		3.068		3.068		3.069		3.069		3.07	
H5	3.879	s		3.879		3.879		3.881		3.881		3.881		3.883		3.883		3.884	
H7	7.317	d		7.318		7.318		7.320		7.319		7.320		7.322		7.322		7.324	
H8	7.268	t		7.268		7.268		7.270		7.269		7.270		7.271		7.271		7.273	
H9	7.197	t		7.197		7.197		7.199		7.198		7.198		7.199		7.199		7.201	

Eq	4		5		6	
	δ	J	δ	J	δ	J
H1	8.583	7.885	8.567	7.7	8.56	7.079
	8.569		8.554		8.548	
H2	8.437	7.992	8.41	8.24	8.392	
	8.423		8.396			
H3	4.394		4.393		4.392	
H4	3.071		3.071		3.072	
H5	3.885		3.886		3.887	
H7	7.325		7.328		7.327	
H8	7.274		7.275		7.276	
H9	7.201		7.202		7.203	

PDI-Antraceno									
Equ	0		0.25	0.5	0.75	1	1.5	2	2.5
	δ	J	δ						
H1	8.573	d	8.573	8.573	8.575	8.573	8.566	8.557	8.547
	8.557		8.559	8.559	8.56	8.558	8.55	8.542	8.531
H2	8.431	d	8.431	8.433	8.433	8.429	8.414	8.404	8.381
	8.415		8.416	8.415	8.415	8.414	8.402	8.384	8.365
H3	4.392	t 6.4	4.394	4.392	4.392	4.391	4.391	4.389	4.387
H4	3.073	t 6.4	3.073	3.074	3.887	3.073	3.073	3.073	3.073
H5	3.887	s	3.889	3.887	3.073	3.887	3.887	3.887	3.888
H7	7.326	d	7.327	7.326	7.326	7.325	7.327	7.327	7.328
	7.311		7.312	7.311	7.311	7.311	7.312	7.313	7.314
H8	7.284	t	7.284	7.285	7.285	7.285	7.286	7.286	7.387
H9	7.197	t	7.201	7.198	7.198	7.197	7.198	7.198	7.199

PDI-Naftaleno											
Eq	0		0.25	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	6
	δ	J	δ								
H1	8.67	d 7.89	8.671	8.669	8.666	8.664	8.661	8.66	8.657	8.653	8.646
	8.657		8.658	8.656	8.653	8.651	8.648	8.646	8.644	8.64	8.633
H2	8.587	d 7.95	8.586	8.582	8.576	8.572	8.567	8.562	8.558	8.549	8.533
	8.574		8.574	8.57	8.563	8.558	8.553	8.549	8.544	8.536	8.52
H3	4.403	t 6.4	4.404	4.403	4.402	4.402	4.401	4.401	4.4	4.4	4.398
H4	3.066	t 6.4	3.067	3.066	3.065	3.065	3.065	3.065	3.064	3.064	3.063
H5	3.878	s	3.879	3.878	3.877	3.877	3.877	3.877	3.876	3.876	3.875
H7	7.317	d 7.3	7.317	7.136	7.316	7.316	7.316	7.315	7.315	7.315	7.315
H8	7.281	d 7.5	7.279	7.279	7.279	7.278	7.279	7.279	7.278	7.278	7.278
H9	7.197	t 7.2	7.198	7.197	7.196	7.196	7.195	7.195	7.195	7.195	7.195

Tabla 18. Desplazamientos químicos (ppm) de los protones H1 y H2 de PDI en las titulaciones con los HAPs.

eq/ δ (ppm)	naftaleno		fenantreno		pireno		perileno	
	H1	H2	H1	H2	H1	H2	H1	H2
0 ^[1]	8.664	8.580	8.649	8.557	8.631	8.531	8.663	8.580
0.25	8.664	8.580	8.644	8.548	-	-	-	-
0.5	8.663	8.576	8.638	8.539	-	-	-	-
0.75	-	-	8.634	8.530	-	-	-	-
1	8.659	8.573	8.627	8.520	8.519	8.339	8.593	8.470
1.5	8.657	8.565	8.617	8.503	-	-	-	-
2	8.654	8.560	8.609	8.489	8.474	8.263	8.530	8.370
2.5	8.853	8.555	8.599	8.472	-	-	-	-
3	8.650	8.551	8.592	8.458	-	-	8.369	8.287
4	8.646	8.552	8.576	8.430	8.368	*	-	8.197
5	-	-	8.560	8.403	-	-	-	-
6	8.639	8.526	8.554	*	8.341	8.273	8.352	8.456
7	-	-	-	-	8.342	*	8.336	8.073
8	-	-	-	-	-	-	8.320	8.053
<i>cambio en δ</i> ^[2]	0.025	0.054	0.095	0.154	0.289	0.258	0.343	0.527

[1]El primer punto (eq=0) corresponde al desplazamiento químico de PDI

[2]El cambio en el desplazamiento es la diferencia entre el desplazamiento final menos el inicial.

(*) Este δ no se observa en el espectro (se traslapa con otras señales).

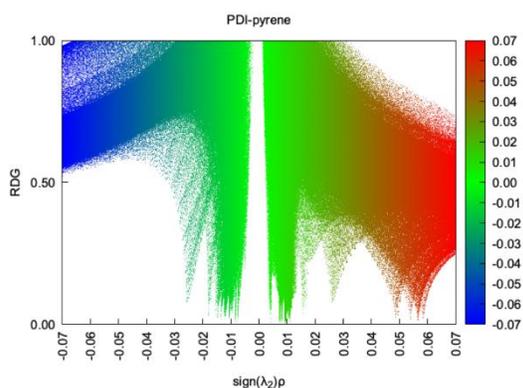
(-) Estos datos no se registraron.

7.6 Graficas de NCI

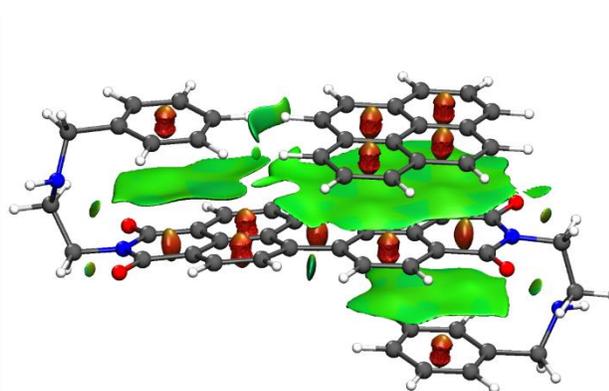
Tabla 19. Conteo de átomos y total de electrones para PDI y los complejos PDI-HAP.

	# átomos	# total de electrones
PDI	82	344
PDI-naftaleno	100	476
PDI-fenantreno	106	450
PDI-antraceno	106	438
PDI-pireno	108	412
PDI-perileno	114	438

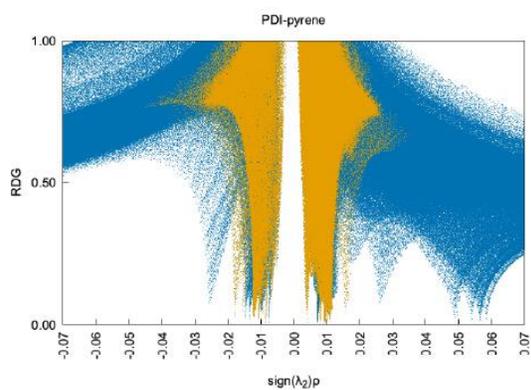
PDI-Pireno



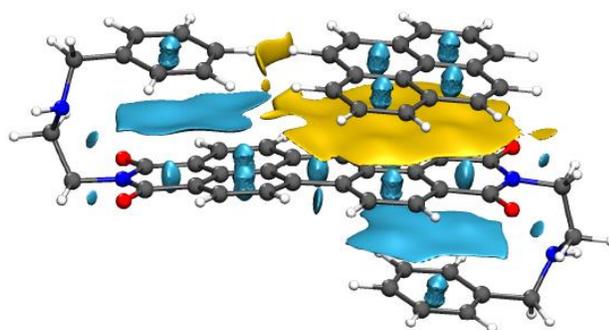
a



b

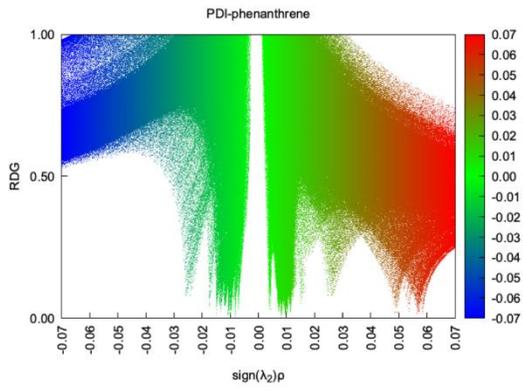


c

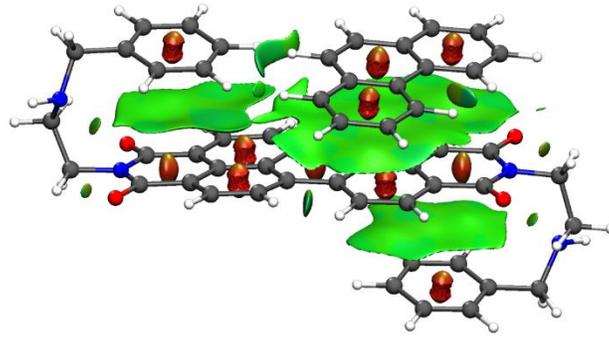


d

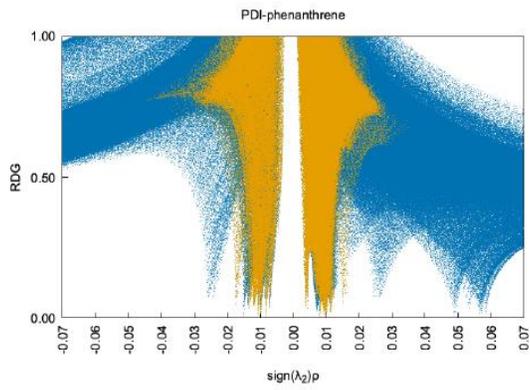
PDI-Fenantreno



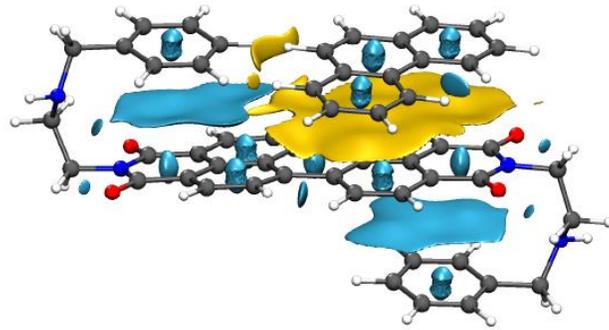
a



b

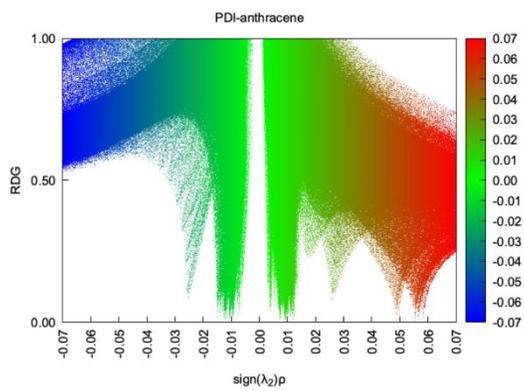


c

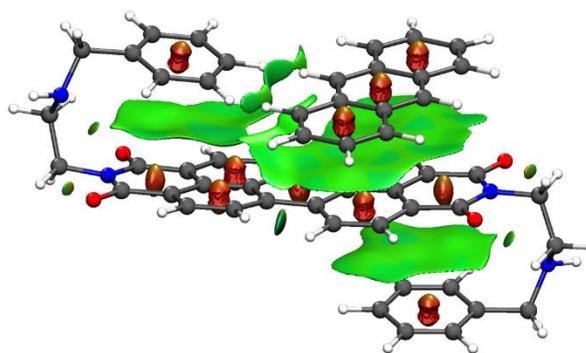


d

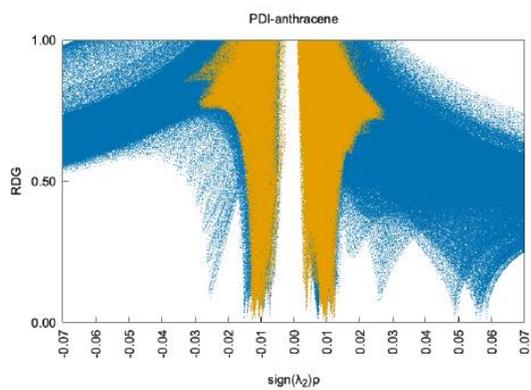
PDI-Antraceno



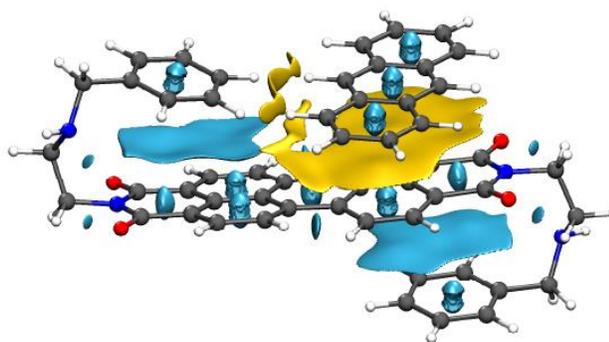
a



b

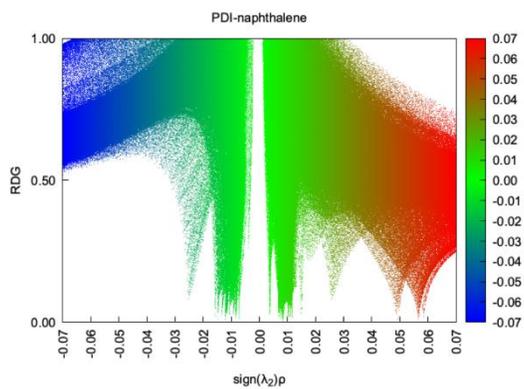


c

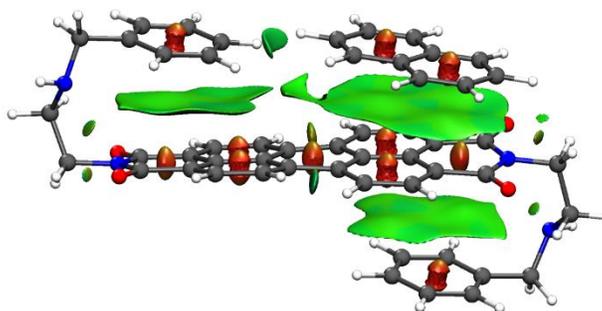


d

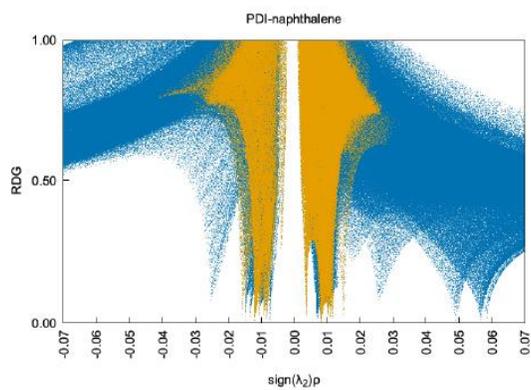
PDI-Naftaleno



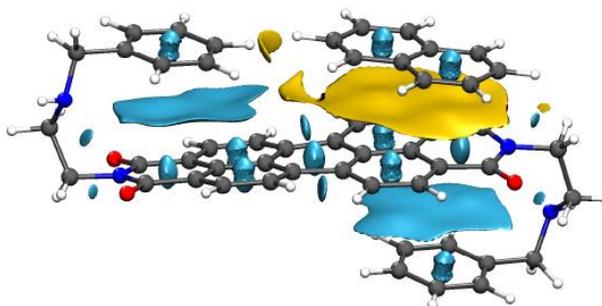
a



b

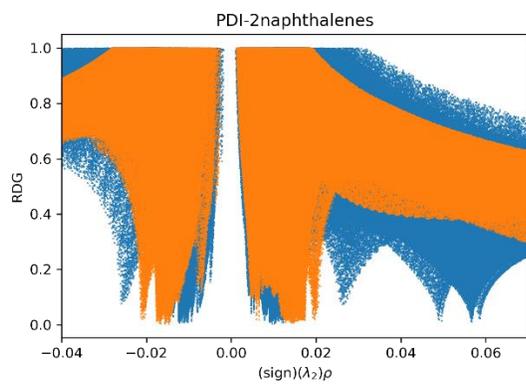


c



d

PDI- 2 naftalenos



7.7 Imágenes FESEM de los HAP

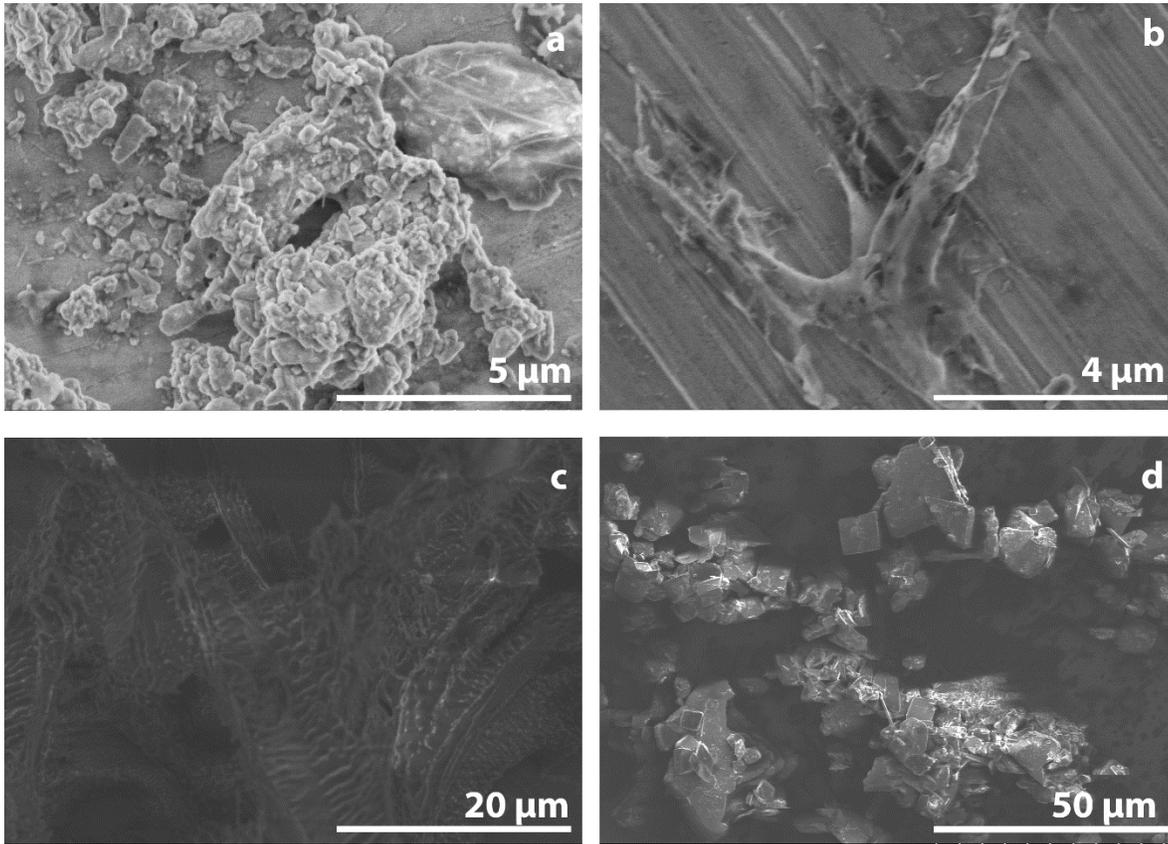


Figura 81. Imágenes FESEM de los huéspedes HAP. a. naftaleno, b. fenantreno, c. pireno, d. perileno.

7.8 Cálculo de LOD y LOQ

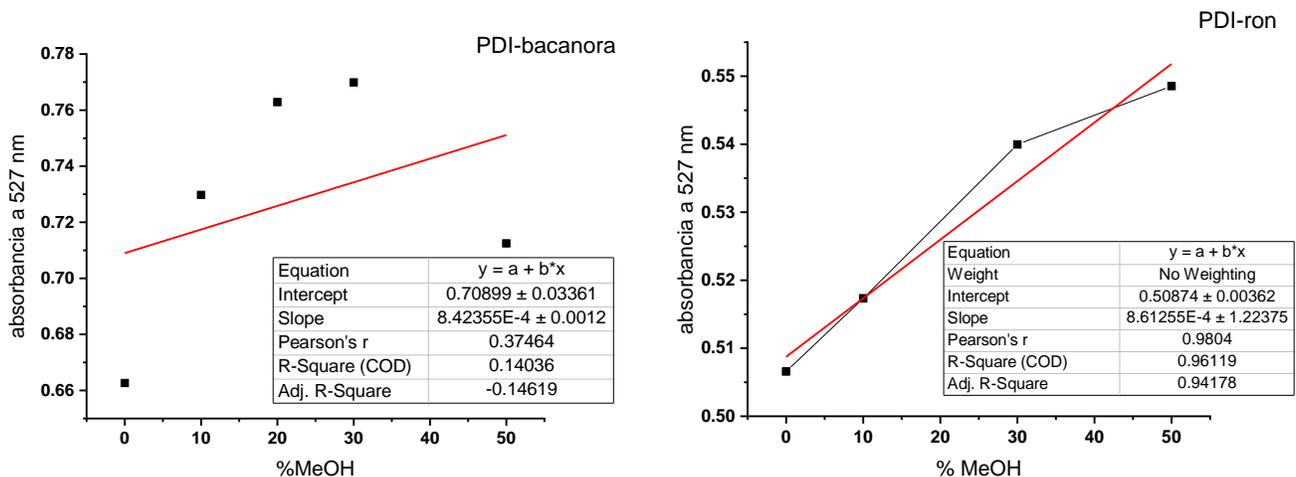
El límite de detección, LOD, es la concentración más baja de un analito en una muestra que puede detectarse, pero no es necesariamente cuantificable. El límite de cuantificación, LOQ, es la concentración mínima de un analito en una muestra que se puede determinar y cuantificar con exactitud y precisión aceptables bajo las condiciones del experimento⁶⁸. Existen varias formas de calcular LOD y LOQ, una de las más comunes es por regresión lineal de un ajuste de datos dados bajo las condiciones del experimento^{68,69}.

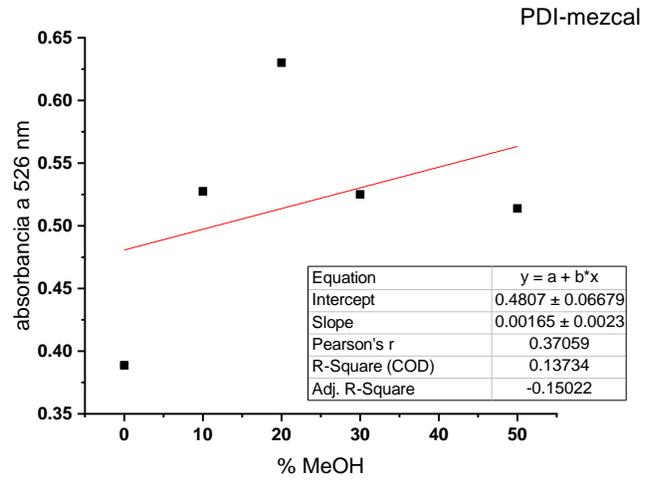
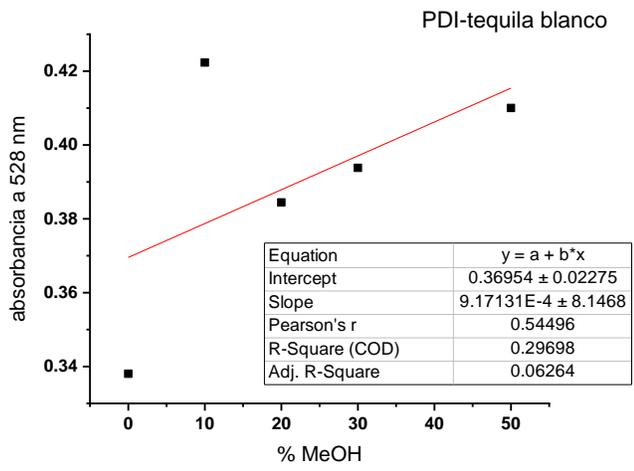
En este caso se graficó la absorbancia a la longitud de onda del cambio vs el porcentaje de metanol presente y se realizó un ajuste lineal con la ecuación de la recta $y = a + bx$ donde a es el valor en la intersección en cero, b es la pendiente de la recta, y es la respuesta observada y su linealidad esta relacionada con la concentración estándar x . Con la pendiente de la recta se puede expresar a LOD y LOQ como:

$$LOD = 3 S_a/b \quad \text{y} \quad LOQ = 10 S_a/b$$

Donde b es la pendiente de la recta y S_a es la desviación estándar del valor de la intersección en cero a la longitud de onda donde se observa el cambio, esta se calcula con la ecuación $S_a = SE_a \times \sqrt{N}$, donde SE_a es el error estándar de a y N es el número de puntos en la recta.

Se muestran las ecuaciones de la recta para los cálculos de LOD y LOQ, para metanol en diferentes bebidas alcohólicas.





8. REFERENCIAS

1. Wu, X. *et al.* Seasonal variation, air-water exchange, and multivariate source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal area of Dalian, China. *Environ. Pollut.* **244**, 405–413 (2019).
2. Abdel-Shafy, H. I. & Mansour, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* vol. 25 107–123 (2016).
3. Balgobin, A. & Ramroop Singh, N. Source apportionment and seasonal cancer risk of polycyclic aromatic hydrocarbons of sediments in a multi-use coastal environment containing a Ramsar wetland, for a Caribbean island. *Sci. Total Environ.* **664**, 474–486 (2019).
4. Zhang, A. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay, China. *Mar. Pollut. Bull.* **113**, 592–599 (2016).
5. Wang, Z. *et al.* Concentrations and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface coastal sediments of the northern Gulf of Mexico. *Geochem. Trans.* **15**, 1–12 (2014).
6. Perrin, C. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Waters. *North Carolina Coop. Extension Serv.* 1–8 (2005).
7. Martinez, E., Gros, M., Lacorte, S. & Barceló, D. Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels. *J. Chromatogr. A* **1047**, 181–188 (2004).
8. Bryer, P. J., Elliott, J. N. & Willingham, E. J. The Effects of Coal Tar Based Pavement Sealer on Amphibian Development and Metamorphosis. *Ecotoxicology* **15**, 241–247 (2006).
9. Hussain, K. *et al.* *Monitoring and Risk Analysis of PAHs in the Environment.* (2018).
10. Peng, R. H. *et al.* Microbial biodegradation of polyaromatic hydrocarbons. *FEMS Microbiol. Rev.* **32**, 927–955 (2008).
11. WHO. Polynuclear aromatic hydrocarbons in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/59. **2**, (1998).
12. Vo-Dinh, T., Fetzer, J. & Campiglia, A. D. Monitoring and characterization of polyaromatic compounds in the environment. *Talanta* **47**, 943–969 (1998).
13. Ncube, S., Madikizela, L., Cukrowska, E. & Chimuka, L. Recent advances in the adsorbents for isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from environmental sample solutions. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **99**, 101–116 (2018).
14. Pazos, M., Rosales, E., Alcántara, T., Gómez, J. & Sanromán, M. A. Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review. *J. Hazard. Mater.* **177**, 1–11 (2010).
15. Jin, D., Jiang, X., Jing, X. & Ou, Z. Effects of concentration, head group, and structure of surfactants on the degradation of phenanthrene. *J. Hazard. Mater.* **144**, 215–221 (2007).

16. Leyton, P. & Domingo, C. Selective Molecular Recognition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) on Calix [4] arene-Functionalized Ag Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. 17484–17490 (2004).
17. Chaudhuri, T. *et al.* Molecular recognition of anthracene and indeno-pyridine by (dibenzoylmethanato)boron difluoride in ethanol. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **248**, 55–62 (2012).
18. Sathish, V., Murali, M., Velayudham, M. & Thanasekaran, P. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Host-guest interaction studies of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in alkoxy bridged binuclear rhenium (I) complexes. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **222**, 117160 (2019).
19. Duan, H. *et al.* Host–Guest Recognition and Fluorescence of a Tetraphenylethene-Based Octacationic Cage. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **59**, 10101–10110 (2020).
20. Barnes, J. C. *et al.* ExBox: A polycyclic aromatic hydrocarbon scavenger. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 183–192 (2013).
21. Dale, E. J. *et al.* Edward J. Dale, Nicolaas A. Vermeulen, Andy A Thomas, Jonathan C. Barnes, Michal Juricek, Anthea K Blackburn, Nathan L. Strutt, Amy A. Sarjeant, Charlotte L. Stern, Scott E. Denmark, and J. Fraser Stoddart. (2014).
22. Huang, G. *et al.* Selective recognition of aromatic hydrocarbons by endo-functionalized molecular tubes via C / N-H ÁÁÁ p interactions. *Chinese Chem. Lett.* **29**, 91–94 (2018).
23. Hariharan, P. S., Pitchaimani, J., Madhu, V. & Philip, S. A halochromic stimuli-responsive reversible fluorescence switching 3 , 4 , 9 , 10-perylene tetracarboxylic acid dye for fabricating rewritable platform. *Opt. Mater. (Amst).* **64**, 53–57 (2017).
24. Singh, P., Hirsch, A. & Kumar, S. Perylene diimide-based chemosensors emerging in recent years: From design to sensing. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **138**, 116237 (2021).
25. Würthner, F. *et al.* Perylene Bisimide Dye Assemblies as Archetype Functional Supramolecular Materials. *Chem. Rev.* **116**, 962–1052 (2016).
26. Görl, D. *et al.* Molecular assemblies of perylene bisimide dyes in water. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 6328–6348 (2012).
27. Yan, L., Yang, L., Lan, J. & You, J. A new perylene diimide-based colorimetric and fluorescent sensor for selective detection of Cu²⁺ cation. *Sci. China, Ser. B Chem.* **52**, 518–522 (2009).
28. Bodapati, J. B. & Icil, H. A new tunable light-emitting and π -stacked hexa-ethyleneglycol naphthalene-bisimide oligomer: Synthesis, photophysics and electrochemical properties. *Photochem. Photobiol. Sci.* **10**, 1283–1293 (2011).
29. Sato, K., Mizuguchi, J., Sakai, Y. & Aramaki, S. Crystal structure of parallel-stacked peryleneimides and their application to organic field-effect transistor devices. *J. Appl. Phys.* **103**, (2008).
30. Bodapati, J. B. & Icil, H. Highly soluble perylene diimide and oligomeric diimide dyes combining

- perylene and hexa(ethylene glycol) units: Synthesis, characterization, optical and electrochemical properties. *Dye. Pigment.* **79**, 224–235 (2008).
31. Yang, Y., Yin, C., Huo, F., Chao, J. & Zhang, Y. Highly selective relay recognition of hydrogen sulfide and Hg(II) by a commercially available fluorescent chemosensor and its application in bioimaging. *Sensors Actuators, B Chem.* **204**, 402–406 (2014).
 32. Venkateswarulu, M. *et al.* A long-range emissive mega-Stokes inorganic-organic hybrid material with peripheral carboxyl functionality for As(v) recognition and its application in bioimaging. *Dalt. Trans.* **46**, 13118–13125 (2017).
 33. Jiao, Y., Liu, K., Wang, G., Wang, Y. & Zhang, X. Supramolecular free radicals: Near-infrared organic materials with enhanced photothermal conversion. *Chem. Sci.* **6**, 3975–3980 (2015).
 34. Balakrishnan, K. *et al.* Effect of side-chain substituents on self-assembly of perylene diimide molecules: Morphology control. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7390–7398 (2006).
 35. Che, Y., Yang, X., Balakrishnan, K., Zuo, J. & Zang, L. Highly polarized and self-waveguided emission from single-crystalline organic nanobelts. *Chem. Mater.* **21**, 2930–2934 (2009).
 36. Wang, C. *et al.* Donor–acceptor single cocrystal of coronene and perylene diimide: molecular self-assembly and charge-transfer photoluminescence. *RSC Adv.* **7**, 2382–2387 (2017).
 37. Chen, X. X. *et al.* Multicomponent covalent dye assembly for tight binding and sensitive sensing of l-DOPA. *Chem. Commun.* **51**, 13630–13633 (2015).
 38. Yang, Y. *et al.* Supramolecular Radical Anions Triggered by Bacteria In Situ for Selective Photothermal Therapy. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 16239–16242 (2017).
 39. Roy, B. *et al.* Adaptive Self-Assembly Behavior Restrained by Supramolecular Crystallization and Molecular Recognition. *Chem. - A Eur. J.* **23**, 1937–1941 (2017).
 40. Maiti, D. K., Roy, S., Datta, A. & Banerjee, A. Aqueous fluoride ion sensing by a new perylenediimide derivative: Interaction between the hydrated fluoride and the aromatic molecule. *Chem. Phys. Lett.* **588**, 76–81 (2013).
 41. Barendt, T. A. *et al.* The Green Box: An Electronically Versatile Perylene Diimide Macrocyclic Host for Fullerenes. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 349–364 (2020).
 42. International Commission in Illumination. Colorimetry - Part 2: CIE standard illuminants. DIS 11664-2:2022 (2020) doi:10.25039/DS1664-2.2022.
 43. Allen, M. W. & Scientific, T. F. Measurement of Fluorescence Quantum Yields. 3–6.
 44. Limited, H. U. K. A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yields.
 45. Würth, C., Grabolle, M., Pauli, J., Spieles, M. & Resch-genger, U. Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples. **8**, 1535–1550 (2013).
 46. Robson, H., Bracher, C. Cyclic Voltammetry Applications and Uses. <https://www.ossila.com/pages/cyclic-voltammetry-applications>.

47. Graham, D. J. Standard operating procedures for cyclic voltammetry. <https://sop4cv.com/> (2018).
48. SHAFIEE, A., SALLEH, M. M., YAHAYA, M. Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-Phenyl C61-butyric Acid 3-ethylthiophene Ester and Poly (3-octyl-thiophene-2, 5-diyl) through Voltametry Characterization. *Sains Malaysiana* **40**, 173–176 (2011).
49. Chen, Z., Lohr, A., Saha-Möller, C. R. & Würthner, F. Self-assembled π -stacks of functional dyes in solution: structural and thermodynamic features. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 564–584 (2009).
50. Lara, K. O., Godoy-Alcántar, C., Rivera, I. L., Eliseev, A. V. & Yatsimirsky, A. K. Complexation of dicarboxylates and phosphates by a semisynthetic alkaloid-based cyclophane in water. *J. Phys. Org. Chem.* **14**, 453–462 (2001).
51. Fuller, C. A. & Finlayson, C. E. Solvatochromism in perylene diimides; experiment and theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 31781–31787 (2017).
52. Chen, S., Slattum, P., Wang, C. & Zang, L. Self-Assembly of Perylene Imide Molecules into 1D Nanostructures: Methods, Morphologies, and Applications. *Chem. Rev.* **115**, 11967–11998 (2015).
53. Würthner, F. Bay-substituted perylene bisimides: Twisted fluorophores for supramolecular chemistry. *Pure Appl. Chem.* **78**, 2341–2349 (2006).
54. Schill, J. *et al.* Synthesis and Self-Assembly of Bay-Substituted Perylene Diimide Gemini-Type Surfactants as Off-On Fluorescent Probes for Lipid Bilayers. *Chem. - A Eur. J.* **24**, 7734–7741 (2018).
55. Phys, J. C. & Garcia, J. SAPT codes for calculations of intermolecular interaction energies SAPT codes for calculations of intermolecular interaction energies. **184109**, 0–23 (2020).
56. R. A. Boto, F. Peccati, R. Laplaza, C. Quan, A. Carbone, J.-P. Piquemal, Y. Maday, J. C.-G. No Title. *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 4150–4158 (2020).
57. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Had, D. J. F. Gaussian09. (2010).
58. D. G. A. Smith, L. A. Burns, A. C. Simmonett, R. M. Parrish, M. C. Schieber, R. Galvelis, P. Kraus, H. Kruse, R. D. Remigio, A. Alenaizan, A. M. James, S. Lehtola, J. P. Misiewicz, M. Scheurer, R. A. Shaw, J. B. Schriber, Y. Xie, Z. L. Glick, D. A. Sirian, T. D. C. and C. D. S. PSI4. *J. Chem. Phys.* **152**, 184108 (2020).
59. Pendás, A. M., Luaña, V., Pueyo, L., Francisco, E. & Mori-Sánchez, P. Hirshfeld surfaces as approximations to interatomic surfaces. *J. Chem. Phys.* **117**, 1017–1023 (2002).
60. León-Zárate, R. & Valdés-Martínez, J. Controlling π - π Interactions through Coordination Bond Formation: Assembly of 1-D Chains of acac-Based Coordination Compounds. *Cryst. Growth Des.* **21**, 3756–3769 (2021).
61. Johnson, E. R. *et al.* Revealing Noncovalent Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6498–6506 (2010).
62. Contreras-García, J. *et al.* NCIPLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 625–632 (2011).

63. Villatoro-Velázquez, J. A. *et al.* Encuesta Nacional de Consumo de Drogas, Alcohol y Tabaco. *Secr. Salud* **1**, 190 (2017).
64. REHM, J., KANTERES, F. & LACHENMEIER, D. W. Unrecorded consumption, quality of alcohol and health consequences. *Drug Alcohol Rev.* **29**, 426–436 (2010).
65. Lachenmeier, D. W., Rehm, J. & Gmel, G. Surrogate Alcohol: What Do We Know and Where Do We Go? *Alcohol. Clin. Exp. Res.* **31**, 1613–1624 (2007).
66. Lachenmeier, D. W. Advances in the detection of the adulteration of alcoholic beverages including unrecorded alcohol. in *Advances in Food Authenticity Testing* 565–584 (Elsevier, 2016). doi:10.1016/B978-0-08-100220-9.00021-7.
67. Latha, M. *et al.* N-doped oxidized carbon dots for methanol sensing in alcoholic beverages. *RSC Adv.* **10**, 22522–22532 (2020).
68. Shrivastava, A. & Gupta, V. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles Young Sci.* **2**, 21 (2011).
69. Sánchez-Portillo, P. *et al.* Colorimetric metal ion (II) Sensors Based on imine boronic esters functionalized with pyridine. *Dye. Pigment.* **186**, (2021).

Double Hook Perylene Diimide as a New Receptor for PAHs: An Experimental and Theoretical Study

Nadia Alejandra Rodríguez-Uribe,^[a] Rodrigo Contreras-Martínez,^[a] Everardo Jaime-Adán,^[a] María Luisa García-Betancourt,^[a] Margarita I. Bernal-Uruchurtu,^{*[a]} and Carolina Godoy-Alcántar^{*[a]}

In a one-step reaction, we prepared a dibenzylamine perylene diimide derivative (PDI). Its double hook structure allows for self-association with a constant of $K_d \sim 10^8 \text{ M}^{-1}$ determined by fluorescence. We confirmed its ability to bind PAHs using UV/Vis, fluorescence, and ^1H NMR titrations in CHCl_3 . The complex formation signature in UV/vis is a new band at 567 nm. The calculated binding constants ($K_b \sim 10^4 \text{ M}^{-1}$) follow the trend pyrene > perylene > phenanthrene > naphthalene > anthracene.

Theoretical modeling of these systems using DFT $\omega\text{B97X-D/6-311G(d,p)}$ proved helpful in rationalizing the complex formation and the observed association trend. The distinctive signal in UV/vis is due to a charge transfer in the complex from orbitals in the guest to the host. SAPT(DFT) confirmed that the driving forces in the complex formation are exchange and dispersion (π - π interactions). Still, the recognition ability depends on the electrostatic component of the interaction, a minor fraction.

Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are compounds of carbon and hydrogen organized in different numbers of fused aromatic rings. PAHs are uncharged, nonpolar, with delocalized electrons in their aromatic rings, which confer characteristic properties. PAHs are ubiquitous environmental pollutants generated primarily during the incomplete combustion of organic materials. However, emissions from anthropogenic activities are also significant, as well as those from natural sources such as petroleum or coal deposits and volcanic activities. Many PAHs have toxic, mutagenic, and carcinogenic properties.^[1] Abdel-Shafy and Mansour, in their review, discuss the PAHs' impact of these compounds on the environment and the risks to human health.^[1]

The separation, identification, and monitoring of PAHs have been carried out principally by chromatographic methods.^[2,3] In addition, new methodologies have been developed in the solid phase^[4] as porous surfaces^[5] and imprinted polymers,^[6] among others. It is possible to find alternatives to remove PAHs from the environment safely. Methods using adsorbents,^[7] bioremediation,^[11] and electro-remediation^[8] are already available.

Furthermore, some ligands able to recognize PAHs in solution have appeared in recent years. Some of these rely on

the donor-acceptor concept using derivatives of boron or pyridine, for which calculated the binding constants.^[9] Another approximation considers a binuclear complex of rhenium (I) with substituents like pincers, able to recognize PAHs in solution through charge transfer and CH- π interactions.^[10] In 2004, Sánchez-Cortés group used the calix[4]arenes with different substituents in the lower rim for the selective recognition of PAHs, detecting the complexes with Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) spectroscopy.^[11] Their study showed that pyrene exhibits the highest specificity due to π - π stacking interaction.

The design of hosts with cage structure is also an attractive alternative because it is possible to modify the cage size and the nature of the substituents. Examples of such designs are cases like the octa-cationic cage host that encapsulates PAH as large as coronene.^[12] Also, the hosts Ex box^[13] and Ex cage^[14] exhibit significant and selective binding to PAHs among these hosts.

Perylene tetracarboxylic diimide (PDI) is a rigid planar molecule with two imide positions. PDI and its derivatives constitute a class of high-grade dyes and stable n -type (electron acceptor) semiconductor materials with excellent electron affinity and strong optical stability. These characteristics allow them to form supramolecular aggregates via π - π stacking,^[15] which can have interesting optical features useful in designing optical sensors.^[16, 17] In 2020 Zang and collaborators published a review^[18] of PDI-based fluorescent and colorimetric sensors. Some of these have detected nitroaromatic compounds, nevertheless, their use for PAHs has not been explored yet. However, it has been reported that a donor-acceptor fluorescent cocrystal formed by a PDI and coronene^[19] in which π - π interactions stabilized the coronene.

In this work, we present the synthesis of a new receptor based on perylene diimide. The characterization includes spectroscopic, photophysical, and physical analysis in solution and solid phase. Using UV/Vis, fluorescence, and ^1H NMR

[a] N. A. Rodríguez-Uribe, R. Contreras-Martínez, Dr. E. Jaime-Adán, Dr. M. L. García-Betancourt, Prof. M. I. Bernal-Uruchurtu, Prof. C. Godoy-Alcántar

Centro de Investigaciones Químicas, IICBA
Universidad Autónoma del Estado de Morelos
Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, 62209 (México)
E-mail: mabel@uaem.mx
cga@uaem.mx

Homepage: <http://www.ciquaem.mx/bernal-uruchurtu-margarita-isabel>
<http://www.ciquaem.mx/godoy-alcantar-carolina>

 Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/cphc.202300071>

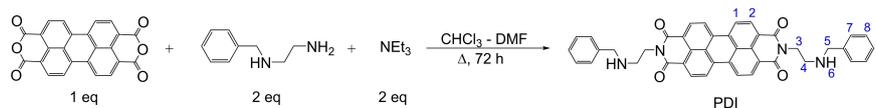
titrations, we studied the ability of this new receptor to bind PAHs like naphthalene, anthracene, phenanthrene, pyrene, and perylene, and calculated their binding constants. The quantum mechanical DFT studies of PDI and its PAHs complexes confirmed their interaction and the effect of the complexation in the electronic structure. Computation of their interaction energies using the rigorous symmetry-adapted perturbation theory (SAPT) allows us to provide a rationale for the measured binding constants. The Non-Covalent Interaction (NCI) Index mapped in isosurfaces shows interaction regions between PDI and PAH. FESEM images of PDI and its complexes let us see the morphological changes resulting from the complex PDI-PAH formation at a microscopic level.

Results and Discussion

Synthesis, Spectroscopic, Photophysical, and Physical Characterization of PDI

Scheme 1 shows the one-step condensation reaction leading to PDI formation. After 72 h, we recovered a purple solid soluble in CHCl_3 and THF, with 85% yield. Its absorption and emission spectra are shown in Figure 1. Figure 1a shows a maximum absorption of PDI at 527 nm in chloroform with $\epsilon = 50843 \pm 1049 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ corresponding to the $\pi-\pi^*$ transition (Figure S1 in Supporting Information, SI). Figure 1b presents the excitation ($\lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$) and emission ($\lambda_{\text{exc}} = 530 \text{ nm}$) spectra of PDI in CHCl_3 , with maxima at 495 nm and 585 nm, respectively. The quantum yield of PDI was determined as $\Phi = 0.37$, using rhodamine 6G as a reference^[20] (Figure S2 in Supporting Information). This value compares with those determined in CHCl_3 for monomeric and oligomer derivatives of perylene and hexa(ethylene glycol) with values of 0.49 and 0.47, respectively.^[21] The low fluorescence quantum yields are due to the re-absorption of emitting photons and the self-quenching due to the intra and intermolecular interactions.^[21]

The electrochemical characterization by cyclic voltammetry (CV) of PDI was done in acetonitrile solvent under N_2 (Figure 2). We observed the electrochemical reversibility of one electron, having the same values for the reduction and oxidation peaks. The PDI's CV recorded at various rates (Figure S3) showed no changes on the peaks. The band gap energy of PDI resulting from the HOMO and LUMO orbitals obtained from time-dependent DFT calculations using *PBE0/6-311G(d,p)* compared with the experimental electrochemical measurements appears in Table 1. The frontier orbitals are in the center of PDI, with no contributions from the substituents (Figure S20).



Scheme 1. Synthesis of PDI. The one-step condensation of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride with two equivalents of benzyl ethylenediamine and triethylamine in a mixture of chloroform and dimethylformamide gives after 72 h at 100–120 °C in constant stir, the product PDI.

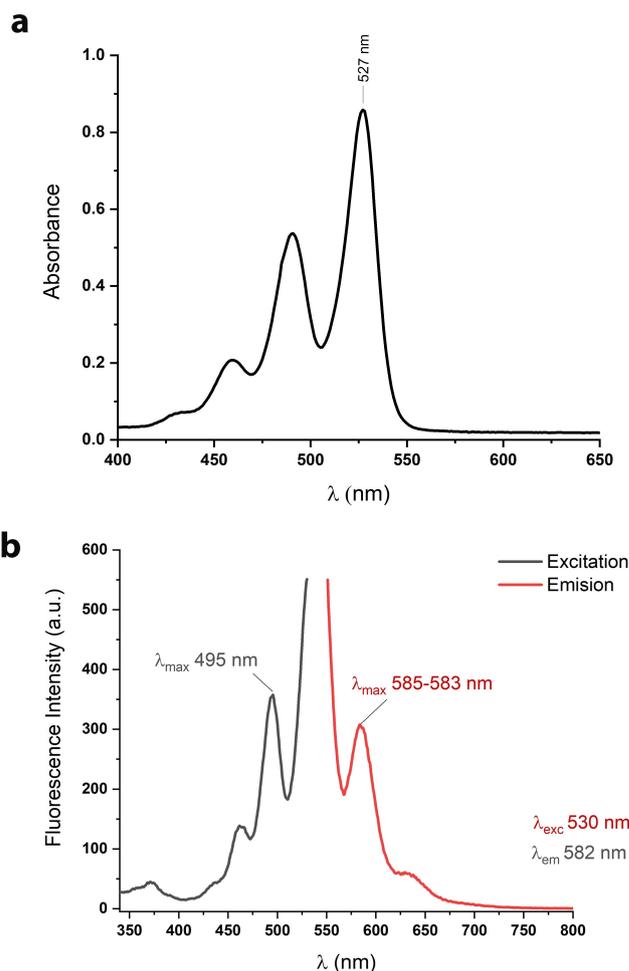


Figure 1. a. Absorption spectrum of PDI ($1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$) in CHCl_3 at 25 °C. b. Partial spectra of emission ($\lambda_{\text{exc}} = 530 \text{ nm}$) and excitation ($\lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$) of PDI ($2 \times 10^{-7} \text{ M}$) in CHCl_3 at 25 °C.

The agreement between theoretical and experimental results is good, with errors $< 1\%$. Furthermore, the band gap energies are close to the values reported for monomeric and oligomeric perylene diimide derivatives with hexa(ethylene glycol) in CH_2Cl_2 , 2.25 eV, and 2.24 eV, respectively,^[21] suggesting that the frontier orbitals are pretty similar to the ones of PDI.

In Figure 3, the absorbance spectra of PDI in solution with different solvents shows a significant solvatochromic effect. It is observed that low ϵ solvent, like THF, has the most considerable hypsochromic effect, and DMSO, high ϵ , exhibits a bathochromic one. These effects observed in the spectra do not correlate with the dielectric constant of the solvent. Fuller and

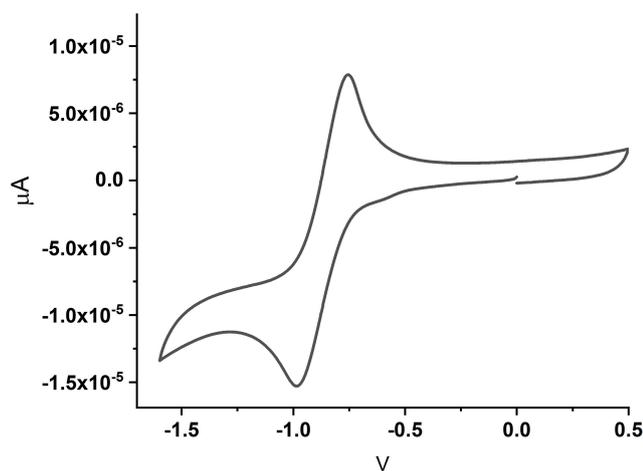


Figure 2. Cyclic voltammogram of PDI (1×10^{-3} M) in presence of tetrabutylammonium of tetraphenylborate (2×10^{-3} M) as an electrolyte and ferrocene as an internal reference in acetonitrile at 25°C under N_2 atmosphere. Recorded at a scan rate of 60 mV/s . The oxidation peak is $12.67\ \mu\text{A}$, and the reduction peak is $12.86\ \mu\text{A}$.

Finlayson^[23] observed similar behavior and suggested that such trend could result from different degrees and mechanisms of aggregation driven by polarity changes. Therefore, low quantum yield and a high quenching correlate well with H-type assembly via π - π stacking for PDI.^[15,23]

Solid-state PDI shows characteristic wide bands, with maxima at 514 and 550 nm in the solid-state diffuse reflectance experiment. These bands correspond to the solid phase absorbance. On the other hand, fluorescence spectra in the solid state ($\lambda_{\text{exc}} = 525\text{ nm}$) show a maximum at 715 nm (Figure S5, in Supporting Information). Solid state PDI exhibits a purple-red color, with coordinates (0.22, 0.47) in the standard CIE D65 (International Commission on Illumination).^[24] The ^{13}C CP-MAS spectra illustrate the different types of groups: the aromatic carbons at 130–120 ppm, the C=O, and aliphatic carbons at 160 and 52–37 ppm, respectively (Figure S34).

To gain further insight into PDI's geometry, we optimized its molecular structure using a density functional approximation (DFA) $\omega\text{B97X-D/6-311G(d,p)}$. Starting from different geometries, fully extended or with substituents facing each other, the results converged to a double hook-like structure, where both

substituents face the perylene fragment at a 3.2 and 3.5 Å distance, with π - π interactions stabilizing this conformation (Figure 4a). To confirm the intramolecular interaction as the trigger for the doubly bent structure, we used the non-covalent interaction (NCI) index. The NCI index is a function of the electron density ρ^0 , from which, in principle, all chemical properties can be obtained. This method uses the reduced gradient of the electronic density to confirm or discard the existence of a non-covalent interaction.^[25] The reduced density gradient (RDG) takes the form shown in equation (1):

$$s(r)(RDG) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)^{3/4}} \quad (1)$$

Where $\vec{\nabla}\rho(r)$ is the gradient of the electronic density, and $\rho(r)$ is the density. Intermolecular interactions are associated with low-density and low-gradient regions; however, density and gradient alone are insufficient to discern more specific interaction types. The Laplacian of the density, $\nabla^2\rho(r)$, is the property that discriminates between different interactions. In particular, the sign of λ_2 (such that $\nabla^2\rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ with $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$), the second eigenvalue of the electron density Hessian matrix, can distinguish attractive ($\lambda_2 < 0$) from repulsive ($\lambda_2 > 0$) interactions; when $\lambda_2 = 0$, interactions have a dispersive origin, as several studies have shown. Interactions are commonly visualized and identified using an s -vs- $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 2D plot; they appear as spikes in the low-gradient and low-density regions. The $\text{sign}(\lambda_2)$ helps classifying weak interactions by their relative strength. An attractive result is the 3D plot of $\text{sign}(\lambda_2)\rho$, which shows interaction regions in real space through isosurfaces. The color of the isosurface usually corresponds to the $\text{sign}(\lambda_2)\rho$; blue indicates strong attractive interactions, red indicates strong repulsive interactions, and green indicates interactions with a dispersive origin.^[25,26] In Figure 4b, we show this method applied to the PDI-optimized structure, the green isosurfaces confirm the interaction between the substituents and the perylene fragment as the origin of the stability of this conformation.

An emission experiment with PDI at different concentrations, in chloroform and tetrahydrofuran, showed a quenching effect in both solvents as the concentration of PDI increased, suggesting a self-association behavior. However, only in

Table 1. Electrochemical data of PDI from CV experiment in acetonitrile^[a] and theoretical values.

$E_g^{[b]}$ optic [eV]	Oxidation peak [A]	Reduction peak [A]	$E_{\text{onset ox}}$ [V]	$E_{\text{HOMO}}^{[c]}$ experimental [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{[d]}$ experimental [eV]	$\Delta E^{[e]}$ experimental [eV]	$E_{\text{HOMO}}^{[f]}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{[f]}$ [eV]	Gap ^[e] [eV]
2.23	12.86	12.67	-0.99	-4.22	-2.00	2.22	-6.52	-4.28	2.24

[a] Scan rate was measured at 60 mV/s ; the internal reference was ferrocene, $E_{1/2}^{\text{ferrocene}} = 0.416\text{ V}$;

[b] Optic band gap, calculated from $E_g = 1240 / \lambda_{\text{edge}}$ with $\lambda_{\text{edge}} = 555\text{ nm}$ from the absorbance spectra^[21,22];

[c] $E_{\text{HOMO}}(\text{exp}) = \left[\left(E_{\text{onset oxidation}} - E_{1/2}^{\text{ferrocene}} \right) + 4.8 \right]$;

[d] $E_{\text{LUMO}}(\text{exp}) = E_{\text{HOMO}}(\text{exp}) + E_g$;

[e] $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$;

[f] Theoretical values calculated from the Affinity Energy (AE) and Ionization Energy (IE) of PDI using $\text{TD-DFT PBE0/6-311G(d,p)}$. $\text{AE} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ and $\text{IE} = E_{\text{HOMO}}$.

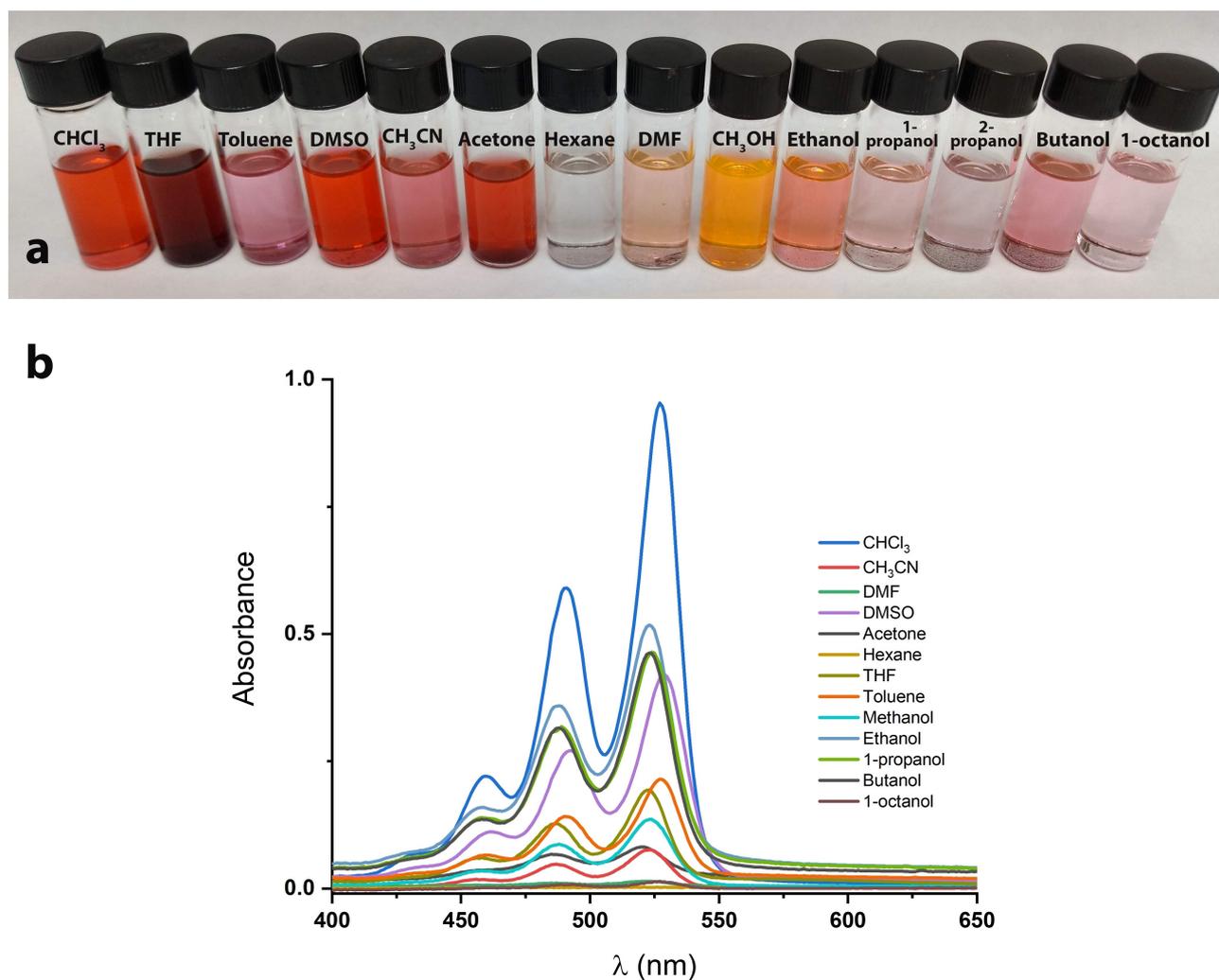


Figure 3. a. Color dependence of PDI (1.5×10^{-4} M) in different solvents, from left to right: CHCl₃, THF, toluene, DMSO, CH₃CN, acetone, hexane, DMF, CH₃OH, EtOH, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, and 1-octanol, b. Absorption spectra for some solvents. PDI is soluble in CHCl₃ and THF, slightly soluble in the other solvents shown, and not soluble in hexane.

tetrahydrofuran using measurements at the emission maxima, 588 nm, and the dimerization model^[27a] of Equation (2):

$$I = \frac{\frac{1}{2}[PDI] I_D + (2I_M - I_D) (\sqrt{1 - 8K_d[PDI]} - 1)}{8K_d} \quad (2)$$

where $[PDI]$ is the total concentration of PDI, I_D and I_M are fluorescence intensity given for dimer and monomer, and K_d is the dimerization constant (M^{-1}), we obtained a dimerization constant of $K_d = 1.2 \times 10^{8 \pm 5} \times 10^6 M^{-1}$ (Figure 5a, spectra in Figure S4). This K_d agrees with values reported^[28] in methylocyclohexane ($10^7 M^{-1}$) for perylene diimides derivatives with larger groups on the imide position than PDI.

To explore the possible arrangements of PDI molecules as a dimer, we optimized it using $\omega B97X-D/6-31G$. Starting from different possible structures, we found that the most stable conformation is the parallel symmetrical assembly of PDI. The optimal structure, shown in Figure 5b, has intramolecular

distances of 3.35 to 3.37 Å and intermolecular distances of 3.35 Å. The layout of the dimer suggests the possibility of growing nanostructures by adding molecules repeating the same pattern. Despite numerous essays, it was impossible to obtain a good-quality monocrystal to confirm the length of the PDI ensembles.

We recorded the field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of PDI to further characterize the solid. These gave us detailed morphological information about its crystallization course. In the first stage, the nucleation, we observed spheres in the range 290–430 nm. Considering the size of a single molecule, these would correspond to hundreds of molecules (Figure 6a). In the following steps, these spheres coalesce in sheets or layers in the condensation phase (Figure 6b–c), which finally stacks into a crystal-like object (Figure 6d).

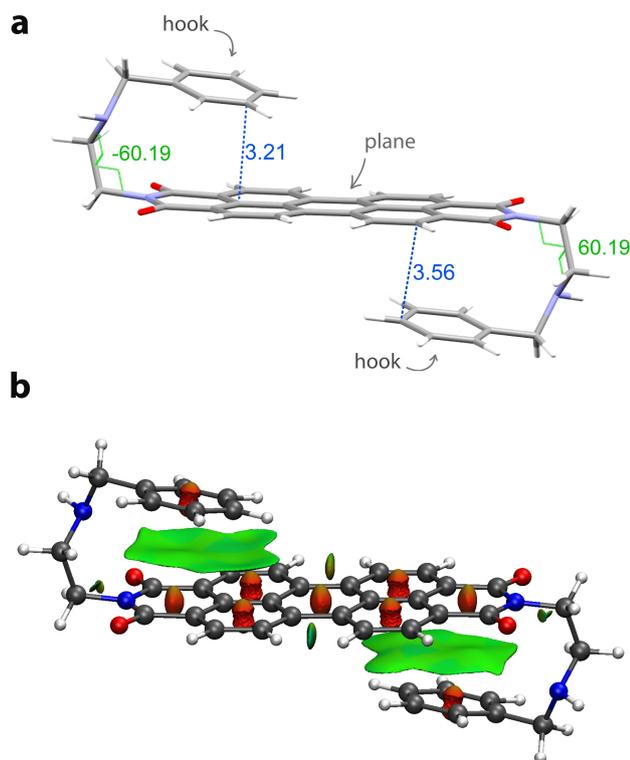


Figure 4. a. PDI optimized structure with ω B97X-D/6-311G(d,p) with SCF solvent model chloroform. The PDI plane, shows a torsion angle of 0.03° . b. 3D NCI isosurfaces plot for the optimized structure of PDI.

Molecular Recognition Studies

We explored the interaction between PDI and five PAHs: naphthalene, phenanthrene, anthracene, pyrene, and perylene, with titration experiments in chloroform tracked by UV/Vis, fluorescence, and ^1H NMR.

A typical titration of the PDI-perylene interaction by UV/Vis spectroscopy is shown in Figure 7a. As the concentration of the guest increases in solution, the absorbance intensity decreases at the maxima 491 and 527 nm. In addition, two isosbestic points at 480 and 535 nm pointed out the equilibrium between free species and a single complex formed. This behavior was also observed for the other PAHs. In all host-guest pairs, a new band centered at 567 nm increases proportionally to the PAH concentration; we will address the nature of this band below. From the five guests, only the titration with perylene exhibits a color change, from a pale-rose solution to a yellow one, that is also fluorescent under UV light (365 nm) (Figure 7c).

The data in the absorbance at 567 nm plot corrected by guest's absorption, and dilution vs. guest concentration (Figure 7b) was fitted to the model in equation (3) [27b, 29]"; a model that considers a 1:1 PDI-PAH complex stoichiometry for all PAHs except naphthalene. For this latter, a model with 1:2 stoichiometry resulted in a better fit. Job's experiments confirmed the PDI-PAH ratios (Figure S6, S7). Table 2 summarizes the binding constants calculated with all PAHs. The fitting

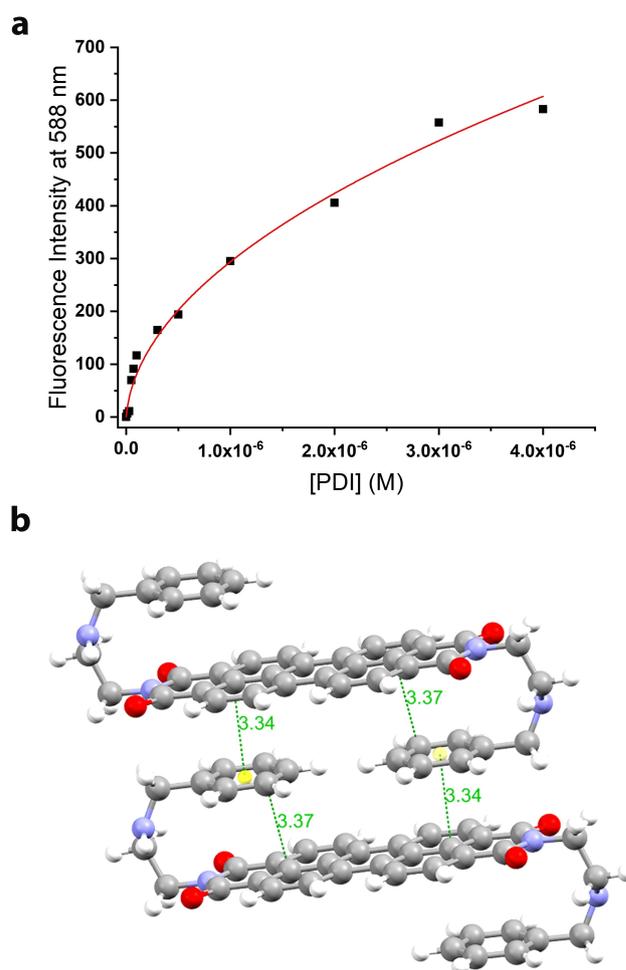


Figure 5. a. Concentration dependence of fluorescence intensity at 588 nm of PDI in THF. The solid line is the fitting curve by equation (2). b. Model of PDI dimer optimized with DFT ω B97X-D/6-31G, showing the intra e intermolecular distances.

profiles for the rest of the guests studied (Figure S7–S10) can be found in Supporting Information.

$$A_{\text{obs}} = A_0 + 0.5 \left(\frac{\Delta A}{[\text{PDI}]} \right) \left([\text{PDI}] + [\text{G}] + \frac{1}{K_a} - \sqrt{\left([\text{PDI}] + [\text{G}] + \frac{1}{K_a} \right)^2 - 4[\text{PDI}][\text{G}]} \right) \quad (3)$$

Where $\Delta A = A_f - A_0$, A_0 , and A_f are the initial and final absorbance, $[\text{PDI}]$ and $[\text{G}]$ are the concentrations of PDI (1.5×10^{-5} M) and of the guest added, and K_a is the association constant.

Figure 8a shows the fluorescence changes during the titration of PDI with perylene at $\lambda_{\text{exc}} = 530$ nm. Adding the guest solution produces a hypsochromic effect and a fluorescence quench at the 585 nm maximum. The data of fluorescence intensity at 585 nm vs. guest concentration (Figure 8b) was fitted with equation (4) [27c] which corresponds to a model that considers a 1:1 PDI-PAH stoichiometry. The resulting binding

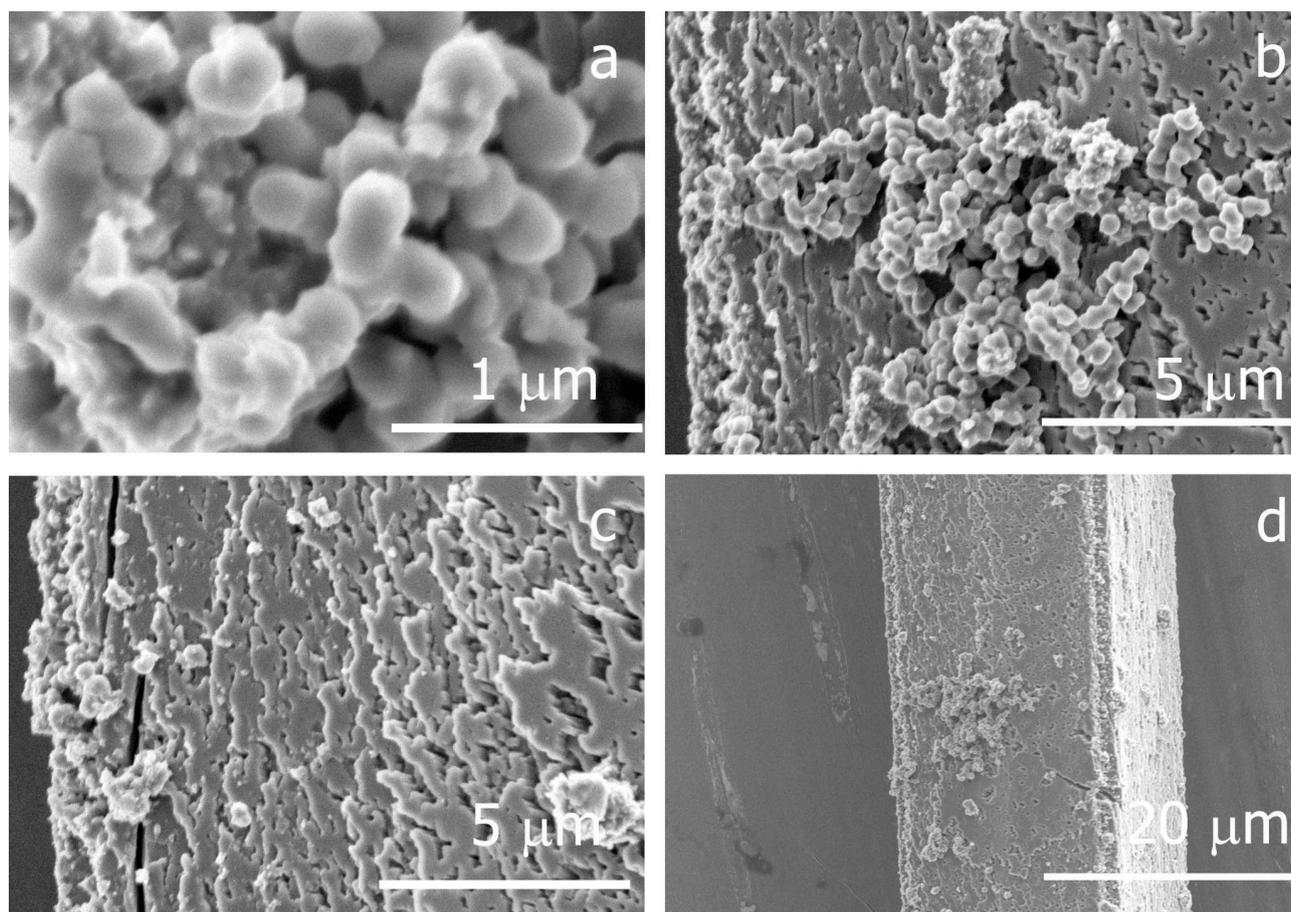


Figure 6. FESEM images of a needle crystal of PDI. **a.** Spheres with an average diameter of 290–430 nm. **b.** In this image, the single count of spheres goes up to 93. **c.** Another view of the same crystal shows layers. **d.** Side of the crystal of PDI where **a**, **b** and **c** are amplifications.

Table 2. Binding constants (K_a , M^{-1}) calculated in this work for PDI-PAH (1:1) complexes in $CHCl_3$ and their comparison with other hosts. ^[a]					
This work	Naphtalene	Anthracene	Phenanthrene	Pyrene	Perylene
UV/vis (567 nm)	$3.6 \times 10^4 \pm 6 \times 10^3$ K_2 1.8×10^5 ^[b]	$3.04 \times 10^4 \pm 4 \times 10^3$	$3.8 \times 10^4 \pm 3 \times 10^3$	$5.11 \times 10^4 \pm 2 \times 10^3$	$4.02 \times 10^4 \pm 3 \times 10^3$
Fluorescence (585 nm)	$1.9 \times 10^7 \pm 3 \times 10^6$	$2.93 \times 10^7 \pm 7 \times 10^6$	$3.4 \times 10^6 \pm 8 \times 10^5$	$2.98 \times 10^7 \pm 4 \times 10^6$	$4.7 \times 10^7 \pm 9.6 \times 10^6$
Reference (solvent)					
[9] (EtOH)	2.9×10^4 ^[c]	8.8×10^4 ^[c]	6.6×10^4 ^[c]	–	–
[13] ($CHCl_3$, CH_3CN)	–	8.8×10^2 ^[d]	1.38×10^3 ^[e]	7.16×10^3 ^[e] 1.01×10^4 ^[d]	8.81×10^4 ^[d]
[12] (CH_3CN)	2.1×10^2 ^[d]	1.39×10^4 ^[e]	–	1.99×10^4 ^[e]	–
[14] (CH_3CN)	2.82×10^3 ^[e]	–	6.22×10^4 ^[e]	6.77×10^5 ^[e]	5.54×10^6 ^[e]
[30] ($CHCl_3$)	8.0 ^[d]	1.23×10^2 ^[d]	42.6 ^[d]	–	–
[10] (CH_2Cl_2)	1.4×10^4 ^[f]	2.1×10^4 ^[f]	1.8×10^4 ^[f]	1.3×10^4 ^[f]	–

[a] See chemical structures in Table S1; [b] K_2 (M^{-2}) calculated for PDI:2 naphthalene complex. Both K 's calculated at 527 nm; [c] K calculated using UV/vis spectroscopy; [d] K calculated by RMN; [e] K calculated with ITC (Isothermal titration calorimetry); [f] K calculated by fluorescence.

constants are presented in Table 2. The Supporting Information includes equivalent plots (Figure S11–S14) for the rest of the studied guests.

$$\Delta I = \Delta i \left(\frac{[PDI] + [G] + \frac{1}{K_a}}{2} \right) - \sqrt{\left(\frac{[PDI] + [G] + \frac{1}{K_a}}{2} \right)^2 - [PDI][G]} \quad (4)$$

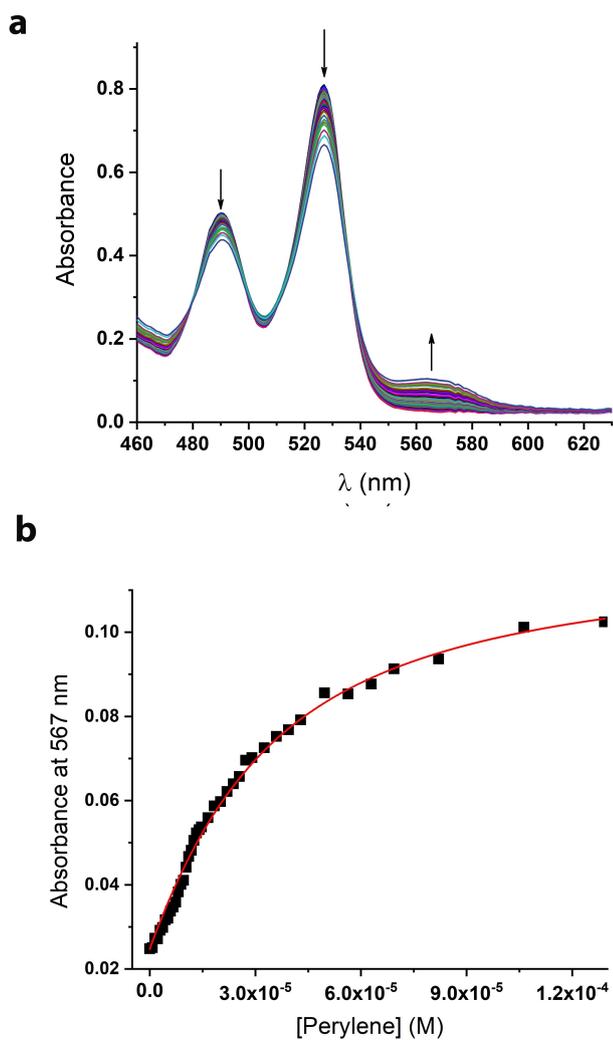


Figure 7. a. UV/Vis spectrophotometric titration spectra of PDI (1.5×10^{-5} M) with perylene in CHCl_3 at 25°C . Arrows indicate the direction of the change in absorbance b. Titration plot at 567 nm. Solid line is the theoretical profile calculated with equation (3). c. PDI solution before and after perylene addition, and under UV light ($\lambda = 365$ nm).

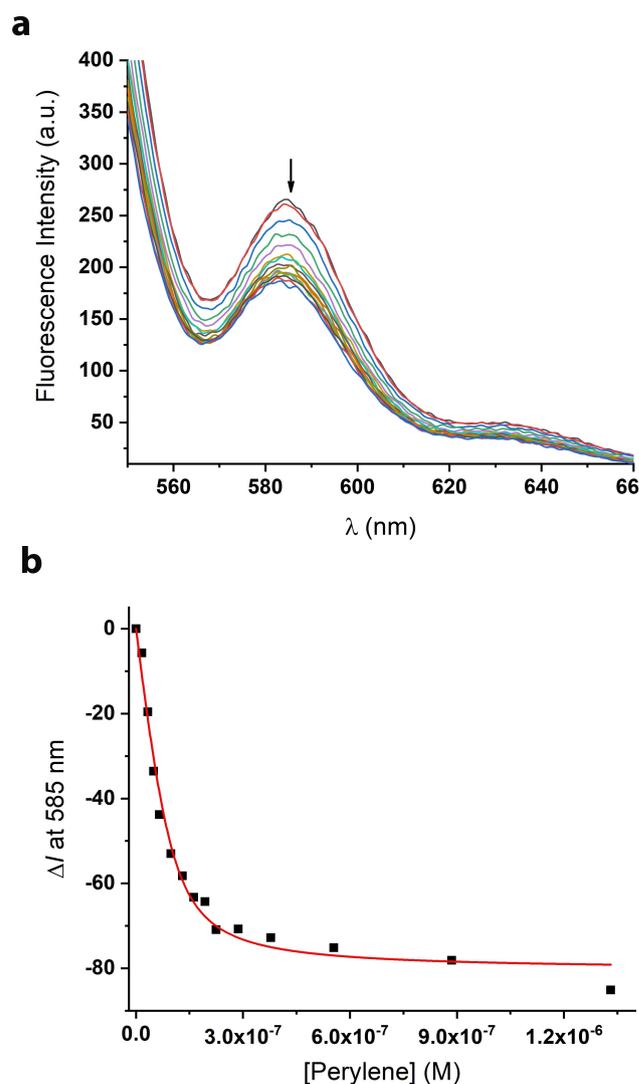


Figure 8. a. Fluorescence titration with $\lambda_{\text{exc}} = 530$ nm of PDI (2×10^{-7} M) with perylene in CHCl_3 at 25°C , arrow indicates the quench in fluorescence intensity b. Titration plot at 585 nm, solid line is the theoretical profile calculated with equation (4).

Where ΔI is the change in fluorescence intensity, $\Delta I = i_{\text{PDI-G}} - i_{\text{PDI}}$ is the difference of intrinsic molar fluorescence, $[\text{PDI}]$ and $[\text{G}]$ are the concentration of PDI (2×10^{-7} M) and the guest added, and K_a is the association constant.

The ^1H NMR titration of PDI with perylene is shown in Figure 9. Adding 0.25 to 3 equivalents of perylene to the PDI solution induces an up-field shift of protons 1 and 2, assigned to the PDI fragment due to a shielding effect on the guest through π - π interactions. Titration experiments of the other guests show the same effect. Nonetheless, perylene causes the largest $\Delta\delta_{\text{H1}}$: 0.328 ppm, and $\Delta\delta_{\text{H2}}$: 0.508 ppm; followed by pyrene: $\Delta\delta_{\text{H1}}$: 0.289 ppm and $\Delta\delta_{\text{H2}}$: 0.259 ppm, phenanthrene: $\Delta\delta_{\text{H1}}$: 0.095 ppm and $\Delta\delta_{\text{H2}}$: 0.155 ppm, naphthalene: $\Delta\delta_{\text{H1}}$: 0.025 ppm and $\Delta\delta_{\text{H2}}$: 0.054 ppm, and anthracene: $\Delta\delta_{\text{H1}}$: 0.026 ppm and $\Delta\delta_{\text{H2}}$: 0.050 ppm. As shown in Figure 9, aliphatic protons 3, 4, and 5 have no noticeable change.

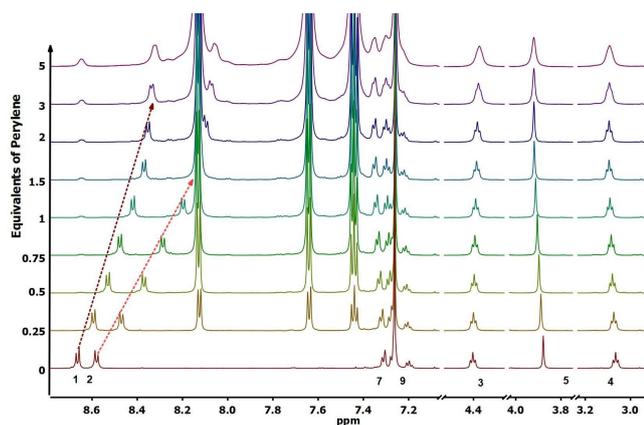


Figure 9. ^1H NMR titration of PDI (1×10^{-2} M) with different equivalents of perylene in CDCl_3 , 600 MHz at 25°C . Numbers under signals correspond to the PDI protons according to Scheme 1. Red arrows indicate the direction of the displacement change in protons 1 and 2.

Table 2 summarizes all the binding constants for PDI-PAH calculated in this work and their comparison with other hosts reported in the literature. The binding constants calculated by UV/Visible spectroscopy at $\lambda = 567$ nm are $\approx 10^4 \text{ M}^{-1}$, with an error below 10%, showing the trend: pyrene > perylene > phenanthrene > naphthalene > anthracene. On the other hand, in fluorescence at $\lambda = 585$ nm binding constants span from 10^6 to 10^7 M^{-1} ; ordered as: perylene > pyrene \cong anthracene > naphthalene > phenanthrene. Although ^1H NMR titration experiments did not allow to calculate the binding constants; the change in the chemical shifts, $\Delta\delta$, suggests the affinity of PDI for PAH. Thus, the tendency observed: perylene > pyrene > phenanthrene \cong naphthalene > anthracene coincides with the UV/Vis trend. It is important to emphasize that the trends obtained are crucially dependent on the methodology employed, the PDI concentration used, its high self-association constant, and therefore the different ratios of monomeric/dimeric forms present in the solution.

The UV/Vis determined binding constants of other hosts aimed to selectively bind PAHs (Table 2) are of the same magnitude, 10^4 M^{-1} , as the values found for PDI in this work. However, with fluorescence all PDI's binding constants are greater than those previously reported.

The images in Figure 10 show the FESEM analysis of PDI-PAH complexes in which a severe change in morphology from the original PDI and that of the guests is observed (Figure S19). It is possible to see a significant flattening of the original spheres, and the extent of the change correlates with the size of the PAH guest. For example, the particles agglomerate into rodlike nanostructures on the PDI-perylene complex. These changes might arise from the perturbation PAH guest provokes on the self-association of PDI.

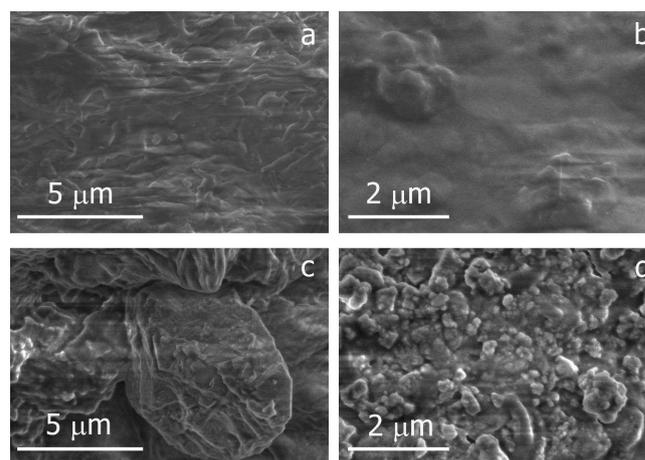


Figure 10. FESEM images of the PDI-PAH studied in this work: a. PDI-naphthalene, b. PDI-phenanthrene, c. PDI-pyrene and d. PDI-perylene. See details in text.

Molecular Modeling Studies

Initial efforts to optimize the structure of the PDI-PAH complexes with *B3LYP* functional^[31–33] were unsuccessful, indicating the need for dispersion-corrected DFA. For this reason, we optimized all the PDI-PAH complexes using $\omega\text{B97X-D}$ ^[34] with the *6-311G(d,p)* basis set. First, an unrelaxed scan of the PAH-PDI distance helped us to identify how close the molecules need to be to stabilize the complex, and then we performed a complete optimization starting from that point. The optimized structure in the model solvent (CHCl_3) is indistinguishable from that in vacuo. The optimal geometry of the perylene-PDI complex appears in Figure 11. The perylene molecule lays above PDI's plane, and the distance between the centroids of the guest and the host is 3.46 \AA ; this value falls in the range for stable π - π complexes.^[35] It is possible to observe that one PDI's hooks of PDI rotates to reduce the repulsion between the protons of both fragments. The other hook reduces its intramolecular distance to compensate for the effect caused by the guest molecule. Structures for the rest of the PDI-PAH complexes (Figures S21–S24) are quite similar, i.e., the guest is placed over the plane of PDI with distances ranging from 3.2 to 3.7 \AA , larger than in the PDI-perylene complex. Upon complexation, a significant loss of planarity occurs in the host. The most significant distortion happens with perylene, where a 19.5° angle forms. PDI's plane distortion in the other complexes is smaller than in PDI-perylene, ranging from 5.3 to 10.3° . The PDI distortion results from the 1:1 stoichiometry; in the 1:2 PDI-naphthalene (Figure S24d), where the guest molecules occupy both faces of the PDI plane, only a tiny distortion occurs, 5.5° . Since the guest-host distance of naphthalene is similar in the 1:1 and the 1:2 complex, 3.3 – 3.5 \AA , but the distortion angle reduces from 10.3° to 5.5° , the loss of the planarity can be attributed to the distinct electronic density on both sides of PDI's plane.

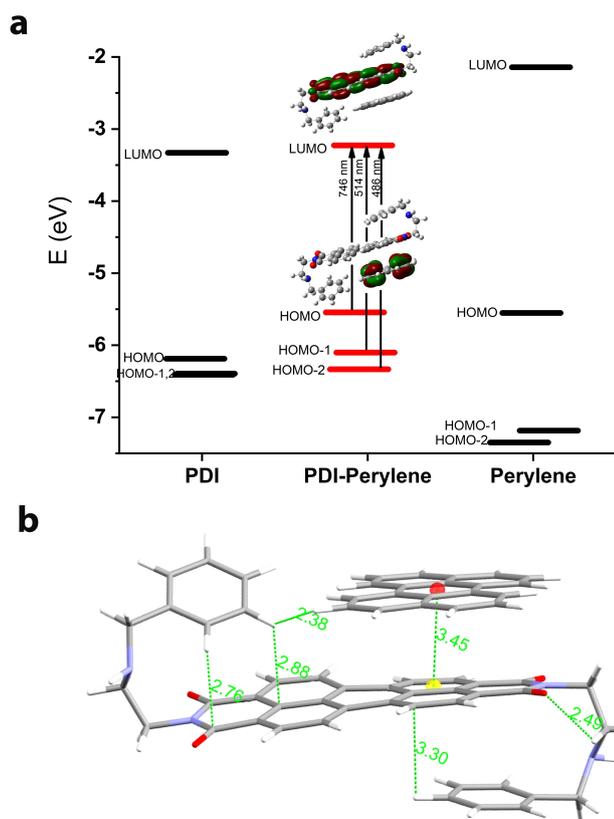


Figure 11. a. Energy plot of frontier molecular orbitals for PDI, perylene and its complex PDI-perylene calculated with TD-DFT *PBE0/6-311G(d,p)* density functional approximation.^[36] b. Optimized structure of PDI-perylene complex obtained from ω B97X-D/6-311G(d,p) with SCF solvent model chloroform.

The interaction between PDI and PAH molecules significantly affects their electronic structure and spectroscopic properties. The TD-DFT *PBE0/6-311G(d,p)* calculation of the excited states of the PDI-perylene complex showed that the LUMO orbital is on PDI and the HOMO on the perylene guest; this results in a charge-transfer complex (Figure 11). The HOMO←LUMO transition matches the growing band at 567 nm previously described. Upon complexation PDI's HOMO and LUMO are blue-shifted, whereas the guest's frontier orbitals do not change. For this reason, the HOMO-1←LUMO and HOMO-2←LUMO at 527 and 491 nm, respectively, are not of charge-transfer bands but the original PDI's absorption ones.

Anthracene and pyrene also form charge-transfer complexes. In contrast, phenanthrene and naphthalene do not; both orbitals, HOMO and LUMO, rest on the PDI molecule (see

Figures S21–S24). However, for these last couple of PAHs, the 567 nm band comes from a charge transfer occurring from HOMO-1←LUMO transitions.

The trend of the calculated energy gaps, PDI-perylene (3.40 eV) > PDI-anthracene (3.96 eV) > PDI-pyrene (4.23 eV) > PDI-phenanthrene (5.13 eV) > PDI-naphthalene (5.21 eV), do not match the previously discussed UV/vis K_a trend, except on the extremes.

We calculated the PDI-PAH complexes' interaction energy (IE) using two different approaches (see Table 3). One of them is the supermolecular method (SM), which allows us to include the solvent effect in this term. The other, SAPT(DFT), is a theory that, from the exact calculation of the meaningful terms for the interaction, the electrostatic, induction, exchange, and dispersion components compute the total interaction energy.^[37,38] It is well known that the dispersion component, from quantum origin, represents a significant challenge for intermolecular interaction studies. Moreover, most DFAs severely underestimate dispersion. Thus, the need for an empirically corrected functional; ω B97X-D is one of such corrected functionals; it captures a reasonable fraction of this contribution.^[39,34] SAPT(DFT) interaction energies are generally as good as wavefunction CCSD(T) energies,^[38b] which for the complexes studied here, is not a feasible option.

The supermolecular interaction energies (SM IEs) suggest a more significant interaction, 20–40% larger than SAPT(DFT). This difference is an artifact of the SM approach used with DFAs. Some authors have probed that this is due to factors like the basis set superposition error present in SM and not in SAPT(DFT).^[38b]

SAPT(DFT) confirmed that dispersion and exchange are the most significant contributions to the interaction, almost 80% of the total E_{intr} , a signature of π - π interactions. The empirical dispersion corrections rely on the distance between the interacting centers, and in these extended π fragments, they tend to overcorrect, i.e., to overestimate the interaction energy. Given this situation, SAPT(DFT) IEs are better suited for this study.

The dissection of the interaction energies on electrostatic terms: electrostatic and induction, and those of quantum origin: dispersion, and exchange showed that the K_a trend matches with the electrostatic tendency (pyrene \gg perylene > phenanthrene > naphthalene > anthracene). Albeit the electrostatic fraction is minoritarian, it suffices to differentiate the guest's affinity for PDI.

To gain a further understanding of the extend of forces governing the recognition between PDI and PAHs, we em-

Table 3. Interaction energies computed for five PDI-PAH complexes with two different approaches and SAPT(DFT) components (see details in text).

PDI-PAH complex	E_{int} [kJ/mol]		SAPT(DFT) E_{int} components [kJ/mol]			
	SM	SAPT(DFT)	Electrostatic	Induction	Exchange	Dispersion
Naphthalene	-67	-48	-21.7	-9.2	57.9	-74.9
Anthracene	-85	-61.3	-28.2	-13	75.5	-95.6
Phenanthrene	-85.2	-70.9	-29.4	-12.4	76.3	-105.4
Pyrene	-93	-66.4	-32.7	-13.9	86.3	-106.1
Perylene	-104.8	-79.2	-38.4	-16.2	102.7	-127.4

ployed NCIPLOT4.^[40] Figure 12 shows the 2D and 3D plots of the NCI study for the PDI-perylene complex, where we can distinguish between the intra and intermolecular interactions. We colored the surfaces according to their origin: in blue, all the non-covalent interactions present in the complex, including the intramolecular ones, and in orange, we superposed those corresponding only to PDI-perylene (intermolecular interactions). We want to draw attention to the surface between both H1; these correspond to an attractive hydrogen-hydrogen intramolecular interaction. These protons are those that, in the ¹H NMR titrations, are shifted up-field, indicating the shielding of such protons. The NCI study of the other complexes can be found in the Supporting Information Figures S25–S31.

An additional advantage of NCI analysis is that the value of the isosurfaces' integrals correlate with the interaction energy.^[40] The computation of the PDI-PAH isosurface integrals shows a clear correlation with the number of aromatic rings in the guest molecules, i.e., the size of the PAH molecule: 1:2 PDI-naphthalene (30.13) > PDI-perylene (30.15) > PDI-pyrene (28.43) > PDI-phenanthrene (27.58) > PDI-anthracene (27.57) > PDI-naphthalene (25.86).

Conclusions

The perylene diimide (PDI) derivative has the advantage of a straightforward preparation in a one-step reaction. The DFT

studies showed that the preferred conformation is a double hook. This geometry favors a self-association process, $K_d \sim 10^8 \text{ M}^{-1}$, responsible for the sphere aggregates on a microscopic scale. In solution, the solvatochromic effect observed might be relevant for optical applications. As a receptor for PAHs, it has a similar ability to other hosts reported previously, 10^4 M^{-1} (UV/Vis) to 10^6 – 10^7 M^{-1} (fluorescence), but with greater sensitivity with this latter method. Furthermore, the complex formation results in the appearance of a charge-transfer band at 567 nm (UV/vis titration), a feature extremely useful in sensor development. This new host proved to be of general application in detecting PAHs; however, in UV/vis, there is a slight preference for pyrene > perylene > phenanthrene > naphthalene > anthracene.

As expected, and confirmed through the theoretical study, π – π interactions drive the recognition process. The most significant contribution to the E_{int} of the complexes is from quantum origin, dispersion and exchange. Still, the observed trend results from the relative electrostatic terms, electrostatic and induction, modulate the trend observed by UV/vis and NMR titrations, demonstrating how a minoritarian contribution is crucial in the thermodynamical recognition phenomena.

We are currently developing a simple solid-phase PDI sensor to remove PAHs from water.

Experimental Section

General Procedures and Methods

All reagents, including perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride,

N-benzylethylenediamine, triethylamine, perylene, pyrene, phenanthrene, anthracene and naphthalene were commercially available and were used as received.

The **electronic absorption spectra** were recorded at 25 °C on a Hewlett–Packard 8452 A diode array spectrophotometer in solution. The **reflectance diffuse** was recorded on a Cary 100. The **fluorescence spectra** were recorded at 25 °C on a Perkin Elmer LS 55 fluorimeter. The **NMR studies** were carried out on a Bruker Avance III HD 500 MHz and a Jeol ECZ600R 600 MHz instruments. Chemical shifts (δH and δC) are given in ppm. TMS (¹H, ¹³C = 0 ppm) were used as standard reference in CDCl₃.

UV/Vis spectrophotometric titration experiments were carried out at 25 °C in chloroform. Aliquots of 10–20 μL of the guest solution ($9.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) were added to the PDI solution ($1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$). The spectra were recorded after each addition.

Fluorescence titration experiments were carried out by adding aliquots of 5, 10, and 20 μL of the guest solution ($8.3 \times 10^{-6} \text{ M}$) to the PDI solution with a given concentration of $2 \times 10^{-7} \text{ M}$ in chloroform at 25 °C. The spectra were recorded after each addition.

For ¹H NMR titrations, the solutions of guest and PDI were prepared in CDCl₃. The guests' stock solutions (0.2 M) were each prepared in 200 μL of CDCl₃ and kept in constant stirring. The titrations were carried out by adding 10 μL of the guest stock solution aliquots directly to the NMR tube containing the PDI compound ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$). The spectra were recorded after each addition.

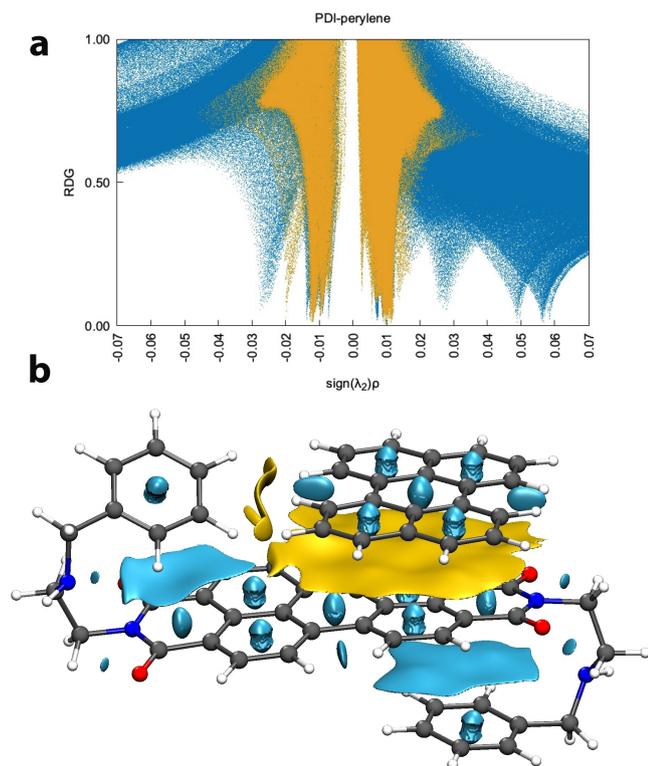


Figure 12. Standard NCI index representations for PDI-perylene complex using a promolecular density. **a.** Reduced density gradient (RDG) plotted vs. $\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$. **b.** Isosurfaces of $\text{RDG}(r) = 0.3$ colored to distinguish inter (in yellow) and intramolecular (in blue) interactions.

Self-association experiments were carried out in tetrahydrofuran recording the fluorescence spectra ($\lambda_{\text{exc}}=530$ nm) of thirteen independent solutions of PDI, then the fluorescence at 588 nm was plotted against PDI concentration and the experimental data was fitted using the Equation (2).

Quantum-yield was determined by an indirect method in CHCl_3 for PDI spectra with rhodamine 6G in ethanol as reference. The PDI absorbance values were measured at 530 nm and fluorescence spectra were recorded with $\lambda_{\text{exc}}=530$ nm. According to protocol described in Technical Note: 52019 of Thermo Fisher Scientific^[20]. See details in Figure S2.

Cyclic Voltammetry experiments were executed in acetonitrile under N_2 . PDI (1×10^{-3} M) was previously dissolved completely in 2 mL of CHCl_3 to give a final volume of 10 mL inside the cell. We used tetrabutylammonium tetraphenylborate as an electrolyte and ferrocene as an intern reference. An Ag wire was used as a pseudo reference electrode, Pt as the counter electrode and the working electrode was of 'glassy-carbon'. The CV were recorded on a Gamry 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA.

Field emission scanning electron microscopy (FESEM): a drop of each of the UV/Vis spectrophotometric titration was placed and let dry on a copper film, then the image was recorded on the Hitachi SU5000 field emission scanning electron microscope.

Synthesis of PDI: 160 mg of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride were put in a pressure vessel equipped with PTFE plug, then added 3 mL of DMF and 4 mL of CHCl_3 , and 124 mL of benzyl ethylenediamine (2 equivalents) in presence of 2 equivalents of triethylamine, the vessel was sealed and put in constant stir at 100–120 °C for 72 h. The product was recovered by filtration then washed with ethanol and dried under vacuum. We obtained a dark purple reddish solid with an 85% yield. $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, 298 K, CDCl_3): δ (ppm) = 3.067 (t, H4, 4H), 3.879 (s, H5, 4H), 4.402 (t, H3, 4H), 7.197 (t, H9, 2H), 7.281 (m, H8, 4H), 7.305 (m, H7, 4H), 8.557 (d, H2, 4H), 8.649 (d, H1, 4H). $^{13}\text{C DEPT-q}$ (150 MHz, 298 K, CDCl_3): δ (ppm) = 163.7 (C=O), 140.5, 134.74, 131.6, 129.5, 128.5, 128.3, 127.03, 126.53, 123.4, 123.2, 53.70 (C3), 47.15 (C5), 40.13 (C4). **IR:** ν (cm^{-1}) = 3061.9, 3030.9 (N–H); 1687.7, 1649.5, 1587.6 (C=O); 1436.5, 1345.5 (C–C); 810.4, 737.6 (C–C_{aromatic}).

HRMS FAB+: *+M = 657 m/z. (Figures S32–S36 in Supporting Information).

Computational Details: Electronic structure calculations were performed with Gaussian09 suite of programs^[41] and PSI4v1.5^[42,43] was used for the SAPT(DFT) calculations. NCI studies were carried out with NCIPLOT4 code^[40] using the xyz coordinates of PDI-optimized and PDI-guest (guest = naphthalene, phenanthrene, anthracene, pyrene and perylene) calculations. NCI index was calculated with fine grid and promolecular approximation^[41,42] (computed from the sum of atomic densities).

Acknowledgements

N. A. Rodriguez-Urbe acknowledges CONACyT for the scholarship (CVU No. 739329). E. Jaime-Adán acknowledges CONACyT for the fellowship 2157889 (CVU No. 365678). The authors thank Prof. Anatoly K. Yatsimirsky for contributing to the analysis of the experimental results and revision of the manuscript. The authors thank LANEM laboratory for the use of NMR spectrometers and CLICAP for the use of field scanning electron microscope.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the Supporting Information of this article. ■ ■ Please carefully check the Data Availability Statement in your manuscript. Slightly different versions were detected upon export to production, we need you to confirm that the correct version appears. ■ ■

Keywords: perylene diimide · aromatic molecules · pi-interaction · binding constants · noncovalent interaction analysis

- [1] H. I. Abdel-Shafy, M. S. M. Mansour, *Egypt. J. Pet.* **2016**, *25*, 107–123.
- [2] T. Vo-Dinh, J. Fetzer, A. D. Campiglia, *Talanta* **1998**, *47*, 943–969.
- [3] S. A. Wise, L. C. Sander, M. M. Schantz, *Polycyclic Aromat. Compd.* **2015**, *35*, 1–61.
- [4] M. Rahman, Z. A. Begum, H. Hasegawa, *Microchem. J.* **2013**, *110*, 485–493.
- [5] D. Bonifazi, S. Mohnani, A. Llanes-Pallas, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7004–7025.
- [6] N. Kirsch, J. P. Hart, D. J. Bird, R. W. Luxton, D. V. McCalley, *Analyst.* **2001**, *126*, 1936–1941.
- [7] S. Ncube, L. Madikizela, E. Cukrowska, L. Chimuka, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2018**, *99*, 101–116.
- [8] M. Pazos, E. Rosales, T. Alcántara, J. Gómez, M. A. Sanromán, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177*, 1–11.
- [9] T. Chaudhuri, S. Salampuria, C. Mukhopadhyay, P. K. Tapaswi, S. Chattopadhyay, M. Banerjee, *J. Photochem. Photobiol. A* **2012**, *22*, 55–62.
- [10] V. Sathish, M. M. Krishnan, M. Velayudham, P. Thanasekaran, K.-L. Lu, S. Rajagopal, *Spectrochim. Acta Part A* **2019**, *222*, 117160–117166.
- [11] P. Leyton, S. Sánchez-Cortes, J. V. García-Ramos, C. Domingo, M. Campos-Vallette, C. Saitz, R. E. Clavijo, *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 17484–17490.
- [12] H. Duan, Y. Li, Q. Li, P. Wang, X. Liu, L. Cheng, Y. Yu, L. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *56*, 2–12.
- [13] J. C. Barnes, M. Juriček, N. L. Strutt, M. Frascioni, S. Sampath, M. A. Giesener, P. L. McGrier, C. J. Brun, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 183–192.
- [14] E. J. Dale, N. A. Vermeulen, A. A. Thomas, J. C. Barnes, M. Juriček, A. K. Blackburn, N. L. Strutt, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, S. E. Denmark, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10669–10682.
- [15] S. Chen, P. Slattum, C. Y. Wang, L. Zang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11967–11998.
- [16] Q. Wang, Z. Li, D. D. Tao, Q. Zhang, P. Zhang, D. P. Guo, Y. B. Jiang, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12929–12939.
- [17] H. Wang, X. F. Ji, Z. T. Li, F. H. Huang, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606117–1606138.
- [18] S. Chen, Z. Xue, N. Gao, X. Yang, L. Zang, *Sensors* **2020**, *20*, 917–945.
- [19] C. Wang, J. Wang, Na. Wu, M. Xu, X. Yang, Y. Lu, L. Zang, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 2382–2387.
- [20] M. W. Allen, *Measurement of Fluorescent Quantum Yields*, Technical Note: 52019, Thermo Fisher Scientific, **2010**.
- [21] J. B. Bodapati, H. Icil, *Dyes Pigment.* **2008**, *79*, 224–235.
- [22] A. Shafiee, M. M. Salleh, M. Yahaya, *Sains Malays.* **2011**, *40*, 173–176.
- [23] C. A. Fuller, C. E. Finlayson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 31781–31787.
- [24] International Commission on Illumination (CIE), **2020**, Colorimetry - Part 2: CIE standard illuminants, DIS 11664–2:2020.
- [25] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498–6506.
- [26] J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J. P. Piquemal, D. N. Beratan, W. Yang, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 625–632.

- [27] a) H. Schneider, A. K. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd, England, **2000**, p.147; b) p. 142, c) p. 139.
- [28] Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Moller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564–584.
- [29] N. A. Rodríguez-Urbe, R. Pérez-González, B. E. Domínguez-Mendoza, F. Medrano, C. Godoy-Alcántar, *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, *104*, 61–70.
- [30] W. Huang, W. E. Liu, E. Valkonen, H. Yao, K. Rissanen, W. Jiang, *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 91–94.
- [31] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [32] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [33] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [34] J. D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [35] R. León-Zárate, J. Valdés-Martínez, *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21*, 3756–3769.
- [36] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [37] A. J. Misquitta, B. Jeziorski, K. Szalewicz, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 033201.
- [38] a) A. J. Misquitta, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 214109; b) J. García, R. Podeszwa, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 184109.
- [39] E. I. Kim, S. Paliwal, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11192–11193.
- [40] R. A. Boto, F. Peccati, R. Laplaza, C. Quan, A. Carbone, J.-P. Piquemal, Y. Maday, J. Contreras-García, *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 4150–4158.
- [41] M. Spackman, E. Maslen, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2020–2027.
- [42] A. M. Pendás, V. Luaña, L. Pueyo, E. Francisco, P. Mori-Sánchez, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*(3), 1017–1023.
- [43] a) Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010; b) D. G. A. Smith, L. A. Burns, A. C. Simmonett, R. M. Parrish, M. C. Schieber, R. Galvelis, P. Kraus, H. Kruse, R. D. Remigio, A. Alenaizan, A. M. James, S. Lehtola, J. P. Misiewicz, M. Scheurer, R. A. Shaw, J. B. Schriber, Y. Xie, Z. L. Glick, D. A. Sirianni, J. S. O'Brien, J. M. Waldrop, A. Kumar, E. G. Hohenstein, B. P. Pritchard, B. R. Brooks, H. F. Schaefer III, A. Y. Sokolov, K. Patkowski, A. E. DePrince III, U. Bozkaya, R. A. King, F. A. Evangelista, J. M. Turney, T. D. Crawford, C. D. Sherrill, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 184108.

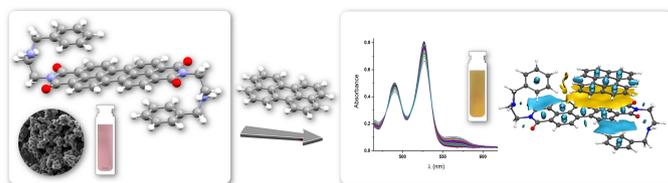
Manuscript received: January 31, 2023

Revised manuscript received: March 9, 2023

Accepted manuscript online: March 10, 2023

Version of record online: ■■, ■■

RESEARCH ARTICLE



Double hook-like molecule is prepared in a one-step reaction that shows an excellent ability to bind PAH and exhibits interesting properties for developing sensors. Its behavior is

thoroughly characterized with spectroscopic methods and supported by DFT calculations. The image shows a UV/vis titration of PDI with perylene, presenting a colorimetric change.

N. A. Rodríguez-Urbe, R. Contreras-Martínez, Dr. E. Jaime-Adán, Dr. M. L. García-Betancourt, Prof. M. I. Bernal-Uruchurtu*, Prof. C. Godoy-Alcántar*

1 – 14

Double Hook Perylene Diimide as a New Receptor for PAHs: An Experimental and Theoretical Study



@bumabel, @nad_ro, Double Hook Perylene Diimide as a New Receptor for PAHs: An Experimental and Theoretical Study (**CORRESPONDING AUTHOR** et al.)

Share your work on social media! *ChemPhysChem* has added Twitter as a means to promote your article. Twitter is an online microblogging service that enables its users to send and read short messages and media, known as tweets. Please check the pre-written tweet in the galley proofs for accuracy. If you, your team, or institution have a Twitter account, please include its handle @username. Please use hashtags only for the most important keywords, such as #catalysis, #nanoparticles, or #proteindesign. The ToC picture and a link to your article will be added automatically, so the **tweet text must not exceed 250 characters**. This tweet will be posted on the journal's Twitter account (follow us @ChemPhysChem) upon publication of your article in its final (possibly unpaginated) form. We recommend you to re-tweet it to alert more researchers about your publication, or to point it out to your institution's social media team.

ORCID (Open Researcher and Contributor ID)

Please check that the ORCID identifiers listed below are correct. We encourage all authors to provide an ORCID identifier for each coauthor. ORCID is a registry that provides researchers with a unique digital identifier. Some funding agencies recommend or even require the inclusion of ORCID IDs in all published articles, and authors should consult their funding agency guidelines for details. Registration is easy and free; for further information, see <http://orcid.org/>.

Nadia Alejandra Rodríguez-Urbe
Rodrigo Contreras-Martínez
Dr. Everardo Jaime-Adán
Dr. María Luisa García-Betancourt
Prof. Margarita I. Bernal-Uruchurtu
Prof. Carolina Godoy-Alcántar

Author Contributions

Nadia Alejandra Rodríguez-Urbe: Data curation:Lead; Formal analysis:Equal; Investigation:Equal; Methodology:Lead; Writing – original draft:Equal; Writing – review & editing:Equal
Rodrigo Contreras-Martínez: Methodology:Supporting
Everardo Jaime-Adán: Data curation:Equal; Formal analysis:Equal; Methodology:Equal; Software:Equal; Writing – review & editing:Supporting
María Luisa García-Betancourt: Methodology:Supporting; Writing – review & editing:Supporting
Margarita I Bernal-Uruchurtu: Formal analysis:Equal; Methodology:Equal; Resources:Equal; Software:Lead; Supervision:Equal; Writing – review & editing:Equal

Carolina Godoy-Alcantar: Conceptualization:Lead; Formal analysis:Equal; Funding acquisition:Lead; Investigation: Equal; Project administration:Lead; Resources:Lead; Supervision:Equal; Writing – original draft:Equal; Writing – review & editing:Equal



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

POSGRADO EN CIENCIAS

Cuernavaca, Mor., a 20 de febrero de 2024

DRA. LINA ANDREA RIVILLAS ACEVEDO
COORDINADORA DEL POSGRADO EN CIENCIAS

PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la tesis titulada: **Reconocimiento molecular de HAPs con un derivado de perilendiimida: Integración de la evidencia experimental y teórica en el diseño de sensores**, que presenta la alumna Nadia Alejandra Rodríguez Uribe (10024359) para obtener el título de **Doctor en Ciencias**.

Director de tesis: Dra. Carolina Godoy Alcantar

Unidad Académica: Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas (IICBA)

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dra. Marisol Güizado Rodríguez CIICAP - UAEM	APROBADO	
Dra. Margarita Isabel Bernal Uruchurtu CIQ - UAEM	APROBADO	
Dra. Vivechana Agarwal CIICAP - UAEM	APROBADO	
Dr. Edmundo Guzmán Percástegui CCIQS, IQ - UNAM	APROBADO	
Dr. Alejandro Dorazco González IQ - UNAM	APROBADO	
Dr. Jean Michel Grevy Macquart CIQ - UAEM	APROBADO	
Dra. Elia Marcela López Cardoso CIQ - UAEM	APROBADO	



Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209, Edificio 65
Tel. (777) 329 70 00, Ext. 6011 / posgradoenciencias@uaem.mx

UAEM
RECTORÍA
2023-2029



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

EDMUNDO GUZMÁN PERCÁSTEGUI | Fecha:2024-02-20 14:08:24 | Firmante

X2RTnfriskK/DA2Kcia7KwcT85+K/2M6SHk2X1zGpDeFejMQTKGQCL+FAspO4nOuGoL0Eb9+i4ebfQmPDBx8UGZ9r9b6eCIXJrv1Ocj3sCzp9Jfaw+MO64vVWH04M3CPGai9+zALVfKinpL3pUjjKirJGDbjv1W0I5Vzq2LGNXPJ3CscErKxm43DSAOptHHZTs3MVnpSRbWeJVLMBWtxcJhU8jzHKQoyc1/HH3BQg0giCJ5ic7gvfTHINO0hZbRqw9aKBXJkqsLXLd8tp2xsFOQxmB/xtwVtswH9amnhapNo82mD+cbfjoQeEa2Ko/0pOpu0vutV/I7sTzRs03Pgg==

MARGARITA ISABEL BERNAL URUCHURTU | Fecha:2024-02-20 14:08:49 | Firmante

W3jO54+gOPnaZScnrLdU4MRpLYbt80CYz4Z+kWkkKcMbvOELYDZ6WuroAzNYzEIOg9PLaqG3HZOp5KUO2pp1J8UfzyeP2sIJHQBGh2SXCWXjhbPFZzxnm5b6y7qeZPh+JCBw3A0psWDWjtt5xkLR9mC9sxCYKsTt/LeXfVBBJypkxkmh3Jdq7wPnRIDOckJq1O3ymOeNPvbBymudWimmidUmJV6qYPXE/8NByHH6r4+kuZy3iP+9HNuJnojo+iZImiN9n7TOOWxpG68XLNEizbfvc8ZnAeR8/Fh0FkiMXCv6KhJu+8tCoAiQ1/s5JMTbN9o9o4yJadALdGuoQ==

ALEJANDRO DORAZCO GONZÁLEZ | Fecha:2024-02-20 14:24:25 | Firmante

AM0GouAO7IBOIFp4v3K6Sa6f+8xHQfJdNPUDdxN7XMdvHVO2Og4tWDCRXTX4k+jlHV8s6rxuuhVl2Cqg7logmTndUp0TStMPirwHNppma7RDMseJID9HtY4AYocniDwGV40moxt8P3b/L8+o5VxkVq80Ws+4Y8UHHqpX0ZArShwmpszM7KvCPoO+bMOv/C7V/DUAjivkdLkSX2HJWPaBHwclpytEsneEZs67zHdcoMas5flrgsecjNvcQ4BEk8eVA0V7hMTJAw9+ceqCLkYH4VN8aSjdlG3e0Ulvb4HYFBo5U0dlxQUkurBhNweE8Z1xqHpfq9cT AumXw9In1bMFPw==

VIVECHANA AGARWAL | Fecha:2024-02-20 15:23:21 | Firmante

QPpodxNISBNX5FTTP1OBQXfYpfs/Br2+MsRaPlkwd0MAAeEQOcmJtUym+ZiVbBginSic2nf8blFX4eys+v81y9lQKH7RNS6Z3r25uGUdRlbrCkxHlyJfBtF7ALVjV0eUKCuUmFluBd8xIRIYdzKao9l6fXnbz0lcBptazljM83mIsXL0mdc7BwkLqLaoIWI2x4sAgtg3cPNEk4kQL4+bhuvatHnTXuaucu7xiCGSvL/7xT69D9B9eStOos/OoOG0Gc8eAll6wDBKSL7tBZ5gyG71DAT5MKGohL7ELpMhIFaLVQ8Va4ujXJ4kPqwjsKSWBEjsGPIWgTFGuGvJQ==

MARISOL GUIZADO RODRIGUEZ | Fecha:2024-02-20 21:27:45 | Firmante

AV9k0um3pa+Vuytd0BMP+haydoh9qeP2wVeJ5bXLScwygrDGmukpbNdK8TKr1Meh1lfpqQhh8dxi+Kr3UoN6cFj7e+FBbLvxXFIULFeh4dPA4hyGY6Vem+Nqp0tFY7RVkGQ/TASPUvL8gu6/llKw83AdNiJ8sgXhZIT4jQs5Fq9CY7kcDS32+IEZHq3+BMLq0W9KTP+mdVhbGfWfSmkTwAc0fW2GLV1dXOXUk8H201pqJn/pvcoa9HvVVD0jIKPfcNdZ4uOikl3pfxYN2nNA52qdDle+7GqvEvl7d1JKqHuwDGGKaYsKmlnCFf05kaToHfYhvOI1XkuPgg==

ELIA MARCELA LOPEZ CARDOSO | Fecha:2024-02-21 10:46:16 | Firmante

kXcQUuuszghqg2PdZFLK6cw1ZokC2XLA9yroY7m/pfwtmVmCfSRfguNG1inUrxkim7iTu8ZcjjY7HC2jIH5w0zLcyD0vnateJFeA/vuqatzyG/2dzKt4Rj7DfVO+Um1J4O0PbbGk3XViE5APcb2EaM3OD4PeQG8jwXSX0T4VfsztCnC3NT/RM8KNS8A4iEcFnohjnyxrqdr79CCfSLc0+zehmg/wgd3ijqytYbDbNe007rX1ogImrcb9jQjxB9CIVE8Mb4UzVCUKjQ5+UwFiL8cChjf7pJi4tHbNinrCQckdGjanmWU5LIVbbwhSgXXFS9qrmmTNkrPkB6VEOHVYA==

JEAN MICHEL GREVY MACQUART | Fecha:2024-02-26 12:28:34 | Firmante

t/eVTu9+U1ahO8zMsGX5lBpRvJFKC8YIEq3l6EoVPLInOY1UhowEzb+JFzKa4FqGLDCOMzEyeloO/dQgOrkXKF+NFqYKh3B3+iOMAl+d0jWmUkyjH4xeXPY3+9xpSFwuOLLrF8VFLleVLl8GcN6N++VCc+g5Ke4rWfW9342uv6xi0ZMjKywQRwe+k2rUeDMrnJALQDOvHQpUxGtssDIWWIEjdlexFr6J+GkPevZ3OLlKpXB1g5bhUT4iBWWBkTq+11yGWZOC Pw6lprkvOth4xJVMBmWTrgZ0Bx6WgyojCYTnLfuJkYfGmN7YNjO934Ki/iJkda7EQ0QEki89lg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



YGB5OsDLd

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/IPILYdajz2ZApngJYR1J3fx5mm2cpKqe>



UAEM
RECTORÍA
2023-2029