



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE NUEVOS DENDRIMEROS
CON SISTEMAS π -CONJUGADOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

VIOLETA ALVAREZ VENICIO



MEXICO, D.F.

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

2004

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Jurado asignado

Presidente M. en C. José Manuel Méndez Stivalet.

Vocal Dr. Daniel Méndez Iturbide.

Secretario Dr. Manuel Gutiérrez Nava.

1er. Suplente Q. Katia Solórzano Maldonado.

2do. Suplente M. en C. Eduardo Arturo Vázquez López.

Sitio donde se desarrollo el tema:

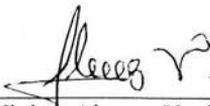
Laboratorio 6 edificio C. Instituto de Química, UNAM.



Dr. Manuel Gutiérrez Nava.
Asesor



Dr. Marcos Martínez García.
Supervisor Técnico



Violeta Alvarez Venicio.
Sustentante

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Violeta Alvarez Venicio

FECHA: 09- Diciembre - 2004

FIRMA: [Handwritten Signature]

Agradecimientos

Al **Dr. Manuel Gutiérrez Nava**, por su apoyo brindado y todo el tiempo dedicado para desarrollar este proyecto. Gracias por tus consejos y regaños, y sobre todo por además de ser un asesor, ser un amigo.

Al **Dr. Marcos Martínez García**, por sus comentarios y sugerencias para realizar este trabajo, así como las atenciones brindadas en el laboratorio.

Al **H. Jurado** por sus comentarios que ayudaron a enriquecer este trabajo de Tesis.

A la DGPA (proyecto IN226503), por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

A la **Dr. Ma. del Pilar Carreón Castro** del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM por facilitarnos su espectrofotometro de UV-vis.

Al **Dr. Bernardo A. Frontana Uribe**, por el estudio de Voltametría Cíclica.

A la **M. en C. Ma. De las Nieves Zavala**, **M. en C. Héctor Rios**, **Q. Ma. De los Ángeles Peña** y a la **Q. Elizabeth Huerta** por la determinación de los espectros de RMN ^1H y ^{13}C .

Al **Ing. Luis Velasco** y al **M. en C. Javier Pérez** por la determinaciones de espectrometría de masas.

A la **Q. Erendira García**, por la determinación de los espectros de IR.

Dedicatorias

Con mucho cariño a mis padres.

A mi madre por darme siempre todo su apoyo y confianza, he aprendido mucho de ti, a mi padre por tus consejos, y comprensión. A los dos les doy las gracias por el esfuerzo realizado y por todo lo que me han dado.

A ti Griselda, por que además de ser mi hermana eres mi mejor amiga. Gracias por estar siempre para escucharme y aconsejarme.

A ti Martín por ser el mejor de los hermanos, gracias por tus consejos.

A Tere por todo tu apoyo y cariño.

A mis tíos por su apoyo y consejos.

A mis amigos de la facultad.

INDICE

CAPITULO I

I. ANTECEDENTES:.....	6
A. SISTEMAS π -CONJUGADOS.....	6
B. DENDRIMEROS.....	9
1. <i>Métodos de síntesis de dendrimeros</i>	9
Método Divergente:.....	9
Método Convergente:.....	11
C. DENDRIMEROS CON SISTEMAS π -CONJUGADOS.....	19

CAPITULO II

I. OBJETIVOS.....	24
II. HIPOTESIS.....	24

CAPITULO III

I. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
A. SÍNTESIS DEL SISTEMA π -CONJUGADO.....	26
B. SÍNTESIS DE DENDRONES.....	31
1. <i>Síntesis de dendrones con cadenas alifáticas de propanoxi</i>	31
2. <i>Síntesis de dendrones con cadenas alifáticas de dodeciloxi</i>	35
C. SÍNTESIS DE DENDRIMEROS.....	40

CAPITULO IV

I. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	48
A. SISTEMA π -CONJUGADO.	48
B. DENDRONES.	50
1. <i>Dendrones con cadenas alifáticas de propanoxi.</i>	50
2. <i>Dendrones con cadenas alifáticas de dodeciloxi.</i>	54
3. <i>Dendrimeros.</i>	56
C. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN.	65
D. VOLTAMETRÍA CÍCLICA.	71

CAPITULO V

I CONCLUSIONES.....	74
---------------------	----

CAPITULO VI

I. BIBLIOGRAFIA.....	76
----------------------	----

CAPITULO VII

I. ANEXO	84
----------------	----

ABREVIATURAS

Pd(OAc) ₂	Acetato de paladio
PTSA	Ácido <i>p</i> -toluensulfónico
CF ₃ COOH	Ácido tri-fluoroacético
Br ₂	Bromo
BrC ₁₂ H ₂₅	1-Bromododecano
CH ₃ P(C ₆ H ₅) ₃ Br	Bromuro de metiltrifenilfosfina
K ₂ CO ₃	Carbonato de potasio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sodio
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
δ	Desplazamiento químico en ppm
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
CO ₂	Dióxido de carbono
TFIR	Espectroscopia de Infrarrojo mediante Transformada de Fourier.
FAB ⁺ EM	Espectrometría de Masas mediante FAB ⁺
EtOH	Etanol
NH ₄ F	Fluoruro de amonio
Bu ₄ NF	Fluoruro de tetra-butilamonio
°C	Grados Celsius
g	Gramos
Hz	Hertz
H ₂	Hidrógeno
NaOH	Hidróxido de sodio
LiAlH ₄	Hidruro de litio y aluminio
λ	Longitud de onda (nm)
λ _{max}	Longitud de onda máxima (nm)
MHz	Mega Hertz
MeOH	Metanol

mmol	Milimol
mL	Mililitros
M	Molar
<i>m</i>	Multiplete
nm	Nanómetro
n-BuLi	N-butil litio
NBS	N-bromosuccinimida
OPV	Oligo(fenilenvinileno)
SiO ₂	Óxido de silicio
Pd	Paladio
ppm	Partes por millón
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
PPV	Poli(<i>p</i> -fenilenvinileno)
m/z	Relación masa por unidad de carga
¹ H NMR	Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H
¹³ C NMR	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C
s	Singulete
AB	Sistema de tipo AB
A ₂ B ₂	Sistema de tipo A ₂ B ₂
t-BuOK	<i>ter</i> -butóxido de potasio
CBr ₄	Tetrabromuro de carbono
CCl ₄	Tetracloruro de carbono
THF	Tetrahidrofurano
Et ₃ N	Trietilamina
PPh ₃	Trifenilfosfina
t	Triplete
UV-vis	Ultravioleta visible
CuI	Yoduro de cobre
18-C-6	éter 18-corona-6

CAPITULO I

ANTECEDENTES

I. ANTECEDENTES:

A. SISTEMAS π -CONJUGADOS.

El interés por la síntesis de sistemas π -conjugados comenzó a finales de 1970, justamente después del descubrimiento de la conductividad del poliacetileno.^{1,2} Después de este descubrimiento se dio origen a una nueva área en la química orgánica, dirigida a la síntesis de sistemas π -conjugados a partir de un gran número de precursores tales como: pirrol,^{3,4} benceno,^{5,6} anilina,⁷ tiofeno,⁸ etc. Estos trabajos fueron dirigidos principalmente a: *i*) el desarrollo de métodos de síntesis para el control exacto de la estructura y propiedades electrónicas, *ii*) la síntesis de polímeros π -conjugados con propiedades electrónicas originales asociadas a su estructura molecular, *iii*) el estudio de su estructura, propiedades y posibles aplicaciones.

Entre los diversos tipos de sistemas π -conjugados que han sido desarrollados, el poli(*p*-fenilenvinileno) conocido como PPV (**Figura 1**), ha sido el más estudiado y uno de los más utilizados debido a sus propiedades electrónicas.⁹ Sin embargo, debido a las fuertes interacciones de tipo π - π ¹⁰ en el sistema hacen que este tipo de sistemas sean poco solubles en disolventes orgánicos (tales como: tolueno, diclorometano, cloroformo, hexano, metanol, THF, etc), lo que ha limitado el estudio de sus propiedades y posibles aplicaciones.

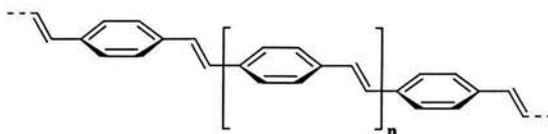


Figura 1. Estructura molecular de poli-(1,4-fenilenvinileno), PPV.

Se demostró que la solubilidad del PPV puede ser modificada, mediante la introducción en su estructura de cadenas alifáticas de diferente naturaleza (lineales o ramificadas).¹¹

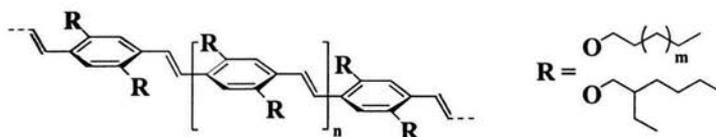


Figura 2. Modificación de PPV por inserción de cadenas alifáticas lineales o ramificadas.

En 1987, Wudl y colaboradores sintetizaron el primer derivado de PPV, mediante la polimerización de un monómero funcionalizado con cadenas alifáticas (Figura 3).

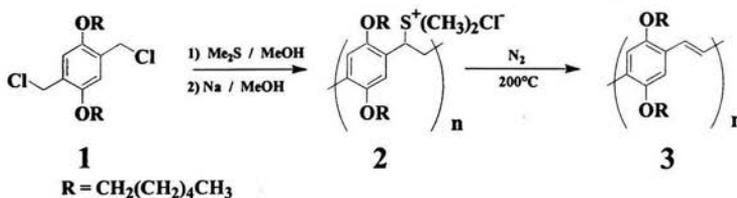


Figura 3. Polímero π -conjugado derivado de PPV con [poli(2,5-dihexoxifenilenvinileno)], preparado a partir de la sal de sulfonio.

Polímeros π -conjugados derivados de PPV que poseen una estructura perfectamente homogénea y con propiedades electroluminiscentes, han sido preparados mediante la reacción de un dinitrilo con un dialdehído aromático, mediante una reacción de condensación de tipo Knoevenagel,¹² (Figura 4).

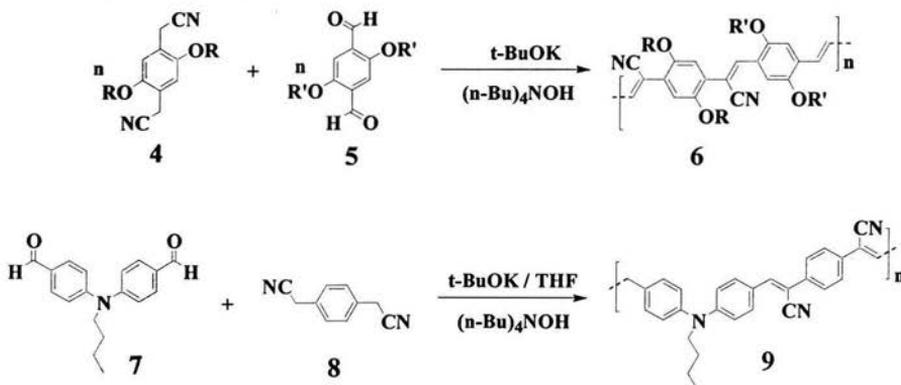


Figura 4. Polímeros y sistemas π -conjugados derivados de PPV, preparados por condensación de tipo Knoevenagel.

Otra ruta de síntesis de sistemas π -conjugados es realizada mediante un acoplamiento de tipo Heck,¹³ esta se lleva a cabo mediante una reacción de divinilbenceno con un halogenuro de arilo en presencia de una base.¹⁴ (Figura 5)

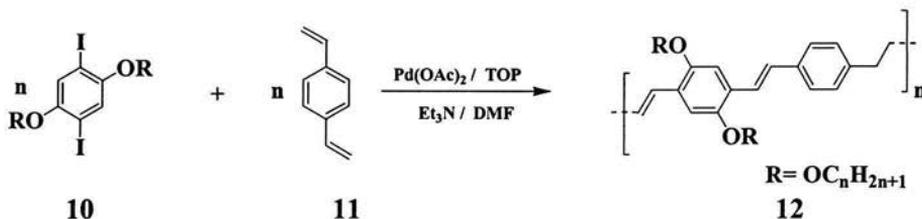


Figura 5. Polímeros π -conjugados preparados mediante un acoplamiento de Heck

Otras de las rutas de síntesis reportadas para sistemas π -conjugados derivados de PPV son los métodos por condensación propuestos por McMurray¹⁵ y Wittig,¹⁶ o la llamada condensación por deshidrohalogenación propuesta por Gilch.¹⁷

Se ha demostrado que este tipo de sistemas π -conjugados presentan propiedades muy interesantes como conductividad, fotoluminiscencia, estabilidad térmica, etc. Es debido a estas propiedades que este tipo de compuestos se presentan como excelentes candidatos para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos tales como diodos electroluminiscentes,¹⁸ celdas electroquímicas¹⁹ y fotovoltaicas.²⁰

Por otra parte recientemente se han publicado artículos sobre la incorporación de sistemas π -conjugados en estructuras dendríticas, estas intensas investigaciones han dado origen a una nueva área en química orgánica así como en la ciencia de materiales, esta nueva área ha encontrado aplicación práctica en los últimos años ya que las nuevas macromoléculas presentan interesantes propiedades físicas y químicas.

B. DENDRIMEROS.

Los dendrimeros representan un nuevo campo de estudio de la química macromolecular. El término dendrimero se deriva del griego *dendron* (árbol) y *meros* (partes).²¹ Este tipo de macromoléculas presentan una estructura molecular hiper-ramificada, tridimensional y de alto peso molecular; las cuales son construidas a partir de un núcleo o unidad central mediante métodos iterativos de síntesis, en donde al final de cada secuencia de reacción se obtiene una nueva generación del dendrimero con una estructura perfectamente monodispersa a diferencia de los polímeros ramificados.

Los primeros dendrimeros fueron preparados por Vögtle,²² quien desarrollo una metodología de síntesis iterativa para la preparación de aminas ramificadas de bajo peso molecular. Posteriormente, en 1984, Tomalia y colaboradores,²³ prepararon la primera familia de dendrimeros a partir de una unidad central y mediante una sucesión de etapas de reacción. Casi al mismo tiempo, Newkome,²⁴ reportó la síntesis de amidas dendriméricas. En 1993, Meijer y Mülhaupt,²⁵ propusieron una modificación al método de síntesis de Vögtle, haciendo posible la preparación de dendrimeros de poli(propilenimina). Si bien el objetivo inicial de estos trabajos era el de sintetizar moléculas hiper-ramificadas, estos dieron lugar al desarrollo de un nuevo campo de estudio llamado dendrimeros.

1. Métodos de síntesis de dendrimeros

De acuerdo a la literatura, se tienen descritos dos métodos principalmente para la síntesis de dendrimeros: el primero de ellos llamado método divergente, y el segundo, nombrado método convergente.

Método Divergente:

Este método fue propuesto por Tomalia y Vögtle en el año de 1978,²³ quienes desarrollaron un método iterativo de síntesis para la construcción de aminas ramificadas de bajo peso molecular. De manera general, este método consiste en la construcción del

dendrimeros a partir de un núcleo o unidad central mediante un ciclo iterativo de reacciones de adición y activación (**Figura 6**). La construcción del dendrimeros es iniciada mediante una reacción de acoplamiento entre un monómero de base y un núcleo plurifuncional, lo que permite obtener un dendrimeros de primera generación, sobre el cual todos los grupos funcionales o centros reactivos colocados en la periferia se encuentran selectivamente protegidos. Por lo que para poder preparar la segunda generación del dendrimeros es necesario activar todos y cada uno de estos grupos mediante una reacción de activación, obteniéndose así un dendrimeros de primera generación activado. En una etapa posterior, este dendrimeros activado puede reaccionar con más moléculas del monómero de base obteniéndose un dendrimeros de segunda generación no activado. Si esta secuencia iterativa de reacciones de acoplamiento y activación, es repetida sucesivamente, puede llegarse a sintetizar dendrimeros de generaciones más grandes.

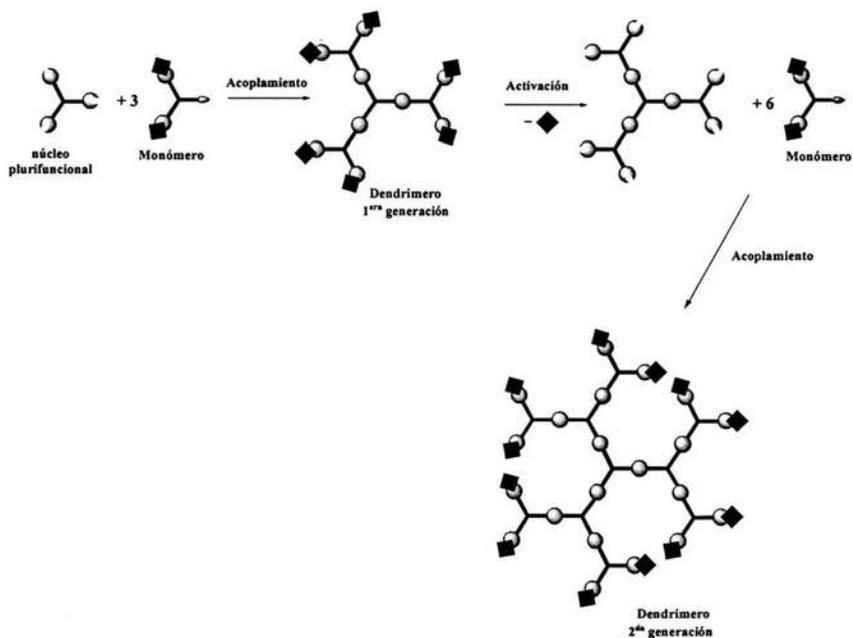


Figura 6. Método divergente de síntesis de dendrimeros.

Método Convergente:

En 1990 Hawker y Fréchet desarrollaron el método convergente para la síntesis de dendrimeros.²⁶ En este método la construcción del dendrimero se inicia con la preparación de las ramificaciones, las cuales son posteriormente unidas a un núcleo o unidad central, dando así forma a la estructura dendrítica (Figura 7).

En este método, la síntesis de las ramificaciones se inicia a partir de un monómero de base que contiene un punto focal o centro reactivo no activado, el cual mediante una reacción de acoplamiento con un grupo terminal permite obtener un dendron de 1ª generación no activado. La activación (desprotección selectiva) del punto focal de este dendron de 1ª generación, permite obtener el dendron activado. Si este dendron activado reacciona con otra molécula de monómero, se obtiene un nuevo dendron de 2ª generación no activado, el cual puede ser nuevamente activado y reaccionar con más moléculas de monómero para formar un dendron de 3ª generación. Si este proceso iterativo de reacciones de acoplamiento y activación es repetido sucesivamente, se puede llegar a preparar dendrones de generaciones más grandes. Finalmente, estos dendrones pueden ser unidos a una unidad central “plurifuncional” obteniéndose así dendrimeros de estructura globular.

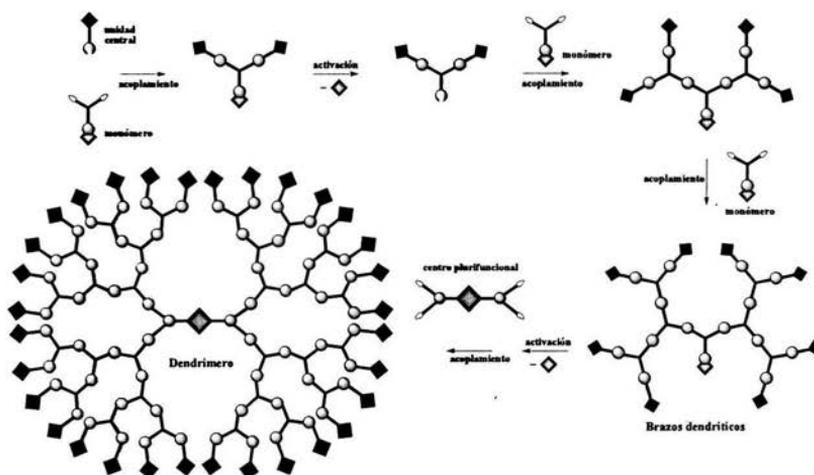


Figura 7. Método Convergente de síntesis de Dendrimeros.

En los últimos años se han reportado un gran número de trabajos sobre la síntesis de dendrimeros basados en el uso de estos dos métodos, por ejemplo los trabajos realizados por W. Zhang y E. Simanek, quienes empleando el método divergente reportaron la síntesis de un dendrimero de 3ª generación con un peso molecular mayor a 5000 g/mol (Figura 8).²⁷ La síntesis de este dendrimero fue realizada a partir de adiciones secuenciales de un monómero de base sobre una unidad central (de tipo etilendiamina). Zhang y Simanek, observaron que conforme pasaban de una generación a otra del dendrimero, la purificación de este se dificultaba debido al incremento del número de estructuras defectuosas (no deseadas) como resultado de un acoplamiento incompleto de los grupos funcionales ubicados en la periferia.

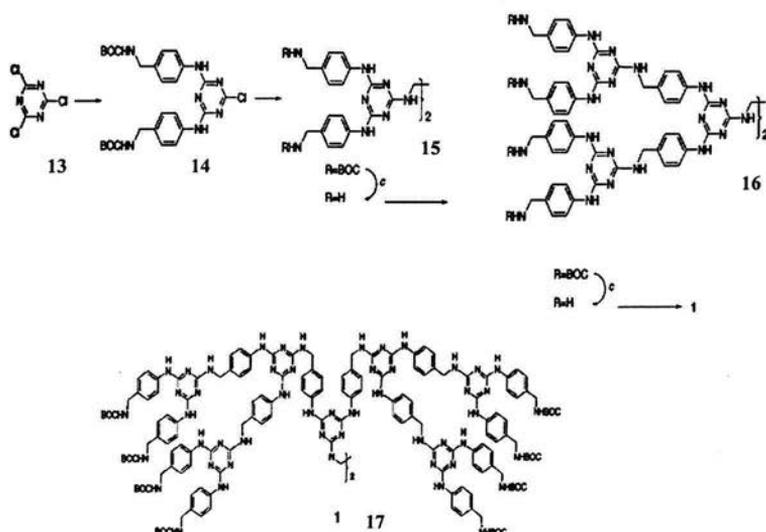
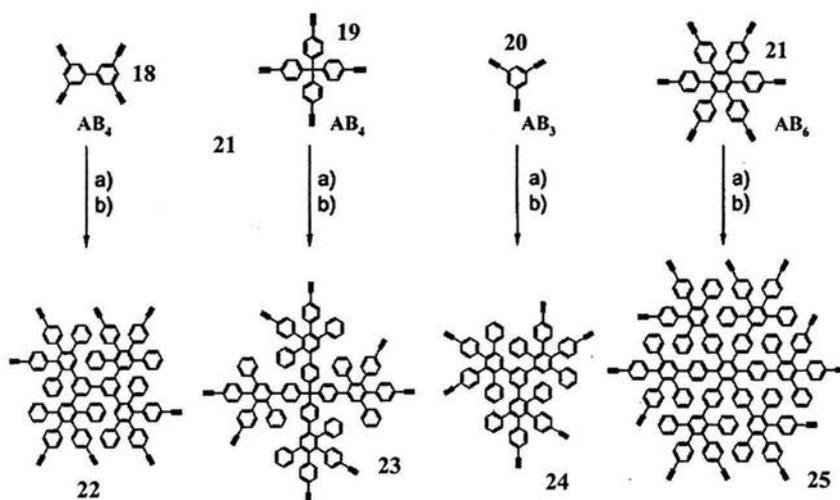


Figura 8. Síntesis del dendrimero 1 por el método divergente.

Müllen y colaboradores²⁸ también emplearon el método divergente para llevar a cabo la síntesis de polifenil dendrimeros empleando cuatro diferentes núcleos conteniendo 3, 4 y 6 puntos focales (AB₃, AB₄ y AB₆, respectivamente). Estos núcleos fueron preparados mediante una reacción de acoplamiento empleando el método descrito por Hagihara.²⁹ La formación de los dendrimeros fue llevada a cabo *in situ* por acoplamiento del núcleo consigo mismo.



a) *o*-xileno, reflujo; b) NH₄F, Bu₄NF, THF

Figura 9. Dendrimeros de tipo AB₂, AB₃ y AB₆.

Por otra parte, el primer reporte que se tiene sobre el uso del método convergente, es el reportado por Fréchet quien sintetizó dendrones de polibencil-éter (Figura 10).³⁰ Dichos dendrones fueron preparados utilizando como monómero de base el alcohol-3,5-dihidroxibencílico 26 el cual se hizo reaccionar con el bromuro de bencilo 27 mediante una reacción clásica de Williamson.³¹ El alcohol bencílico 28 resultante de dicha reacción de alquilación fue posteriormente bromado y hecho nuevamente reaccionar con el monómero de base, obteniéndose así el dendron de primera generación 30. La repetición de esta secuencia de reacciones de bromación y alquilación, permitió obtener diferentes generaciones de dendrones.

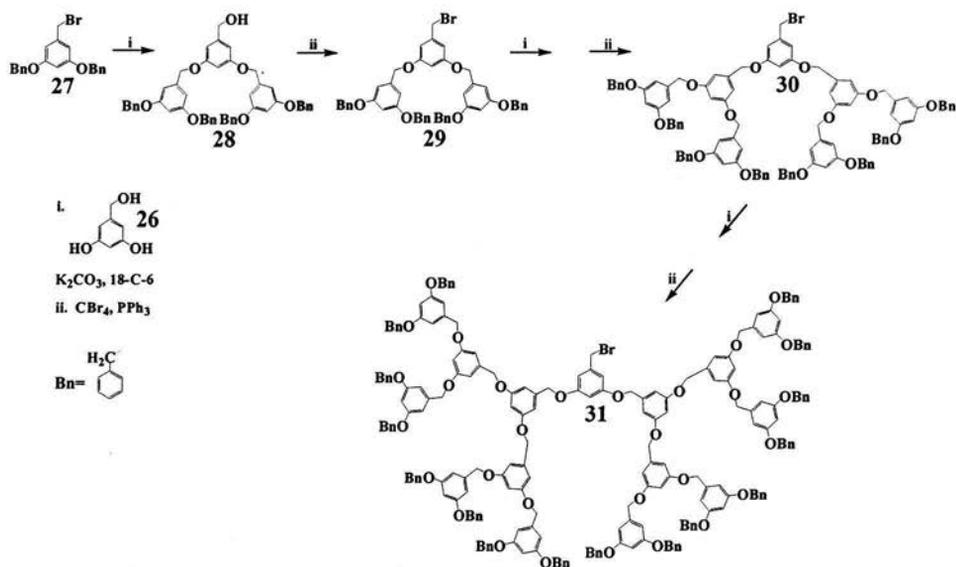


Figura 10. Dendrimero de tipo poli (aril éter).

Moore y colaboradores también utilizaron el método convergente para la síntesis de dendrones a partir de poli-arilalquinos y fenilacetileno (**Figura 11**).³² Los dendrones de tipo poli-fenilacetileno resultaron ser insolubles en disolventes orgánicos tales como: CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, THF, etc. Por lo que fue necesario incorporar grupos terminales (en la periferia) de tipo 4-*ter*-butilfenilo y 3,5-di-*ter*-butilfenilo, para incrementar su solubilidad.

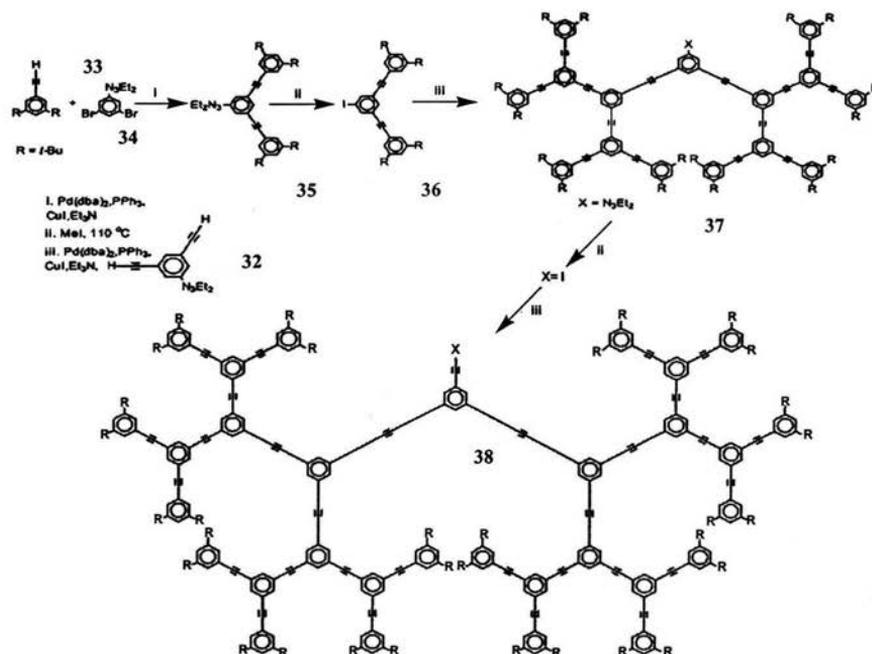


Figura 11. Dendrimeros de tipo poli (aril alquino)

Otros trabajos sobre la síntesis de dendrimeros fueron los realizados por Miller y Neenan,³³ quienes reportaron la síntesis de dos series de dendrimeros de tipo: a) poli(1,3,5-fenilenos) y b) poli(bencil éter). La síntesis de los poli-fenilen dendrimeros, involucra una cicloadición de tipo Diles-Alder [4+2],³⁴ entre una ciclopentadiona tetra-sustituida **41** y un monómero de base con dos grupos alquino **39**, obteniéndose la diona correspondiente **42**, la cual fue posteriormente tratada con 1,3-difenilacetona **40** mediante una condensación de Knoevenagel para obtener la ciclopentadiona disustituida **43**, la cual fue nuevamente hecha reaccionar con el monómero de base iniciando así el crecimiento de una nueva generación del dendrimero, (Figura 12).

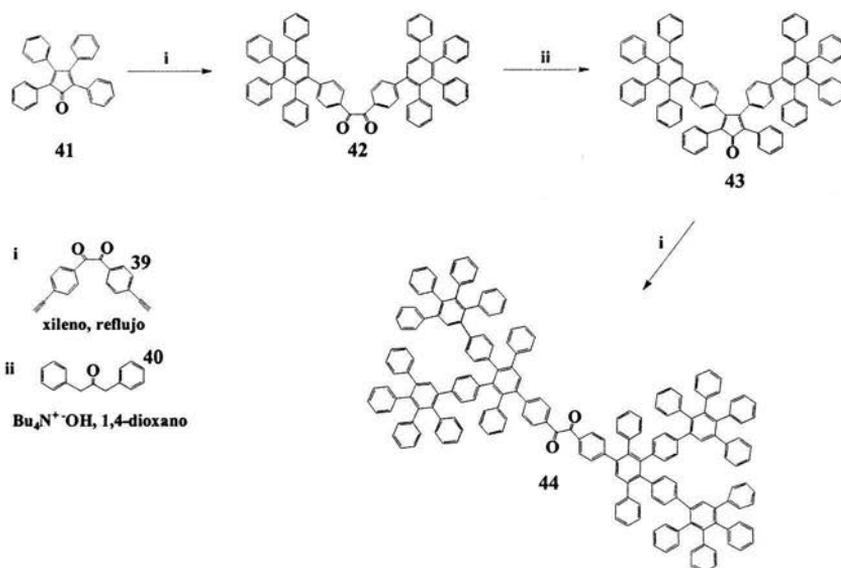


Figura 12. Dendrimeros de tipo poli(fenilenos).

Por otra parte, el grupo de Meier³⁵ desarrolló la síntesis de dendrimeros conjugados de poli(aril-alquenos) por el método convergente mediante un acoplamiento de tipo *Horner-Wadsworth-Emmons*, entre un benzaldehído 46 y un monómero (de tipo bis-fosfonato) 45, **Figura 13**.

Simultáneamente, Burn y su grupo de colaboradores,³⁶ reportaron la síntesis del mismo tipo de dendrimeros vía un acoplamiento de tipo Heck, entre un derivado de estireno 52 y un monómero (3,5-dibromobenzaldehído) 51, seguido de una reacción de Wittig con yoduro de metil-trifenilfosfina para generar la función vinílica 54, **Figura 14**

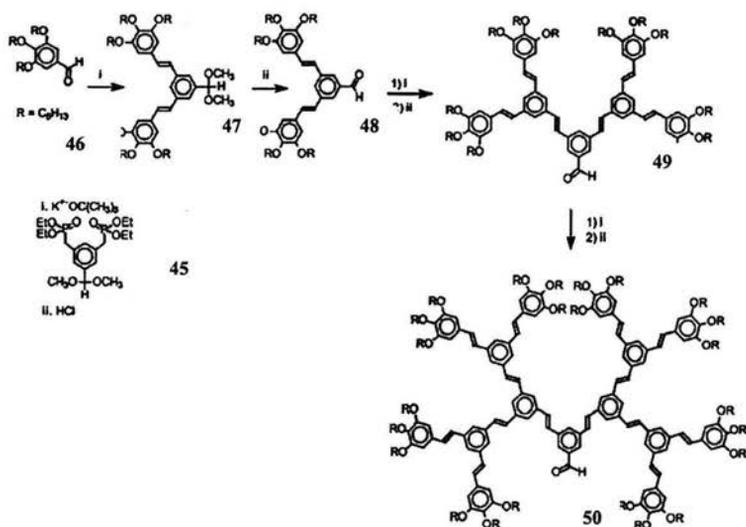


Figura 13. Dendrimeros π -conjugados de poli (aril-éter)

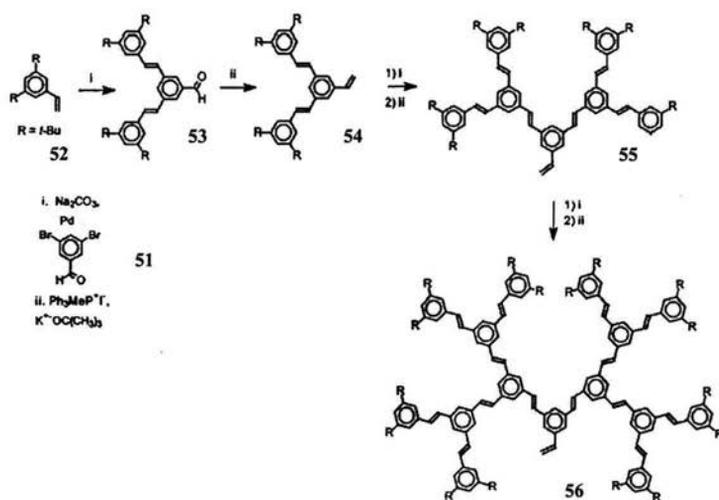


Figura 14. Dendrimeros de tipo poli(aril-alqueno)

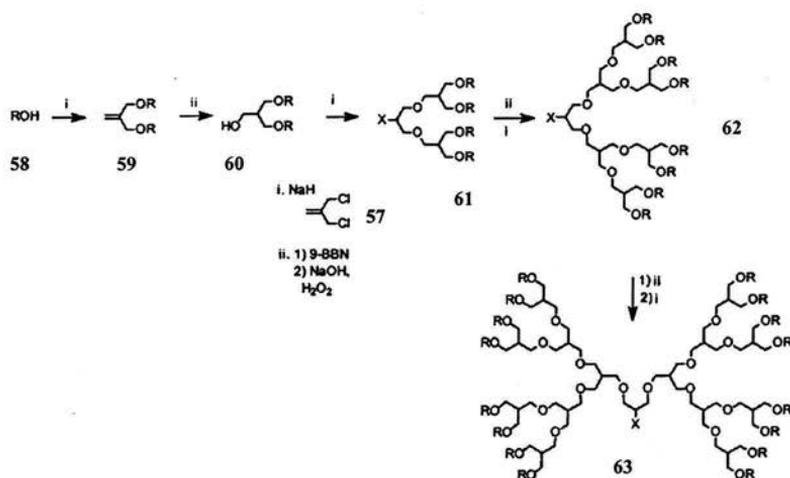


Figura 15. Dendrimero de tipo poli (alquil-éter)

Dendrimeros de tipo poli-bencil-éter utilizando el método convergente fueron preparados por Fréchet a partir del 3-cloro-2-clorometil-propeno **57** como monómero de base, **Figura 15**. Esta síntesis fue iniciada por un acoplamiento de Williamson del monómero sobre un alcohol alifático **58**, obteniéndose el dendron de 1^a generación, conteniendo una doble ligadura en el punto focal **59**. En una etapa posterior, esta doble ligadura fue activada mediante su conversión al alcohol alifático correspondiente **60**. Este último fue nuevamente hecho reaccionar con otra molécula del monómero obteniéndose así un dendron de 2^a generación **61**. La repetición de las etapas de acoplamiento y activación permitió a Fréchet y colaboradores obtener dendrimeros de 3^a **62** y 4^a **63** generación con rendimientos mayores del 70%.

C. DENDRIMEROS CON SISTEMAS π -CONJUGADOS.

La incorporación de sistemas π -conjugados dentro de estructuras dendríticas ha captado un gran interés en el ámbito científico, debido a las interesantes propiedades electrónicas y electroquímicas de las moléculas resultantes. Por ejemplo, ha sido observado que la incorporación de este tipo de sistemas dentro de estructuras dendríticas puede provocar un incremento de la capacidad receptora de luz en dendrimeros fotolumincentes.³⁷

Recientemente, Wang y colaboradores,³⁸ reportaron la síntesis de un dendrimero con sistemas π -conjugados de tipo oligotiofeno ubicados sobre la periferia del dendrimero, utilizando como núcleo del dendrimero un polímero estrella de 1,3,5-oligofenileno (**Figura 16**).

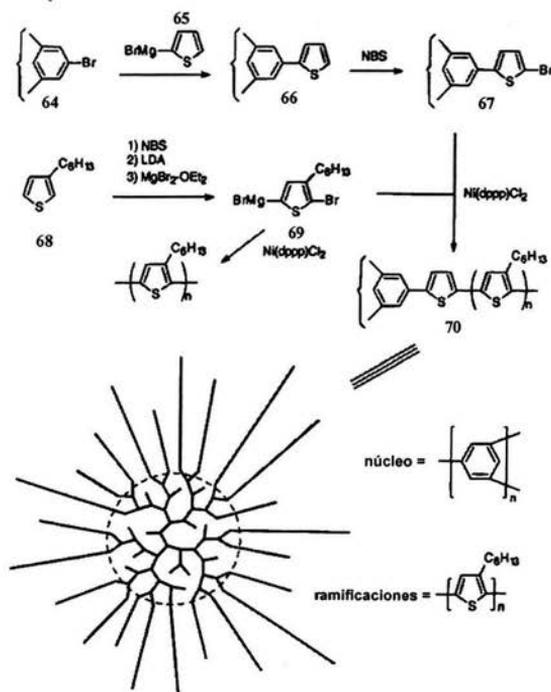


Figura 16. Síntesis de polímeros tipo estrella

Por otra parte, Fréchet y colaboradores,³⁹ desarrollaron una metodología de síntesis para una serie de dendrimeros utilizando sistemas π -conjugados de tipo oligotiofeno con diferentes longitudes. Dendrones de tipo poli(bencil éter) fueron acoplados a dichos oligotiofenos, formando así los dendrimeros correspondientes **81** conteniendo como unidad central o núcleo a un sistema π -conjugado, **Figura 17**.

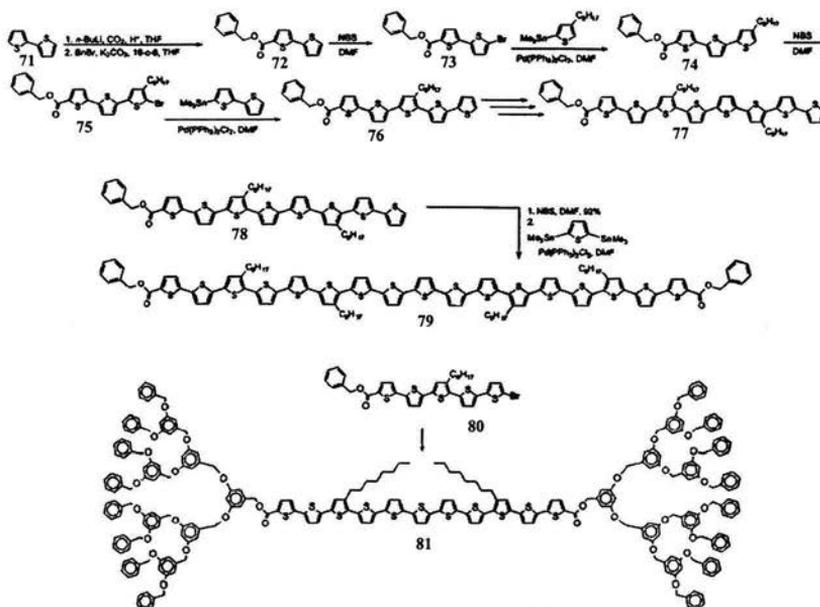


Figura 17. Síntesis de un dendrimero de tipo poli(bencil-éter) con centro de oligotiofeno.

Meijer y colaboradores,⁴⁰ llevaron a cabo la síntesis de dendrimeros mediante la funcionalización de poli(propilenoimina) con sistemas (π -conjugados) derivados de oligo *p*-fenilvinileno **82**, *Error! No se encuentra el origen de la referencia.* Los cuales debido a su carácter anfílico fueron utilizados para la preparación de películas de tipo Langmuir-Blodgett.

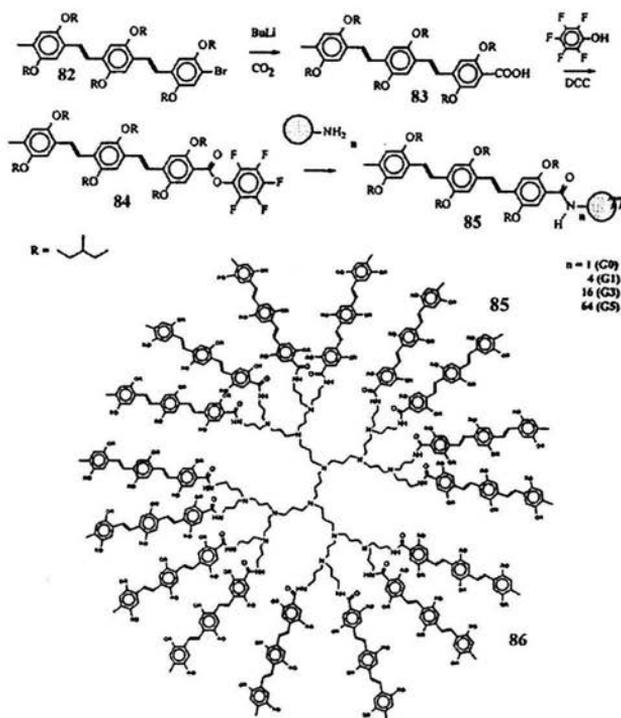


Figura 18. Síntesis de dendrimeros de poli(propilenoimina) conteniendo grupos de tipo oligo(*p*-fenilvinileno) en la periferia.

Si bien, tanto el método divergente como el convergente han sido empleados para la síntesis de una gran variedad de dendrimeros como se mencionó anteriormente, la diferencia principal entre ellos es el número de reacciones de acoplamiento necesarias para la formación de una nueva generación del dendrimer. En el método divergente el número de este tipo de reacciones se incrementa exponencialmente pasando de una generación a otra, de igual manera se observa un incremento del número de defectos estructurales sobre el dendrimer, como resultado de una incompleta activación (o funcionalización) de los centros reactivos o puntos focales. Dichos defectos estructurales, dan origen a la formación de estructuras dendríticas con pesos moleculares y polaridades muy similares, lo que hace que la separación de tales moléculas sea casi imposible de llevar a cabo.

Por lo contrario, en el método convergente el número de reacciones de activación se reduce a activar un solo punto focal, independientemente de la generación del dendrimero, lo que favorece los rendimientos de activación y conduce a una disminución de los defectos estructurales.

Actualmente una gran variedad de dendrimeros han sido reportados, debido a sus propiedades físicas y químicas este tipo de macromoléculas presentan una gran posibilidad de ser aplicadas en diferentes áreas de la ciencia. En un intento por contribuir en este campo de la ciencia, nosotros nos propusimos desarrollar el presente trabajo de investigación.

CAPITULO II

OBJETIVOS

I. OBJETIVOS

Realizar la síntesis de dendrimeros conteniendo como unidad central un sistema π -conjugado de tipo oligofenilenvinileno (OPV) y brazos dendríticos de tipo poli(benciléter).

Con el fin de llevar a cabo este objetivo general es que nos propusimos los siguientes objetivos particulares:

- a) Efectuar la síntesis de un sistema π -conjugado derivado de oligofenilenvinileno (OPV).
- b) Sintetizar dendrones de tipo Fréchet, con cadenas alifáticas de diferente longitud (C_3H_7 y $C_{12}H_{25}$).
- c) Preparar dendrimeros a partir de los dendrones de tipo Fréchet y el sistema π -conjugado, preparados en las etapas anteriores.
- d) Estudiar la influencia del tamaño de los dendrones sobre las propiedades de absorción y electroquímica del sistema π -conjugado.

II. HIPOTESIS

Las propiedades fisicoquímicas de los dendrimeros deben estar en función del tamaño de los dendrones unidos a la unidad central.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

I. PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo experimental fue dividido en 4 etapas:

- La primera etapa, consistió en la síntesis del sistema π -conjugado;
- En la segunda etapa, se realizó la síntesis de dendrones;
- La tercera etapa consistió en la síntesis de los dendrimeros;
- En la cuarta etapa, se realizó el estudio de las propiedades de absorción y electroquímicas de los dendrimeros.

A. SÍNTESIS DEL SISTEMA π -CONJUGADO.

El sistema π -conjugado derivado de OPV fue preparado en 7 etapas de reacción, como se muestra en el esquema de síntesis de la **Figura 19**.

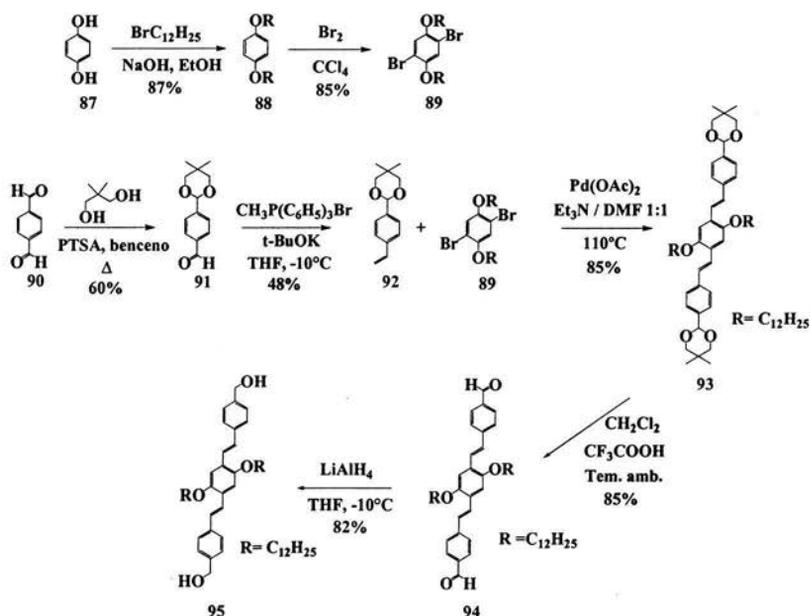


Figura 19. Esquema general de síntesis del sistema π -conjugado

Descripción general de síntesis.

La síntesis del compuesto de OPV se inició con una reacción de alquilación de Williamson entre la hidroquinona (**87**) y el 1-bromododecano en presencia de una base NaOH en EtOH a 80°C,⁴¹ obteniéndose el compuesto alquilado **88** correspondiente, el cual mediante una reacción de halogenación del anillo aromático con bromo en CCl₄, permitió obtener el compuesto halogenado **89**. Por otra parte, la reacción de protección de una de las dos funciones aldehído del tereftaldehído (**90**) con 2,2-dimetil-1,3-propanodiol catalizada con ácido *p*-toluensulfónico, permitió obtener el compuesto monoprotegido **91**, el cual a su vez fue sometido a una reacción de Wittig⁴² con bromuro de metiltrifenilfosfina y *t*-BuOK, lográndose obtener el compuesto de estireno **92**. El compuesto **92** se hizo reaccionar con el compuesto halogenado **89** mediante una reacción de Heck⁴³ utilizando como catalizador acetato de paladio (II) en una mezcla de disolventes: trietilamina y DMF (1:1), obteniéndose así el compuesto di-protegido **93**. La reacción de este compuesto **93** con ácido trifluoroacético en diclorometano⁴⁴ permitió obtener el di-aldehído **94**. Finalmente una reacción de reducción de las funciones aldehído del compuesto **8** con LiAlH₄ en THF a -10°C, permitió generar el diol **95** (sistema π -conjugado) deseado.

Compuesto 88. Este compuesto fue preparado mediante la adición de NaOH (10.9 g, 272.50 mmol) a una solución de hidroquinona (10 g, 90.82 mmol) y 1-bromododecano (54.325 g, 217.96 mmol) en etanol (150 mL). La solución fue calentada a reflujo por 24 h. La mezcla de reacción fue filtrada sobre celita, evaporada y secada. Se realizó una cromatografía en columna para purificar el producto con SiO (CH₂Cl₂/ hexano 1:9), obteniéndose un sólido blanco cristalino, compuesto **88** (35.25 g, 87%).

Caracterización:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz). δ = 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H), 1.26 (s, 36 H), 1.74 (m, 4H), 3.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 6.81 (s, 4H).

¹³C NMR (CDCl₃, 60 MHz) δ = 14.09, 22.67, 26.04, 29.33, 29.40, 29.59, 29.62, 31.91, 68.66, 115.38, 153.20 ppm.

Compuesto 89. Bromo (2.6 ml, 50.591 mmol) fue adicionado a una solución del compuesto **88** (9.04 g, 20.24 mmol) en tetracloruro de carbono (100 mL). La mezcla de reacción resultante fue calentada a 60°C por 24 h. Después de este tiempo de reacción se dejó que la mezcla llegara a temperatura ambiente para realizarle unos lavados con una solución acuosa de NaOH 1 N (2 x 100 mL). La fase orgánica se seco con (Na₂SO₄), se filtró y evaporó. Se realizó una cromatografía en columna para purificar el producto con SiO₂ (Hexano) se obtuvo un sólido blanco cristalino, compuesto **89** (10.395 g, 85%).

Caracterización:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz). δ = 0.88 (t, *J* = 6.75 Hz, 6H), 1.26 (s, 32H), 1.79 (m, 4H), 3.94 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 7.08 (s, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 60 MHz) δ = 14.09, 22.97, 25.91, 29.10, 29.28, 29.33, 29.52, 29.55, 29.63, 70.32, 111.14, 118.48, 150.09 ppm.

Compuesto 91. Una solución de tereftaldehído (**90**) (10 g, 74.55 mmol), 2,2-dimetilpropano-1,3-diol (7.76 g, 74.55 mmol), y una cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico (100 mg) en benceno (300 mL) fue puesta a reflujo por 24 h usando una trampa de Dean-Stark. Después de este tiempo la mezcla de reacción fue evaporada y secada, se realizó una cromatografía en columna con SiO₂ (CH₂Cl₂ / hexano 7:3), obteniéndose un sólido cristalino blanco, compuesto **91** (9.86 g, 60 %).

Caracterización:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz). δ = 0.82 (s, 3H), 1.292 (s, 3H), 3.63 (AB, *J* = 10.5 Hz, 2H) 3.76 (AB, *J* = 10 Hz, 2H), 5.45 (s, 1H), 7.68 (A₂B₂, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.89 (A₂B₂, *J* = 8.4 Hz, 2H), 10.02 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃, 60 MHz) δ = 21.81, 22.97, 30.23, 77.67, 100.71, 126.02, 126.89, 136.62, 144.56, 192.03 ppm.

Compuesto 92. *t*-BuOK (4.32 g, 38.523 mmol) fue adicionado a una solución de **91** (7.71 g, 35.02 mmol) y bromuro de metiltrifenilfosfina (13.76 mg, 38.52 mmol) en THF anhidro (100 mL) a -10°C. La solución fue agitada por 4 h, la reacción fue parada con unas gotas de agua. La fase acuosa fue extraída con CH₂Cl₂. La fase orgánica fue secada con (Na₂SO₄), y evaporada. Se realizó una cromatografía en columna con SiO₂ (CH₂Cl₂/hexano 3:7), obteniéndose el compuesto **92** (3.66 g, 48%).

Caracterización:

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz). δ = 0.79 (s, 3H), 1.29 (s, 3H), 3.63 (d, J = 10.8 Hz, 2H), 3.76 (d, J = 9.99 Hz, 2H), 5.24 (dd, J_{cis} = 10.83 Hz, J_{gem} = 1 Hz 1H), 5.74 (dd, J_{trans} = 17.6 Hz, J_{gem} = 1 Hz 1H), 6.71 (dd, J_{cis} = 10.83, J_{trans} = 17.58 Hz, 1H), 7.43 (A_2B_2 , J = 17.73 Hz, 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 60 MHz) δ = 21.86, 23.02, 77.64, 101.50, 114.16, 126.12, 126.32, 136.55, 137.99, 138.10 ppm.

Compuesto 93. Una mezcla de **92** (3.03 g, 5.02 mmol), **89** (2.628 g, 12.04 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (112 mg, 0.51 mmol), y tri-*o*-tolilfosfina TOP (763 mg, 2.51 mmol) en $\text{Et}_3\text{N}/\text{DMF}$ 1:1 (30 mL) fue agitada y colocada bajo atmósfera de N_2 a 110°C por 48 h. Después de este tiempo la mezcla de reacción fue filtrada y evaporada. Se realizó una cromatografía en columna con SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ 4:6), obteniéndose un sólido amarillo, compuesto **93** (3.75 g, 85%).

Caracterización:

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz). δ = 0.80 (s, 3H), 0.88 (t, J = 6.75 Hz, 6 H), 1.26 (s, 36H), 1.31 (s, 3H), 1.86 (m, 4H), 3.65 (d, J = 10.8 Hz, 2H), 3.78 (d, J = 11.1 Hz, 2H), 4.04 (t, J = 6.45 Hz, 4H), 7.11 (s, 2H), 7.12 (d, J = 16.5 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 17.1 Hz, 2H), 7.5 (A_2B_2 , J = 13.8 Hz, 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 60 MHz) δ = 14.09, 21.88, 22.67, 23.04, 26.26, 29.34, 29.45, 29.63, 30.22, 69.57, 77.65, 101.60, 110.67, 123.84, 126.40, 126.84, 128.45, 137.51, 138.54, 151.11 ppm.

Compuesto 94. CF_3COOH (15 mL) fue adicionado a una disolución de **93** (2.64 g, 3 mmol) en CH_2Cl_2 (50 mL). La solución fue agitada a temperatura ambiente por 2 h. Después del tiempo de reacción la fase orgánica fue lavada con agua (2 x 100 mL), y secada con (Na_2SO_4), nuevamente se filtró, evaporó y secó. Se realizó una cromatografía en columna con SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ 6:4), obteniéndose un sólido de color anaranjado, compuesto **94** (1.26 g, 85%).

Caracterización:

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz). δ = 0.87 (t, J = 6.6 Hz, 6H), 1.25 (s, 36H), 1.89 (m, 4H), 4.08 (t, J = 6.45 Hz, 4H), 7.13 (s, 2H), 7.20 (d, J = 16.5 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 16.5 Hz, 2H), 7.66 (A_2B_2 , J = 8.1 Hz, 4H), 7.87 (A_2B_2 , J = 8.4 Hz, 4H), 9.99 (s, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 60 MHz) δ = 14.10, 22.67, 26.27, 29.33, 29.42, 29.64, 31.89, 69.51, 110.81, 126.89, 127.89, 130.22, 135.21, 143.99, 151.40, 191.51 ppm.

Compuesto 95. Una solución 1 M de LiAlH_4 en THF (3.94 mL, 3.94 mmol) fue adicionada poco a poco a una solución del compuesto **94** (1.26 g, 1.78 mmol) en THF seco (100 mL) a 0°C bajo atmósfera de N_2 la mezcla resultante fue agitada durante 7 h, la reacción fue detenida adicionando unas gotas de MeOH lentamente y 5 ml de agua. La mezcla resultante fue filtrada sobre celita, el filtrado obtenido fue evaporado. Se realizó una cromatografía en columna utilizando SiO_2 (1% MeOH / CH_2Cl_2), se obtuvo un sólido amarillo, compuesto **95** (1.045 g, 82%).

Caracterización:

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz). δ = 0.87 (t, J = 6.7 Hz, 6H), 1.26 (s, 36H), 1.68 (t, J = 8.8 Hz, 2H), 4.05 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 4.69 (s, 4H), 7.12 (s, 2H), 7.13 (d, J = 16.5 Hz, 2H), 7.35 (A_2B_2 , J = 8.1 Hz, 4H), 7.47 (d, J = 16.5 Hz, 2H), 7.52 (A_2B_2 , J = 8.1 Hz, 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 60 MHz) δ = 14.13, 22.7, 26.29, 29.37, 29.47, 29.66, 31.93, 65.21, 69.6, 110.67, 123.58, 126.66, 126.84, 127.34, 128.34, 137.46, 139.95, 151.08

B. SÍNTESIS DE DENDRONES.

1. Síntesis de dendrones con cadenas alifáticas de propanoxi.

Esta segunda etapa consistió en la síntesis de los dendrones de poli(benciléter) variando el tamaño de las cadenas alifáticas sobre la periferia. La ruta de síntesis empleada es descrita en el esquema de la **Figura 20**, y esta basada en la metodología propuesta por Fréchet.²⁸

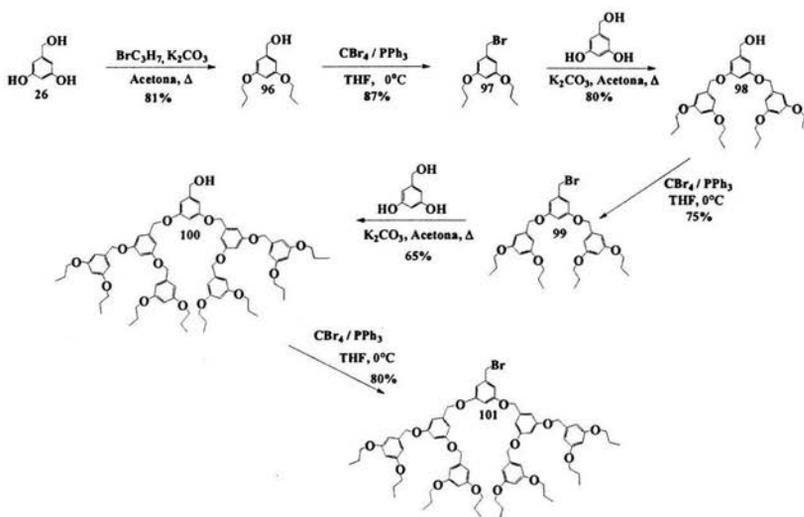


Figura 20. Esquema general de reacción de síntesis de dendrones con propanoxi.

Descripción general de síntesis.

La síntesis de estos dendrones fue iniciada mediante una reacción de alquilación de las dos funciones fenol del alcohol 3,5 dihidroxibencilico (**26**) en presencia de 1-bromopropano utilizando como base K_2CO_3 en acetona a reflujo, obteniéndose el compuesto alquilado **96**, el cual posteriormente fue hecho reaccionar con tetrabromuro de carbono y trifenilfosfina en THF a 0°C , lo que permitió obtener el bromuro bencilico **97** (dendron de 1ª generación). La

reacción de este dendron de 1ª generación con el alcohol 3,5 dihidroxibencílico utilizando K_2CO_3 como base y acetona a reflujo, seguido de la bromación del alcohol bencílico **98** con tetrabromuro de carbono y trifenilfosfina en THF, permitió preparar el dendron de 2ª generación **99**. Finalmente la obtención del dendron de 3ª generación **101**, fue lograda mediante la alquilación del alcohol 3,5 dihidroxibencílico con el bromuro bencílico **99** (dendron de 2ª generación) seguido de la bromación del bencil alcohol **100**. Todos los dendrones fueron obtenidos con rendimientos aceptables (mayores al 60%).

Compuesto 96 (G₁-OH). K_2CO_3 (19.72 g, 142.71 mmol) fue adicionado a una solución del alcohol 3,5 dihidroxibencílico **26** (5 g, 35.67 mmol) y 1-bromopropano (10.53 g, 85.62 mmol) en acetona (150 mL). La mezcla de reacción fue calentada a 80°C por 48 h. El producto obtenido se lavó con una solución acuosa de NaCl saturada, para eliminar el exceso de agua se adicionó (Na_2SO_4) anhidro, posteriormente se filtró y evaporó a sequedad. Se realizó una cromatografía en columna con SiO_2 (CH_2Cl_2 /hexano 6:4), para obtener un producto aceitoso, compuesto **96** (6.48 g, 81%).

Caracterización:

IR (CH_2Cl_2): en donde se observan señales a 3607 (O-H).

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.02 (t, J = 7.4 Hz, 6H), 1.80 (m, 4H), 3.90 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 4.61 (d, J = 0.4 Hz, 2H), 6.38 (t, J = 2.3 Hz, 1H), 6.5 (d, J = 2.3Hz, 2H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.4 MHz): δ = 10.49, 22.53, 65.39, 69.52, 100.49, 105.01, 143.17, 160.46 ppm.

Compuesto 97 (G₁-Br). Trifenilfosfina (4.56 g, 17.28 mmol) fue adicionada a una solución del alcohol 3,5-dipropanoxibencílico **96** (2.6 g, 11.59 mmol) y tetrabromuro de carbono (5.76 g, 17.38 mmol) en THF seco (100 mL), se agito durante 8 horas y se mantuvo a 0°C. El producto obtenido fue secado mediante la evaporación del THF. Finalmente se realizó una cromatografía en columna con SiO_2 (CH_2Cl_2 / hexano 1:9), obteniéndose un producto aceitoso, compuesto **97** (2.9 g, 87%).

Caracterización:

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.02 (t, J = 7.3 Hz, 6H), 1.79 (m, 4H), 3.89 (t, J = 6.4Hz, 4H), 4.4 (s, 2H), 6.38 (t, J = 2.4Hz, 1H), 6.51 (d, J = 2.1Hz, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.4 MHz): $\delta = 10.49, 22.53, 33.76, 69.60, 101.44, 107.40, 139.52, 160.40$ ppm.

Compuesto 98 (G₂-OH). K_2CO_3 (2.98 g, 21.588 mmol) fue adicionada a una solución del compuesto **97** (3.72 g, 12.953 mmol) con el alcohol 3,5 dihidroxibencílico (0.76 g, 5.39 mmol) y una cantidad catalítica de éter 18-corona-6 (0.1 g) en acetona anhidra (100 mL). La mezcla de reacción resultante fue calentada a reflujo durante 48 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción fue filtrada sobre celita y el producto obtenido se evaporó a sequedad. Para purificar el producto se realizó una cromatografía en columna con SiO_2 (CH_2Cl_2 / hexano 6:4), obteniéndose un aceite viscoso, compuesto **98** (2.93 g, 80%).

Caracterización:

IR (CHCl_3): 3421 cm^{-1} (O-H).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 1.02$ (t, $J = 7.4$ Hz, 12H), 1.78 (m, 8H), 3.90 (t, $J = 6.6$ Hz, 8H), 4.61 (s, 4H), 4.95 (s, 2H), 6.38 (t, $J = 2.3$ Hz, 2H), 6.40 (t, $J = 2.3$ Hz, 1H), 6.5 (d, $J = 2.3$ Hz, 4H), 6.65 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.4 MHz): $\delta = 10.51, 22.54, 65.31, 69.54, 70.06, 100.77, 101.30, 105.68, 138.98, 143.34, 160.11, 160.47$ ppm.

Compuesto 99 (G₂-Br). Trifenilfosfina (2.1g, 7.97 mmol) fue adicionada a una solución de **98** (2.93 g, 5.31 mmol) y tetrabromuro de carbono (2.64 g, 7.97 mmol) en THF seco (100 mL) a 0°C durante 8 h. Después de que se llevó a cabo la reacción el producto crudo fue extraído con CH_2Cl_2 . El producto obtenido se filtró y evaporó. Se purificó el producto mediante cromatografía en columna SiO_2 (CH_2Cl_2 / hexano 1:9), obteniéndose un aceite de color viscoso, compuesto **99** (2.45 g, 75%).

Caracterización:

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 1.02$ (t, $J = 7.5$ Hz, 12H), 1.79 (m, 8H), 3.90 (t, $J = 6.4$ Hz, 8H), 4.41 (s, 2H), 4.94 (s, 4H), 6.41 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H), 6.53 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 6.54 (d, $J = 2.1$ Hz, 4H), 6.62 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.4 MHz): $\delta = 10.51, 22.56, 33.60, 69.57, 70.18, 100.90, 102.23, 105.74, 108.14, 138.76, 139.70, 160.02, 160.50$ ppm.

Compuesto 100 (G₃-OH). K₂CO₃ (861 mg, 6.227 mmol) fue adicionada a una solución del compuesto **99** (2.3 g, 3.73 mmol), alcohol 3,5 dihidroxibencílico (**26**) (218 mg, 1.55 mmol) y una cantidad catalítica de éter 18-corona-6 (0.1 g) en acetona seca (100 mL). La mezcla resultante fue calentada por 48 h. Después de este tiempo de reacción se filtró mediante celita y se evaporó a sequedad. Se realizó una cromatografía en columna con SiO₂ (CH₂Cl₂/hexano 9:1), obteniéndose un aceite viscoso, compuesto **100** (1.8 g, 65%).

Caracterización:

IR (CHCl₃): 3436 cm⁻¹ (O-H).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.02 (t, *J* = 7.3 Hz, 24H), 1.78 (m, 16H), 3.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 16H), 4.95 (s, 8H), 4.96 (s, 4H), 6.40 (t, *J* = 2.4 Hz, 4H), 6.52 (t, *J* = 2.4 Hz, 2H), 6.55 (d, *J* = 2.1 Hz, 8H), 6.56 (s, 1H), 6.59 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 6.65 (d, *J* = 2.1 Hz, 4H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75.4 MHz): δ = 10.49, 22.55, 29.26, 31.69, 53.82, 65.28, 69.59, 69.99, 70.16, 100.91, 101.31, 101.64, 105.75, 106.35, 138.98, 139.24, 160.15, 160.51 ppm.

Compuesto 101 (G₃-Br). Trifenilfosfina (585 mg, 2.23 mmol) fue adicionada a una solución del compuesto **100** (1.8 g, 1.48 mmol) y tetrabromuro de carbono (740 mg, 2.23 mmol) en THF (100 mL) a 0°C durante 8 h. El producto crudo fue extraído con CH₂Cl₂. El producto obtenido se filtró y evaporó. Se purificó el producto mediante una cromatografía en columna SiO₂ (CH₂Cl₂/hexano 1:9), obteniéndose un aceite viscoso de color café, compuesto **101** (1.67 g, 80%).

Caracterización:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.02 (t, *J* = 7.4 Hz, 24H), 1.78 (m, 16H), 3.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 16 H), 4.41 (s, 2H), 4.95 (s, 12H), 6.40 (t, *J* = 2.2 Hz, 4H), 6.53 (s, 2H), 6.55 (d, *J* = 2.2 Hz, 8H), 6.57 (s, 1H), 6.62 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 6.66 (d, *J* = 2.2 Hz, 4H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75.4 MHz): δ = 10.51, 22.53, 33.58, 69.62, 70.03, 70.12, 100.80, 101.61, 102.13, 105.69, 106.36, 108.12, 138.89, 139.74, 159.94, 160.11, 160.46 ppm.

2. Síntesis de dendrones con cadenas alifáticas de dodeciloxi.

Se empleó la misma metodología descrita en la sección anterior (**Figura 20**) para la preparación de una segunda serie de dendrones pero esta vez utilizando cadenas alifáticas de mayor longitud (dodecil). El esquema de síntesis para esta nueva serie de dendrones es presentado en la **Figura 21**.

Descripción general de síntesis.

La síntesis de esta nueva serie de dendrones fue iniciada mediante una reacción de alquilación de las dos funciones fenol del alcohol 3,5 dihidroxibencílico (**26**) en presencia de 1-bromododecano utilizando como base K_2CO_3 en acetona a reflujo, obteniéndose el derivado alquilado **102**, el cual posteriormente fue hecho reaccionar con tetrabromuro de carbono y trifenilfosfina en THF a $0^\circ C$, lo que permitió obtener el bromuro bencílico **103** (dendron de 1^a generación). La reacción de este dendron de 1^a generación con el alcohol 3,5 dihidroxibencílico utilizando K_2CO_3 como base y acetona a reflujo, seguido de la bromación del alcohol bencílico **104** con tetrabromuro de carbono y trifenilfosfina en THF, permitió preparar el dendron de 2^a generación **105**. Finalmente la obtención del dendron de 3^a generación **107**, fue lograda mediante la alquilación del alcohol 3,5 dihidroxibencílico con el bromuro bencílico **105** (dendron de 2^a generación) seguido de la bromación del bencil alcohol **106** y obtener el compuesto **107** (dendron de 3^a generación).

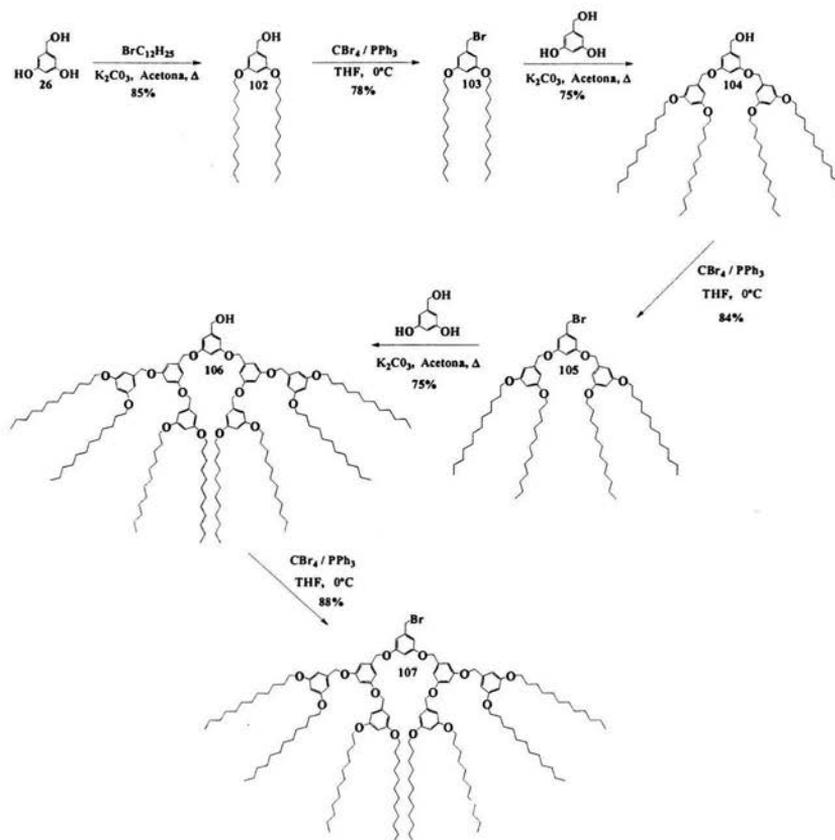


Figura 21. Esquema general de la síntesis de dendrones con cadenas dodeclicas.

Compuesto 102 (G₁-OH). K_2CO_3 (39.45 g, 285.44 mmol) fue adicionado a una solución de alcohol 3,5 dihidroxibencílico **26** (10 g, 71.36 mmol) y 1-bromododecano (42.69 g, 171.26 mmol) en acetona (150 mL). La mezcla resultante fue calentada a 80°C por 48 h. Después de este tiempo la mezcla de reacción fue evaporada, secada y filtrada sobre celita. El producto obtenido es un líquido de color café el cual se extrajo con CH_2Cl_2 . A la fase orgánica se le adicionó una solución de NaCl y posteriormente fue lavada con agua, se secó con (Na_2SO_4) y

el compuesto se purificó por cromatografía en columna con SiO₂ (CH₂Cl₂ / hexano 6:4), obteniéndose así un sólido blanco, compuesto **102** (28.9 g, 85%).

Caracterización:

IR (CHCl₃): 3608 cm⁻¹ (O-H).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H), 1.26 (s, 36 H), 1.76 (m, 4H), 3.93 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 4.61 (s, 2H), 6.37 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 6.49 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75.4 MHz): δ = 14.09, 22.87, 25.7, 26.02, 29.25, 29.36, 29.58, 31.90, 32.79, 63.08, 65.44, 68.03, 100.52, 105.02, 143.16, 160.52 ppm.

Compuesto 103 (G₁-Br). Trifenilfosfina (2.86 g, 10.91 mmol) fue adicionada a una solución del compuesto **102** (4 g, 8.393 mmol) y tetrabromuro de carbono (3.62 g, 10.91 mmol) en THF seco (100 mL) a 0°C durante 8 h. El producto crudo fue extraído con CH₂Cl₂, se filtró, evaporó y finalmente se realizó una cromatografía en columna con SiO₂ (CH₂Cl₂/hexano 2:8), obteniéndose así un sólido blanco, compuesto **103** (3.34 g, 78%).

Caracterización:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H), 1.26 (s, 36H), 1.71-1.80 (m, 4H), 3.92 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 4.4 (s, 2H), 6.37 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 6.51 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75.4 MHz): δ = 14.10, 22.68, 26.02, 20.21, 29.33, 29.37, 29.56, 29.58, 29.62, 29.65, 31.91 ppm.

Compuesto 104 (G₂-OH). K₂CO₃ (1.505 g, 10.892 mmol) fue adicionado a una solución del compuesto **103** (3.343 g, 6.535 mmol), alcohol 3,5 dihidroxibencílico (0.0381 g, 2.723 mmol) y como catalizador éter 18-corona-6 (0.1 g) en acetona seca (100 mL). La mezcla resultante fue calentada a reflujo durante 48 h. Después de este tiempo la mezcla de reacción se filtró sobre celita y se evaporó para secar. Se realizó una cromatografía en columna con SiO₂ (CH₂Cl₂/hexano 6:4), obteniéndose un aceite de color café, compuesto **104** (5.2 g, 75%).

Caracterización:

IR (CHCl₃): 3419 cm⁻¹ (O-H).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 12H), 1.26 (s, 72 H), 1.76 (m, 8H), 3.93 (t, *J* = 6.6 Hz, 8H), 4.62 (s, 2H), 4.94 (s, 4H), 6.39 (t, *J* = 2.2 Hz, 2H), 6.53 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 6.54 (d, *J* = 2.1 Hz, 4H), 6.6 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.4 MHz): $\delta = 14.09, 22.67, 26.05, 29.26, 29.33, 29.40, 29.61, 31.91, 65.34, 68.08, 70.12, 100.8, 101.34, 105.7, 138.97, 143.34, 160.16, 160.51$ ppm.

Compuesto 105 (G₂-Br). Trifenilfosfina (1.67 g, 6.36 mmol) fue adicionada a una solución del compuesto **104** (5.17 g, 4.89 mmol) y tetrabromuro de carbono (2.12 g, 6.36 mmol) en THF seco (100 mL) a 0°C durante 8 h. El producto fue extraído con CH_2Cl_2 . Se realizó una cromatografía en columna con SiO_2 (CH_2Cl_2 /hexano 1:4), obteniéndose un sólido blanco, compuesto **105** (5.17 g, 84%).

Caracterización:

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0.88$ (t, $J = 6.7$ Hz, 12H), 1.26 (s, 72), 1.74 (m, 8H), 3.93 (t, $J = 6.4$ Hz, 8H), 4.62 (s, 2H), 4.95 (s, 4H), 6.4 (t, $J = 2.2$ Hz, 2H), 6.53 (t, $J = 2$ Hz, 1H), 6.55 (d, $J = 2.1$ Hz, 4H), 6.61 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.4 MHz): $\delta = 14.11, 22.67, 26.06, 29.26, 29.35, 29.41, 29.6, 29.63, 29.66, 31.91, 65.34, 68.08, 70.11, 100.8, 101.32, 105.71, 138.97, 143.35, 160.16, 160.51$ ppm.

Compuesto 106 (G₃-OH). K_2CO_3 (974 mg, 7.05 mmol) fue adicionado a una solución del compuesto **105** (3.17 g, 2.82 mmol), alcohol 3,5 dihidroxibencílico (164 mg, 1.17 mmol) y como catalizador éter 18-corona-6 (0.1 g) en acetona anhidra (70 mL). La mezcla resultante fue calentada a reflujo por 48 h. Después de este tiempo de reacción la mezcla fue filtrada sobre celita, evaporada y secada. Se realizó una cromatografía en columna con SiO_2 (CH_2Cl_2 /hexano 6:4), obteniéndose un aceite de color café, compuesto **106** (4.1 g, 75%).

Caracterización:

IR (CHCl_3): 3422 cm^{-1} (O-H).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0.87$ (t, $J = 6.6$ Hz, 24H), 1.26 (s, 144), 1.76 (m, 16H), 3.93 (t, $J = 6.6$ Hz, 16H), 4.62 (s, 4H), 4.95 (s, 8H), 6.39 (t, $J = 2.2$ Hz, 4H), 6.52 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H), 6.54 (d, $J = 2$ Hz, 8H), 6.57 (d, $J = 2$ Hz, 2H), 6.6 (d, $J = 2.3$ Hz, 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.4 MHz): $\delta = 14.10, 22.68, 26.05, 29.26, 29.41, 29.58, 29.63, 29.66, 31.91, 65.36, 68.07, 70.13, 100.8, 101.33, 105.7, 138.97, 143.35, 160.18, 160.51$ ppm.

Compuesto 107 (G₃-Br). Trifenilfosfina (585 mg, 2.23 mmol) fue adicionada a una solución del compuesto **106** (1.8 g, 1.48 mmol) y tetrabromuro de carbono (740 mg, 2.23 mmol) en THF anhidro (100 mL) a 0°C durante 8 h. El THF fue evaporado y secado. Se realizó una cromatografía en columna con SiO₂ (CH₂ Cl₂/hexano 1:9), obteniéndose un aceite de color café, compuesto **107** (1.67 g, 88%).

Caracterización:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 24H), 1.29 (s, 144 H), 1.75 (m, 16H), 3.96 (t, *J* = 6.4 Hz, 16 H), 4.56 (s, 2H), 5.0 (s, 12H), 6.41 (t, *J* = 2.2 Hz, 4H), 6.52 (t, *J* = 2.2 Hz, 2H), 5.54 (s, 1H), 6.58 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 6.6 (d, *J* = 2.4 Hz, 8H), 6.63 (d, *J* = 2.4 Hz, 4H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75.4 MHz): δ = 14.1, 22.68, 26.05, 29.26, 29.35, 29.41, 29.6, 29.63, 29.66, 31.92, 65.34, 68.08, 70.12, 100.8, 101.32, 105.7, 138.97, 143.35, 160.16, 160.51 ppm.

C. SÍNTESIS DE DENDRIMEROS.

La síntesis de los dendrimeros conteniendo como unidad central al sistema π -conjugado derivado de OPV, fue realizada en una sola etapa de reacción entre cada uno de los diferentes dendrones preparados (97, 99, 101, 103, 105 y 107) y el diol 26, como se muestra en el esquema de la **Figura 22**. Esta reacción se llevó a cabo en dos pasos: primero el diol 26 fue hecho reaccionar con dos equivalentes de *t*-BuOK en DMF, seguido de la adición de una disolución del dendron correspondiente en DMF. De esta forma fue posible preparar dos series de dendrimeros, cada una de ellas compuesta por tres derivados.

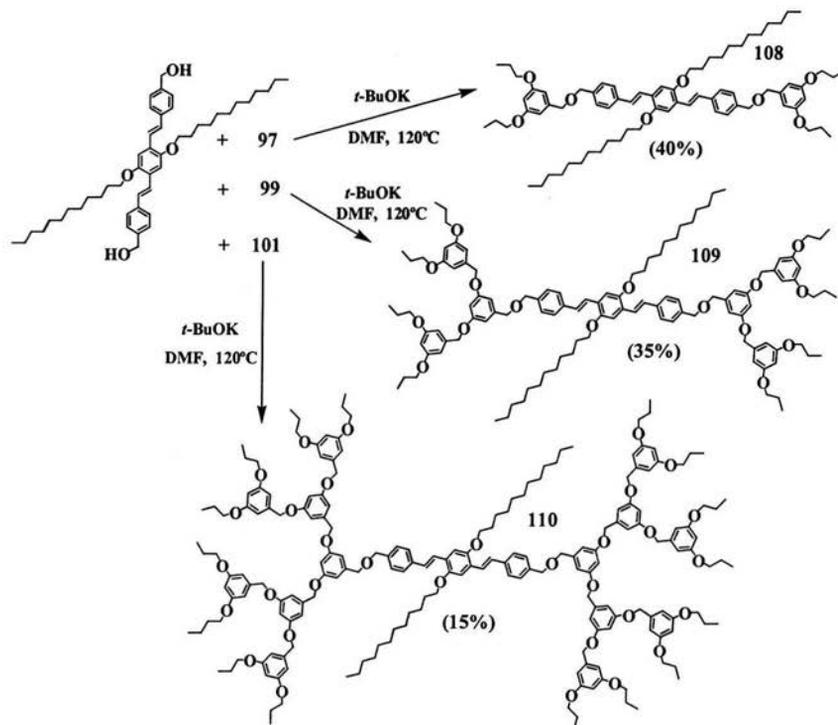


Figura 22. Síntesis de dendrimeros con cadenas de propanoxi.

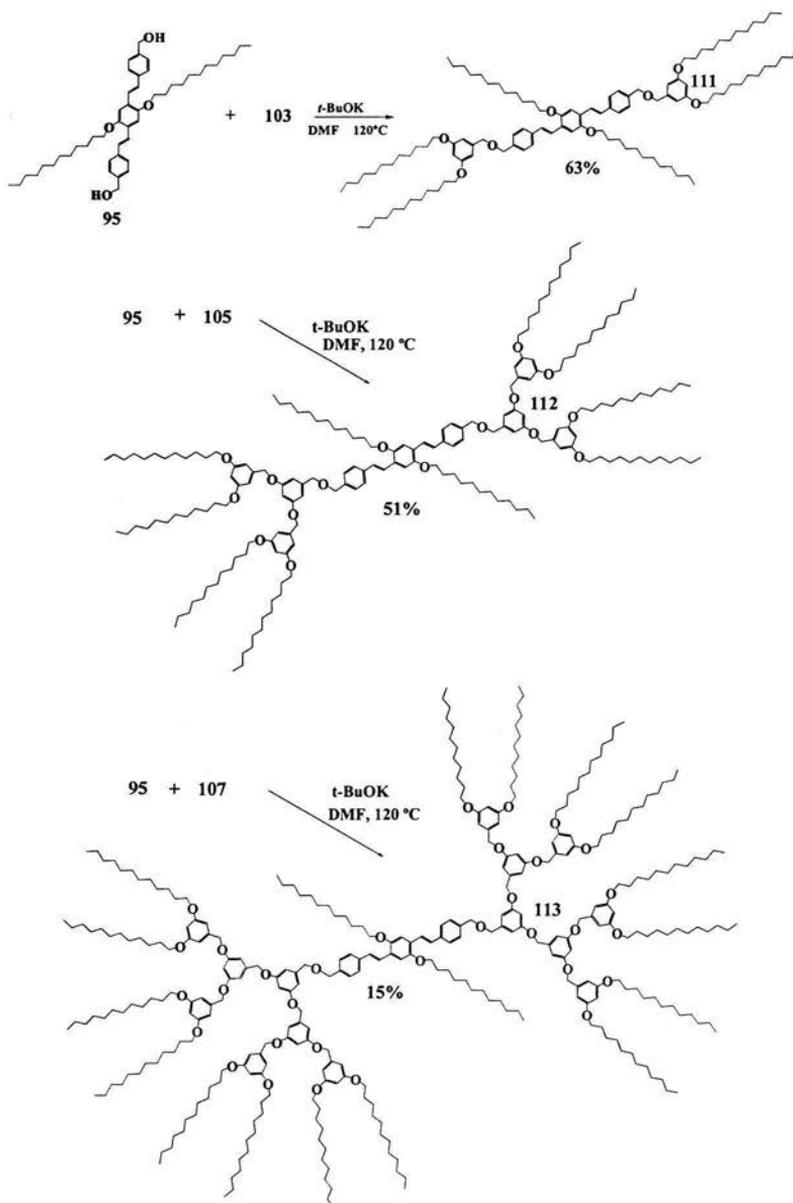


Figura 23. Síntesis de dendrimeros con cadenas de dodeciloxi.

Dendrimero 108. *t*-BuOK (31.6 mg, 0.2812 mmol) fue adicionado a una solución del diol **95** (0.1 g, 0.14 mmol) en DMF anhidra (50 mL) a 120°C bajo atmósfera de N₂. La solución fue agitada por 30 min, una solución del dendron **97** (96.9 mg, 0.34 mmol) en DMF anhidra (10 mL) fue adicionada a la solución inicial, la mezcla de reacción fue agitada y calentada durante 48 h. Después de este tiempo la mezcla de reacción fue evaporada y secada. Se realizó una cromatografía en columna utilizando SiO₂ (CH₂Cl₂/Hexano 7:3), obteniendo un sólido amarillo, compuesto **108** (63 mg, 40 %).

Caracterización:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz). δ = 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H), 1.05 (t, *J* = 7.5 Hz, 12H), 1.26 (s, 36 H), 1.51-1.6 (m, 4H), 1.70-1.91 (m, 8H), 3.90 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H), 4.07 (q, *J* = 12.6 Hz, 4H), 4.43 (s, 4H), 4.46 (s, 4H), 6.38 (t, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.5 (d, *J* = 2.3 Hz, 4H), 7.12 (s, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.15 (d, *J* = 17.5 Hz, 1H), 7.18 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H), 7.36 (A₂B₂, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.48 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H), 7.52 (A₂B₂, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H), 7.66 (A₂B₂, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.86 (A₂B₂, *J* = 8.2 Hz, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 60 MHz) δ = 10.51, 14.11, 22.67, 26.05, 26.29, 29.33, 29.44, 29.64, 31.90, 65.20, 65.48, 68.08, 69.60, 100.58, 105.06, 110.57, 110.95, 123.44, 126.75, 126.82, 127.13, 127.38, 128.95, 130.22, 132.26, 135.08, 137.33, 140.17, 143.16, 144.20, 151.05, 151.49, 160.54 ppm.

Dendrimero 109. *t*-BuOK (31.6 mg, 0.2812 mmol) fue adicionado a una solución del diol **95** (0.1 g, 0.14 mmol) en DMF anhidra (50 mL) a 120°C bajo atmósfera de N₂ la solución fue agitada durante 30 min, una solución del dendron **99** (207.7 mg, 0.34 mmol) en DMF anhidra (10 mL) fue adicionada a la solución inicial, la mezcla de reacción fue agitada y calentada durante 24 h. Después de este tiempo la mezcla fue evaporada y secada. Se realizó una cromatografía en columna utilizando SiO₂ (CH₂Cl₂/Hexano 7:3), obteniendo un sólido amarillo, compuesto **109** (88 mg, 35%).

Caracterización:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz). δ = 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H), 1.05 (t, *J* = 6.5 Hz, 24H), 1.25 (s, 36 H), 1.49-1.61 (m, 4H), 1.70-1.91 (m, 16H), 3.91 (t, *J* = 6.5 Hz, 16H), 4.06 (q, *J* = 12.6 Hz, 4H), 4.62 (s, 4H), 4.71 (s, 8H), 4.94 (s, 4), 6.40 (t, *J* = 2.3 Hz, 4H), 4.53 (s, 2H), 6.55 (d, *J* = 2.2 Hz, 8H), 6.61 (d, *J* = 2.2 Hz, 4H), 4H), 7.13 (s, 1H), 7.14 (s, 1H), 7.15 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 7.18 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H), 7.37 (A₂B₂, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.48 (d, *J* = 17 Hz, 1H), 7.53

(A₂B₂, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 16.5$ Hz, 1H), 7.66 (A₂B₂, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.87 (A₂B₂, $J = 8.2$ Hz, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 60 MHz) $\delta = 10.49, 14.09, 22.67, 26.04, 26.27, 29.25, 29.32, 29.39, 29.57, 29.6, 29.69, 65.15, 68.08, 69.57, 70.23, 100.84, 105.82, 108.94, 110.67, 123.56, 126.67, 126.85, 127.35, 128.36, 137.44, 138.73, 140.05, 151.1, 160.15, 160.48$ ppm.

Dendrimero 110. *t*-BuOK (24.7 mg, 2.22×10^{-1} mmol) fue adicionado a una solución con el diol **95** (78.5 mg, 1.1×10^{-1} mmol) en DMF anhidra (50 mL) a 120°C bajo atmósfera de N₂, la solución fue agitada durante 30 min, una solución del dendron **101** (78.6 mg, 1.1×10^{-1} mmol) en DMF anhidra (10 mL) fue adicionada a la solución inicial. La mezcla de reacción fue agitada y calentada durante 48 h. Después de este tiempo la mezcla fue evaporada y secada. Se realizó una cromatografía en columna utilizando SiO₂ (CH₂Cl₂/Hexano 7:3), obteniendo un sólido amarillo, compuesto **110** (50 mg, 15%).

Caracterización:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz). $\delta = 0.88$ (t, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.01 (t, $J = 7.3$ Hz, 48H), 1.25 (s, 36H), 1.71-1.81 (m, 32 H), 1.84-1.91 (m, 4H), 3.89 (t, $J = 6.6$ Hz, 32H), 3.96 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 4.61 (s, 4H), 4.70 (s, 4H), 4.94 (s, 16H), 4.96 (s, 8H), 6.4 (t, $J = 2.2$ Hz, 8H), 6.53 (t, $J = 2.1$ Hz, 4H), 6.55 (d, $J = 3$ Hz, 16H), 6.56 (s, 2H), 6.59 (d, $J = 2.1$ Hz, 4H), 6.65 (d, $J = 2.1$ Hz, 8H), 7.12 (s, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.15 (d, $J = 17.7$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 16.5$ Hz, 1H), 7.36 (A₂B₂, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 7.53 (A₂B₂, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 16.5$ Hz, 1H), 7.65 (A₂B₂, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.86 (A₂B₂, $J = 8.1$ Hz, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 60 MHz) $\delta = 10.51, 14.10, 22.55, 22.68, 26.28, 29.34, 29.45, 29.62, 29.65, 29.70, 31.91, 65.19, 65.58, 70.15, 100.88, 105.74, 106.34, 110.56, 110.94, 123.44, 125.93, 126.75, 126.82, 127.14, 127.36, 127.90, 128.96, 130.23, 135.1, 137.32, 138.96, 139.2, 140.19, 144.18, 151.06, 151.50, 160.14, 160.49$ ppm.

Dendrimero 111. *t*-BuOK (13.6 mg, 1.21×10^{-1} mmol) fue adicionado a una solución del diol **95** (43.3 mg, 6.6×10^{-2} mmol) en DMF anhidra (50 mL) a 120°C bajo atmósfera de N₂. La solución fue agitada durante 30 min, una solución del dendron **103** (0.17 g, 337.51 μ mol) en DMF anhidra (10 mL) fue adicionada a la mezcla resultante fue agitada y calentada durante 12 h. Después de este tiempo la mezcla de reacción fue evaporada y secada. Se realizó

una cromatografía en columna utilizando SiO₂ (CH₂Cl₂/Hexano 7:3), obteniéndose un sólido amarillo, compuesto **111** (63 mg, 63 %).

Caracterización:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz). δ = 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 18 H), 1.25 (s, 108 H), 1.68-1.81 (m, 4H), 1.83-1.91 (m, 8H), 3.93 (t, *J* = 6.4 Hz, 8H), 4.06 (q, *J* = 12.5, Hz, 4H), 4.61 (s, 4H), 4.71 (s, 4H), 7.12 (s, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.15 (d, *J* = 17 Hz, 1H), 7.18 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 7.37 (A₂B₂, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.48 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 7.53 (A₂B₂, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 7.66 (A₂B₂, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.87 (A₂B₂, *J* = 8.4 Hz, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 60 MHz) δ = 14.1, 22.67, 26.04, 26.29, 29.34, 29.44, 29.64, 65.18, 65.48, 68.08, 69.6, 100.58, 105.06, 110.57, 110.95, 123.44, 125.93, 126.75, 126.82, 127.13, 127.38, 128.95, 130.22, 132.26, 135.09, 137.33, 138.59, 140.17, 143.16, 144.2, 148.96, 151.05, 151.49, 160.54 ppm.

Dendrimero 112. *t*-BuOK (15.8 mg, 1.40 x 10⁻¹ mmol) fue adicionado a una solución con el diol **95** (50 mg, 7.03 x 10⁻² mmol) en DMF anhidra (50 mL) a 120°C bajo atmosfera de N₂. La solución fue agitada por 30 min, una solución del dendron **105** (170.10 mg, 1.68 x 10⁻¹ mmol) en DMF anhidra (10 mL) fue adicionada a la solución inicial, la mezcla de reacción fue agitada y calentada durante 24 h. Después de este tiempo la mezcla de reacción fue evaporada y secada. Se realizó una cromatografía en columna con SiO₂ (CH₂Cl₂/Hexano 7:3), obteniéndose un sólido amarillo, compuesto **112** (0.10 g, 51%).

Caracterización:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz). δ = 0.87 (t, *J* = 6 Hz, 18 H), 1.25 (s, 180 H), 1.67-1.80 (m, 16H), 1.83-1.91 (m, 4H), 3.92 (t, *J* = 6.4 Hz, 16H), 4.06 (q, *J* = 12.6, Hz, 4H), 4.63 (s, 4H), 4.70 (s, 12H), 6.37 (t, *J* = 2.1 Hz, 4H), 6.48 (s, 2H), 6.49 (d, *J* = 2.1 Hz, 8H), 6.75 (d, *J* = 2.1 Hz, 4H), 7.12 (s, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.15 (d, *J* = 17 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 7.36 (A₂B₂, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.47 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 7.53 (A₂B₂, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.62 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 7.65 (A₂B₂, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.86 (A₂B₂, *J* = 8.1 Hz, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 60 MHz) δ = 14.10, 22.68, 26.05, 26.28, 29.26, 29.34, 29.45, 29.65, 29.70, 65.19, 65.48, 68.07, 68.47, 69.51, 69.61, 100.57, 105.06, 109.29, 110.56, 110.96, 123.44, 125.93, 126.76, 126.82, 127.14, 127.38, 127.91, 128.96, 130.23, 135.1, 137.34, 140.16, 144.19, 151.06, 151.05, 160.55, 160.90 ppm.

Dendrimero 113. *t*-BuOK (15.8 mg, 1.406×10^{-1} mmol) fue adicionado a una disolución del diol **95** (50 mg, 7.03×10^{-2} mmol) en DMF anhidra (50 mL) a 120°C bajo atmósfera de N₂. La solución fue agitada durante 30 min, una solución del dendron **107** (385.10 mg, 1.68×10^{-1} mmol) en DMF anhidra (10 mL) fue adicionada a la solución inicial, la mezcla de reacción fue agitada y calentada durante 48 h. Después de este tiempo de reacción la mezcla fue evaporada y secada. Se realizó una cromatografía en columna con SiO₂ (CH₂Cl₂/Hexano 7:3), obteniéndose un sólido amarillo, compuesto **113** (0.1 g, 17%).

Caracterización:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz). δ = 0.87 (t, J = 6.4 Hz, 54H), 1.25 (s, 324H), 1.72-1.82 (m, 32 H), 1.84-1.91 (m, 4H), 3.89 (t, J = 6.4 Hz, 32H), 4.06 (q, J = 12.6 Hz, 4H), 4.71 (s, 8H), 4.95 (s, 16H), 5.01 (s, 8H), 6.38 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 6.40 (t, J = 2.2 Hz, 8H), 6.5 (d, J = 2.3 Hz, 4H), 6.55 (d, J = 2 Hz, 16H), 6.57 (d, J = 2.2 Hz, 4H), 6.66 (d, J = 2 Hz), 7.12 (s, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.15 (d, J = 17 Hz, 1H), 7.18 (d, J = 16.4 Hz, 1H), 7.36 (A₂B₂, J = 8.2 Hz, 2H), 7.48 (d, J = 17 Hz, 1H), 7.53 (A₂B₂, J = 7.9 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 16.4 Hz, 1H), 7.66 (A₂B₂, J = 8.2 Hz, 2H), 7.86 (A₂B₂, J = 8.2 Hz, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃, 60 MHz) δ = 14.10, 22.55, 22.68, 26.28, 29.34, 29.45, 29.62, 29.65, 29.70, 31.91, 65.19, 65.58, 70.15, 100.88, 105.74, 106.34, 110.56, 110.94, 123.44, 125.93, 126.75, 126.82, 127.14, 127.36, 127.90, 128.96, 130.23, 135.1, 137.32, 138.96, 139.2, 140.19, 144.18, 151.06, 151.50, 160.14, 160.49 ppm.

Falta página

N° 46

CAPITULO IV

DISCUSION DE RESULTADOS

I. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

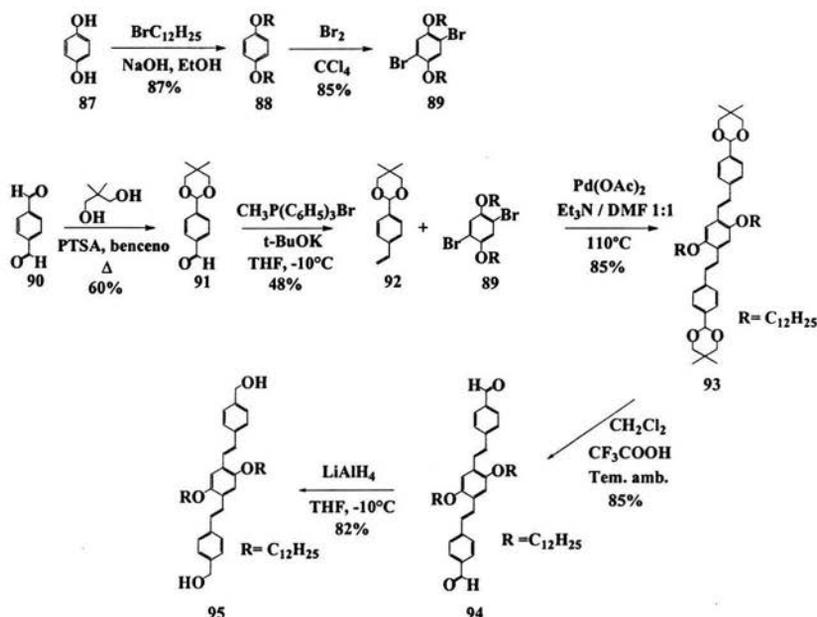
A. SISTEMA π -CONJUGADO.

Figura 19. Esquema general de síntesis del sistema π -conjugado.

La estructura del compuesto de OPV **95**, fue confirmada por espectrometría de masas mediante la técnica de FAB^+ . En el espectro de masas se observa un pico a una relación masa/carga de: $m/z = 711$, que corresponde a la masa esperada. Una vez obtenida la masa del compuesto **95** este fue caracterizado por IR en el espectro se observa una banda ancha a 3373 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones del enlace O-H, lo que confirma la presencia de los grupos hidroxilos de la molécula. De igual manera el compuesto **95** fue caracterizado por RMN de ^1H , en el cual se observa a 0.87 ppm un triplete asignado a los protones de los metilos δ correspondientes a la cadena alifática; entre 1.82 y 1.91 ppm se observa un multiplete para los protones de los metilenos en posición β de la cadena alifática; mientras

que para los protones de los metilenos en posición α se presenta un triplete a 4.04 ppm. Para los protones de los metilenos (protones **a**) adyacentes al grupo hidroxilo se observa un singlete a 4.69 ppm. A campos mas bajos (7-8 ppm), se observan los desplazamientos químicos correspondientes a los protones aromáticos: un singlete a 7.11 ppm corresponde a los protones del anillo aromático central (protones **b**), a 7.13 ppm se observa un doblete que corresponde a uno de los dos protones vinílicos H'' , con una constante de acoplamiento de 16.5 Hz, a 7.35 ppm se observa un doblete para los protones aromáticos en posición o , correspondientes a los anillos aromáticos externos; a 7.47 ppm se tiene el doblete correspondiente al segundo protón vinílico H' con una constante de acoplamiento de 16.8 Hz, finalmente, a 7.52 ppm se tiene un doblete para los protones aromáticos en posición m correspondientes a los anillos aromáticos externos de la molécula como se puede observar en la **Figura 24**.

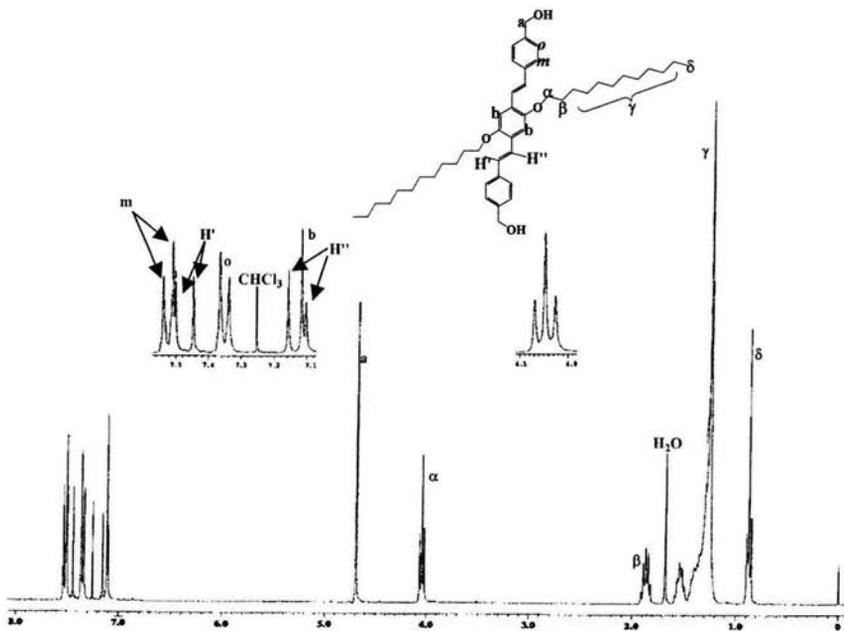


Figura 24. Espectro de RMN de 1H ($CDCl_3$, 300 MHz) del sistema π -conjugado 95.

De acuerdo con los datos de resonancia magnética nuclear de ^1H y en base a las constantes de acoplamiento de los protones vinílicos del sistema, confirmamos que el compuesto **95** presenta una isomería de tipo *trans*.

B. DENDRONES.

Las estructuras de los seis diferentes dendrones sintetizados: dendrones con cadenas de propanoxi (**97**, **99** y **101**) y de dodeciloxi (**103**, **105** y **107**) fueron confirmadas mediante RMN de ^1H , ^{13}C , IR y espectrometría de masas.

1. Dendrones con cadenas alifáticas de propanoxi.

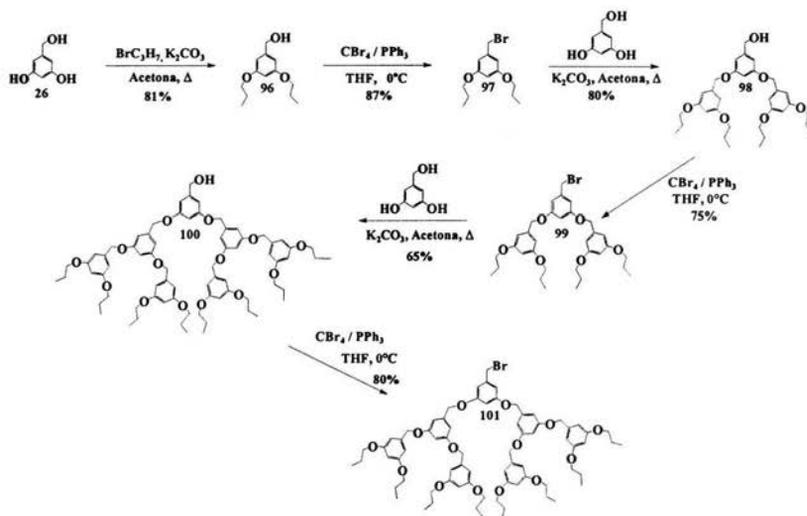


Figura 20. Síntesis de dendrones con cadenas alifáticas de propanoxi.

La formación de los dendrones **97**, **99** y **101** (bromuros bencílicos) a partir de los alcoholes bencílicos correspondientes **96**, **98** y **100** respectivamente, fue confirmada por espectroscopía de infrarrojo. En la Figura 25, se presentan los espectros de IR para el alcohol y bromuro bencílico de tercera generación (dendrones **100** y **101**), en donde se observa

claramente la desaparición de la banda de vibración correspondiente al grupo alcohol (---O-H) a $\sim 3436\text{ cm}^{-1}$ y la aparición de una señal en el espectro de IR del bromuro bencílico 101 a 757 cm^{-1} que corresponde a los modos vibracionales del enlace C-Br. Esto mismo fue observado para el caso de los dendrones 97 y 99 de 1^a y 2^a generación, respectivamente.

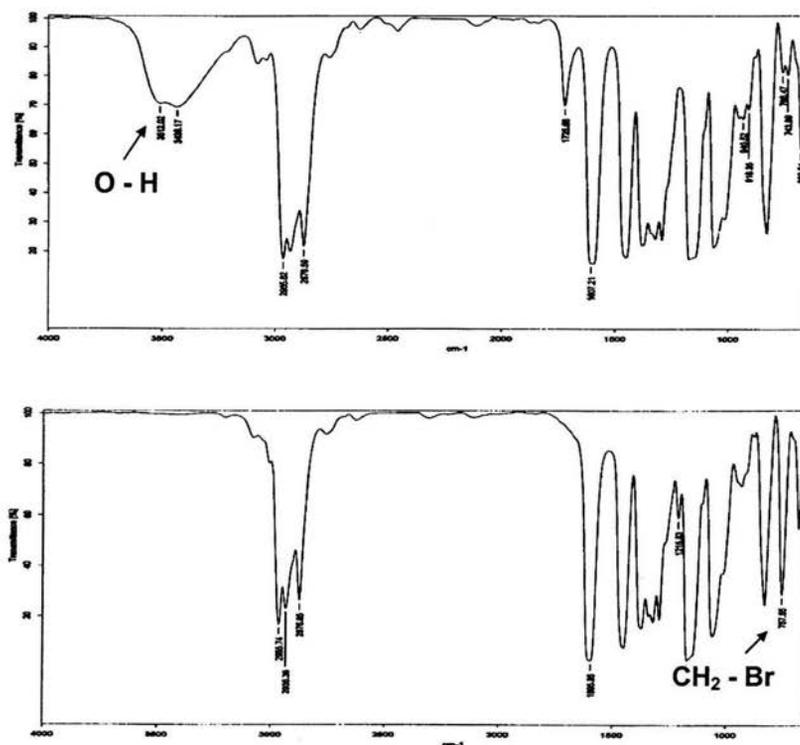


Figura 25. Espectro de IR para los dendrones con cadenas alifáticas de propanoxi 100 y 101.

Por otra parte, la estructura de estos dendrones también fue confirmada mediante espectrometría de masas utilizando la técnica de FAB⁺. En la **Figura 26**, se presenta el espectro de masas correspondiente al dendron de 3^a generación 100, observándose un pico a una relación masa/carga de: $m/z = 1208$, que corresponde a la masa esperada del dendron. Para el caso de los dendrones de 1^a y 2^a generación (97 y 99) se obtuvieron picos a una

relación masa/carga de: $m/z = 224.14$ y 552.31 respectivamente, que corresponden con las masas de los dendrones.

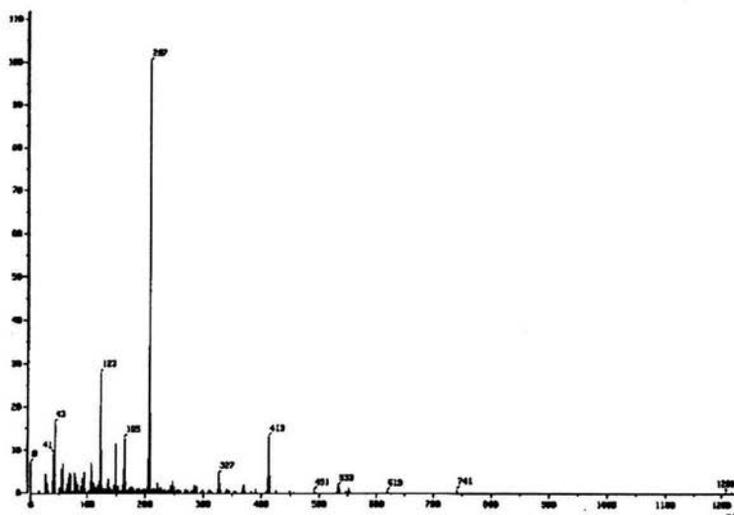


Figura 26. Espectrometría de masas del compuesto 100.

Sin embargo el ion molecular más estable se encuentra a una relación $m/z = 207$ y este es generado por la pérdida de un grupo metil fenil dipropil éter.

De igual manera todos y cada uno de los compuestos intermediarios fueron caracterizados por RMN ^1H y en la **Figura 27**, presento los espectros de RMN de ^1H de los tres dendrones con cadenas alifáticas de propanoxi (97, 99 y 101). En el espectro se observa que en la región entre 1 y 4 ppm, no hay diferencia alguna en los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a los protones de las cadenas alifáticas H_α , H_β y H_γ . Mientras que en la región entre 6 y 7 ppm, se observan diferencias en las señales de los protones aromáticos para cada uno de los dendrones. Para el caso del dendron de 1ª generación 97, se observan dos señales a 6.38 y 6.51 ppm, correspondientes a los dos diferentes tipos de protones aromáticos H_p y H_o , respectivamente. Mientras que para el dendron de 2ª generación 99, se presentan dos nuevas señales a 6.54 y 6.62 ppm adicionales a las correspondientes a la unidad del dendron de 1ª generación, y las cuales corresponden a los protones aromáticos H_p' , H_o' , respectivamente de la nueva unidad central del dendron. Para el caso del dendron de 3ª

generación 101, se tiene la presencia de dos nuevas señales a 6.62 y 6.66 ppm que corresponden a los protones aromáticos $H_{p''}$, $H_{o''}$, respectivamente de la nueva unidad central del dendron.

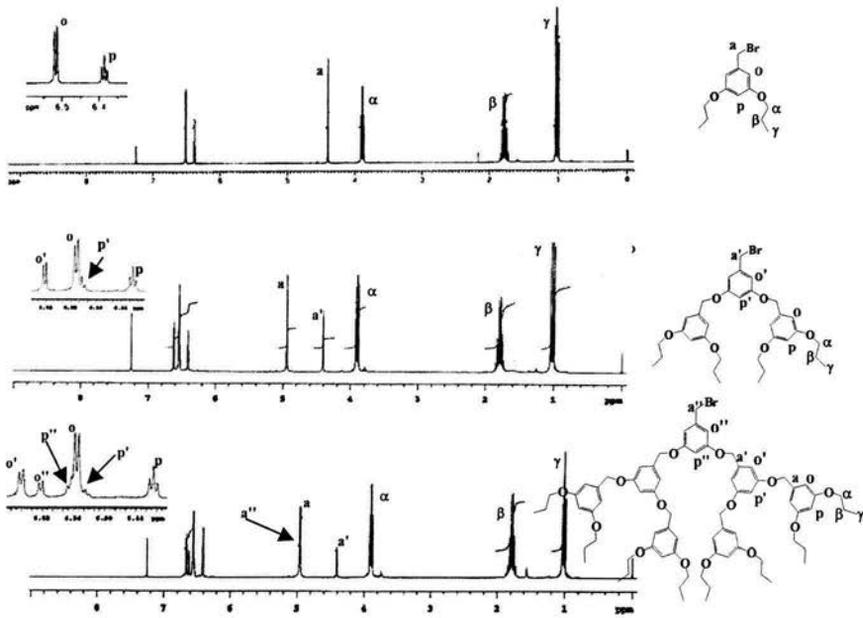


Figura 27. RMN^1H para los dendrones con cadenas alifáticas de propanoxi.

2. Dendrones con cadenas alifáticas de dodeciloxi.

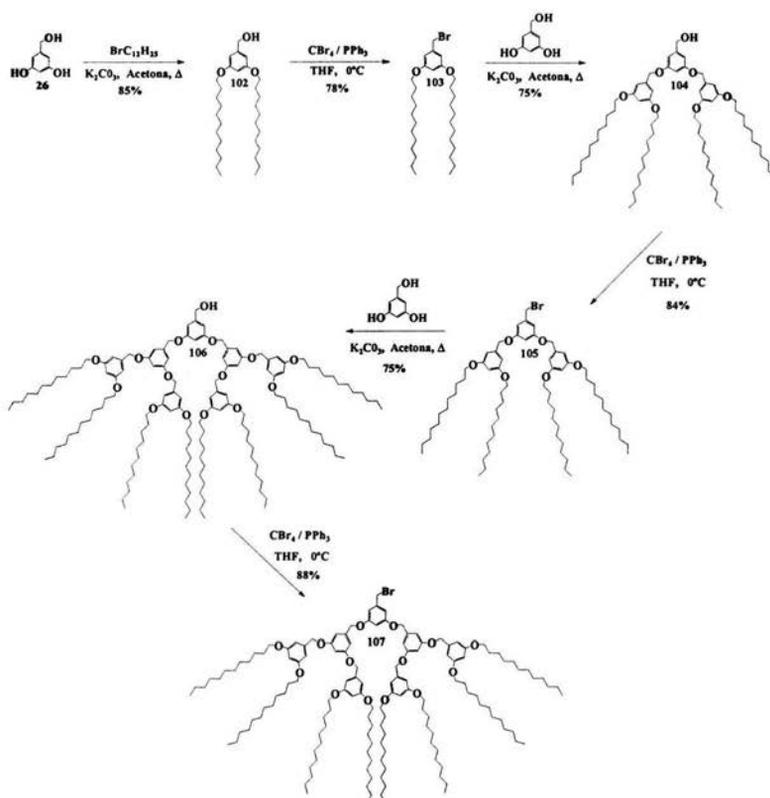


Figura 21. Síntesis de dendrones con cadenas alifáticas de dodeciloxi.

Los dendrones con cadenas alifáticas de dodeciloxi fueron caracterizados mediante RMN ^1H . En la Figura 28, se presentan los espectros correspondientes a los dendrones de 1^a (103), 2^a (105) y 3^a (107) generación. De esta figura se puede observar que en la región del espectro entre 1 y 4 ppm, no hay diferencia en los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a los protones de las cadenas alifáticas H_α , H_β , H_γ , H_δ , independientemente del tamaño del dendron, observándose solo cambios en la relación de sus integrales. Por lo contrario, a campos bajos (región entre 6 y 7 ppm) se observan diferencias en las señales

correspondientes a los protones aromáticos de los tres dendrones. Para el caso del dendron **103** de 1ª generación se observan dos señales a 6.37 y 6.51 ppm, correspondientes a los dos diferentes tipos de protones aromáticos **H_p** y **H_o**, respectivamente. Mientras que para el dendron **105** de 2ª generación, se presentan dos nuevas señales a 6.55 y 6.61 ppm adicionales a las correspondientes al dendron de 1ª generación, las cuales corresponden a los protones aromáticos **H_p'**, **H_o'**, respectivamente de la nueva unidad central del dendron. Para el caso del dendron **107** de 3ª generación se puede observar la presencia de dos nuevas señales a 6.57 y 6.61 ppm que corresponden a los protones aromáticos **H_p''** y **H_o''**, respectivamente.

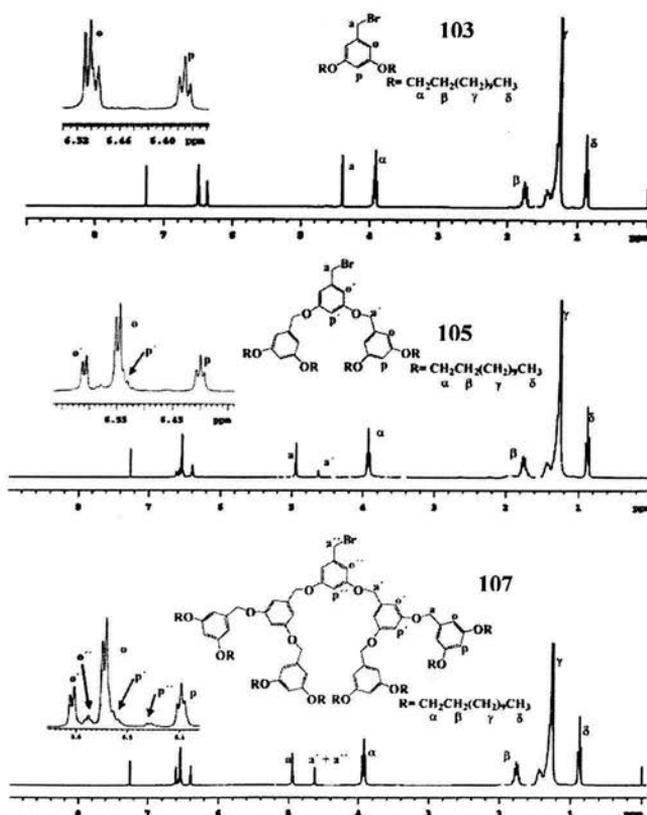
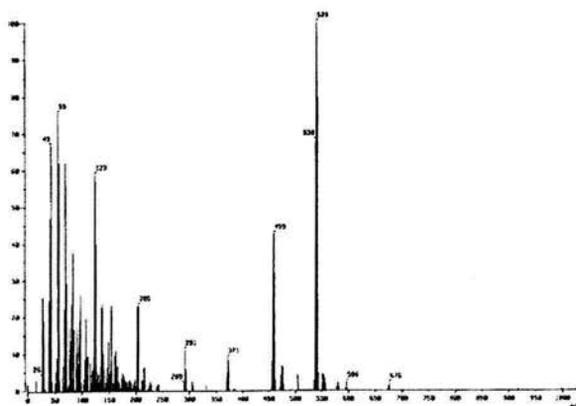


Figura 28. RMN¹H para los dendrones con cadenas de doceciloxi

La masa del compuesto **103** se confirmó mediante espectrometría de masas utilizando la técnica de FAB⁺. En el espectro de masas obtenido para el dendron de 1^a generación **103** (Figura 29), se observa un pico a una relación masa/carga de: $m/z = 539$, correspondiente a la masa del dendron esperada. Otra de las técnicas empleadas para identificar el compuesto **103** fue por espectroscopía de infrarrojo en donde se observa una banda de absorción a 835 cm^{-1} correspondiente a los modos vibracionales del enlace C-Br.



DENDRIMEROS CON CADENAS ALIFATICAS DE PROPANOXI

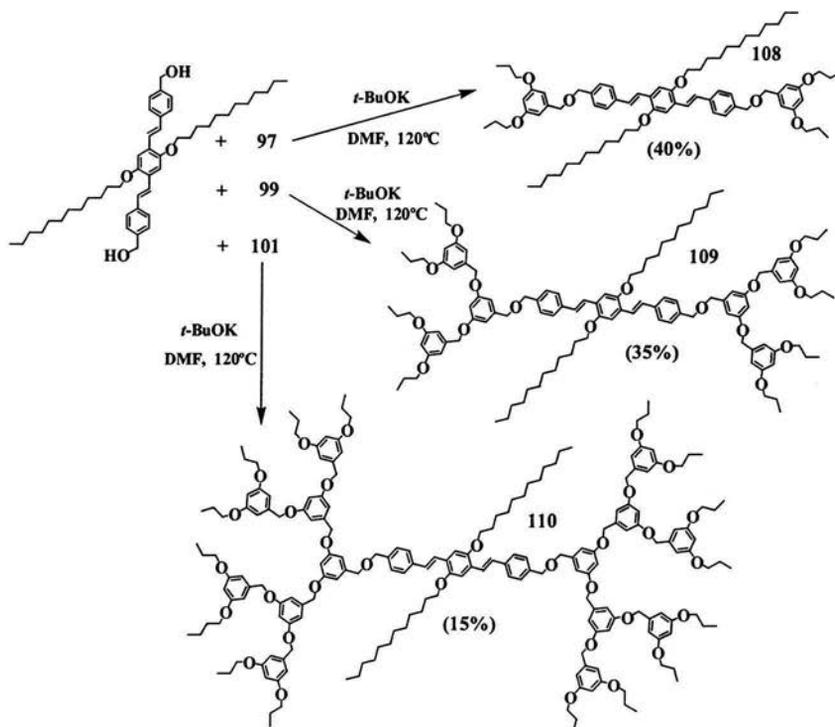


Figura 22. Síntesis de dendrimeros a partir de dendrones con cadenas de propanoxi.

Se sintetizaron los dendrimeros de 1^a, 2^{da} y 3^{era} generación, compuestos **108**, **109** y **110** a partir de los dendrones **97**, **99** y **101** los cuales poseen cadenas de propanoxi. Resulta interesante señalar que los rendimientos de reacción para cada uno de los dendrimeros son influenciados por el tamaño del dendron. Observándose que conforme el tamaño del dendron aumenta los rendimientos de los dendrimeros disminuyen, ésto probablemente se deba a un impedimento estérico provocado por el tamaño del dendron.

La estructura de los dendrimeros se confirmó por RMN de ^1H (CDCl_3 , 300MHz). En la **Figura 30** se presentan los espectros de los dendrimeros **108**, **109** y **110**, como se puede observar de 1.0 - 4.5 ppm, no se observan diferencias en los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a los protones de las cadenas alifáticas **H α** , **H β** y **H γ** . En este mismo campo se observan las señales de los protones de las cadenas alifáticas **H α'** , **H β'** , **H γ'** y **H δ'** unidas al sistema conjugado. Entre 4.5 a 5.5 ppm se observan cuatro nuevas señales correspondientes a los protones **Ha**, **Ha'**, **Ha''** y **Hb** bencílicos y en la región entre 6 y 8 ppm, se observan diferencias en las señales correspondientes a los protones aromáticos para el caso del dendrimero **108** de 1^a generación se observan dos señales a 6.38 y 6.51 ppm, correspondientes a los dos protones aromáticos **H p** y **H o** , respectivamente. Mientras que para el dendrimero **109** de 2^a generación, se observan cuatro señales a 6.38, 6.51, 6.55 y 6.61 ppm las cuales corresponden a los protones aromáticos **H p'** , **H o'** del dendrimero. Para el caso de dendrimero **110** de 3^a generación se observan seis señales correspondientes a los protones **H p''** y **H o''** a 6.38, 6.51, 6.55, 6.61, 6.53 y 6.59 ppm respectivamente. Además también se pueden observar las señales correspondientes a los protones aromáticos que contiene el sistema π -conjugado, a 7.12 ppm se observa una señal para el protón **H g** , la señal a 7.13 ppm es para el protón **H g'** , las señales a 7.15 y 7.18 ppm corresponden a los protones **H c'** y **H d'** , a 7.36 ppm se observan los protones del sistema A_2B_2 asignados como **H e'** , la señal observada a 7.47 corresponde al protón **H c** y a 7.53 ppm se observan los protones **H m'** , la señal a 7.63 ppm se asignó al protón **H d** mientras que para los protones **H e** la señal es observada a 7.65 ppm, finalmente la señal observada a 7.86 ppm corresponde a los protones **H m** .

DENDRIMEROS CON CADENAS ALIFATICAS DE DODECILOXI

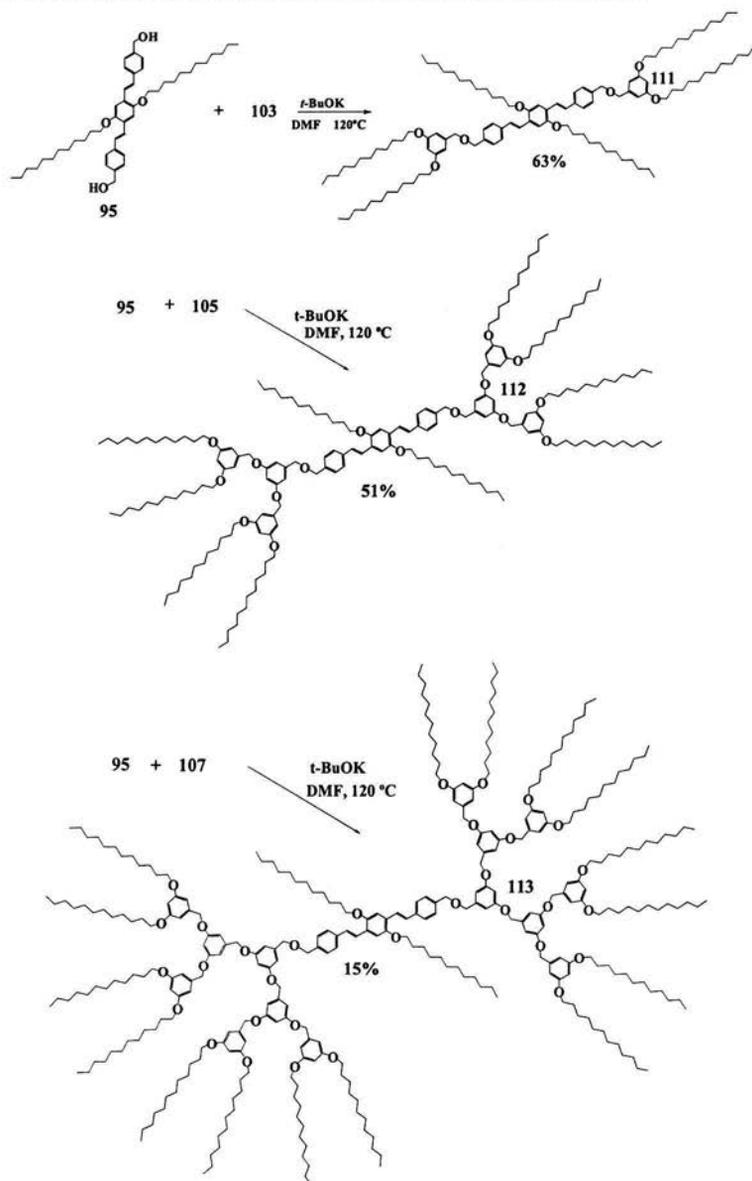


Figura 23. Síntesis de dendrones con cadenas alifáticas de dodeciloxi.

La obtención de dendrimeros a partir de los compuestos **103**, **105** y **107** que presentan cadenas alifáticas de dodeciloxi, se confirmaron por RMN de ^1H (CDCl_3 , 300MHz). En las **Figura 30**, **32** y **33** se presentan los espectros de los dendrimeros **111**, **112** y **113**, como se puede observar a campo alto de 1.0 - 4.5 ppm, se observan los protones de las cadenas alifáticas **H α** , **H β** y **H γ** . En este mismo campo se observan las señales de los protones de las cadenas alifáticas **H α'** , **H β'** , **H γ'** y **H δ'** unidas al sistema π conjugado. De 4.5-5.5 ppm se observan cuatro señales correspondientes a los protones bencílicos **Ha**, **Ha'**, **Ha''** y **Hb** y en la región entre 6 y 8 ppm, se observan diferencias en las señales correspondientes a los protones aromáticos para el caso del dendrimero **111** de 1^a generación, dos señales a 6.36 y 6.50 ppm, corresponden a los dos protones aromáticos **H p** y **H o** , respectivamente. Mientras que para el dendrimero **112** de 2^a generación, se presentan cuatro señales a 6.37, 6.48, 6.50 y 6.75 ppm que corresponden a los protones aromáticos **H p** , **H p'** , **H o** , **H o'** del dendrímtero. Para el caso de dendrimero **113** de 3^a generación se observan seis señales correspondientes a los protones **H p''** , **H p** , **H o''** , **H o** , **H p'** , **H o'** a 6.38, 6.40, 6.50, 6.55, 6.57 y 6.66 ppm respectivamente. Además también se pueden observar las señales correspondientes a los protones aromáticos que contiene el sistema π -conjugado, a 7.12 ppm se observa una señal para el protón **H g** , la señal a 7.13 ppm es para el protón **H g'** , las señales a 7.15 y 7.18 ppm corresponden a los protones **H c'** y **H d'** , a 7.36 ppm se observan los protones del sistema A_2B_2 asignados como **H e'** la señal observada a 7.47 es del protón **H c** y la señal a 7.53 ppm corresponde a los protones **H m'** , la señal a 7.63 ppm corresponde a **H d** mientras que para los protones **H e** la señal observada es a 7.65 ppm, finalmente la señal observada a 7.86 ppm corresponde a los protones **H m** .

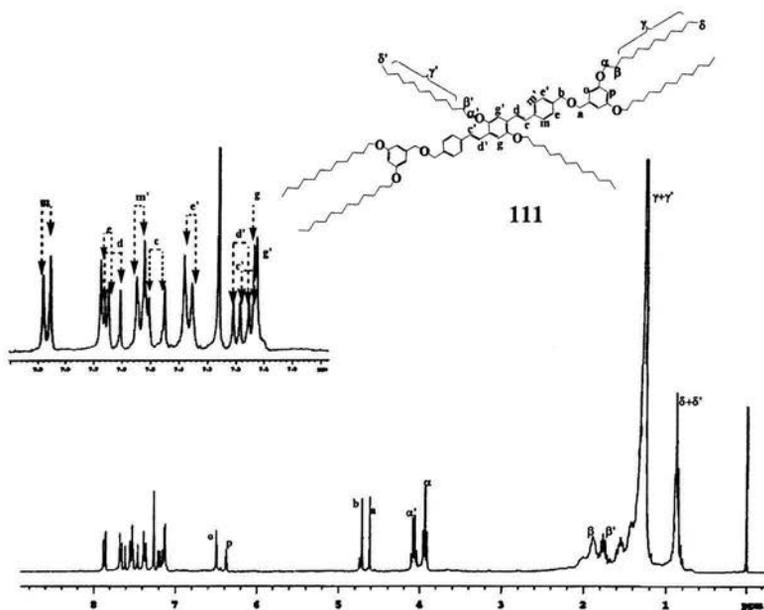


Figura 31. Dendrimer de primera generación con cadenas dodeclicas.

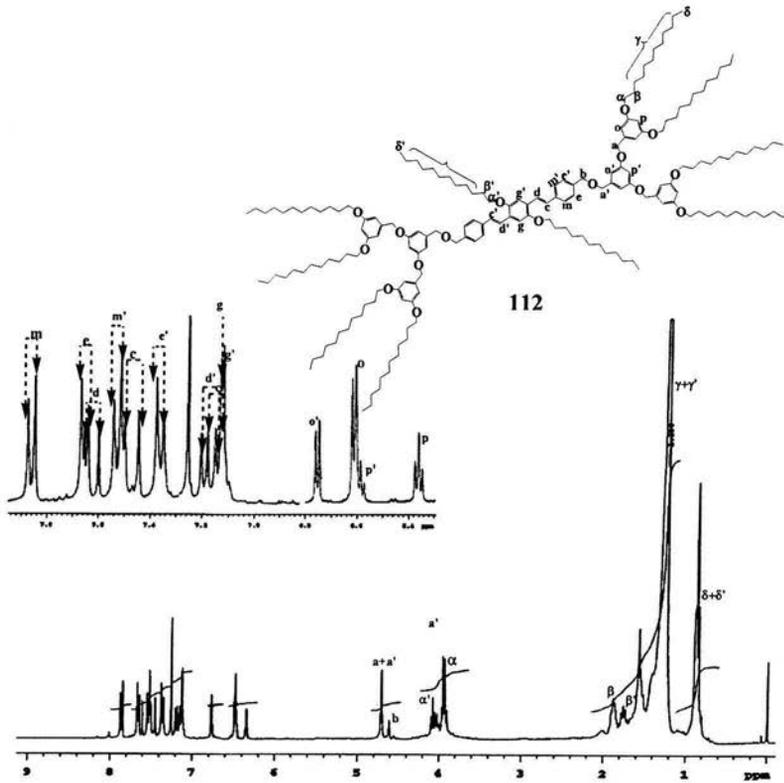


Figura 32. Dendrimero de segunda generación con cadenas dodeclicas.

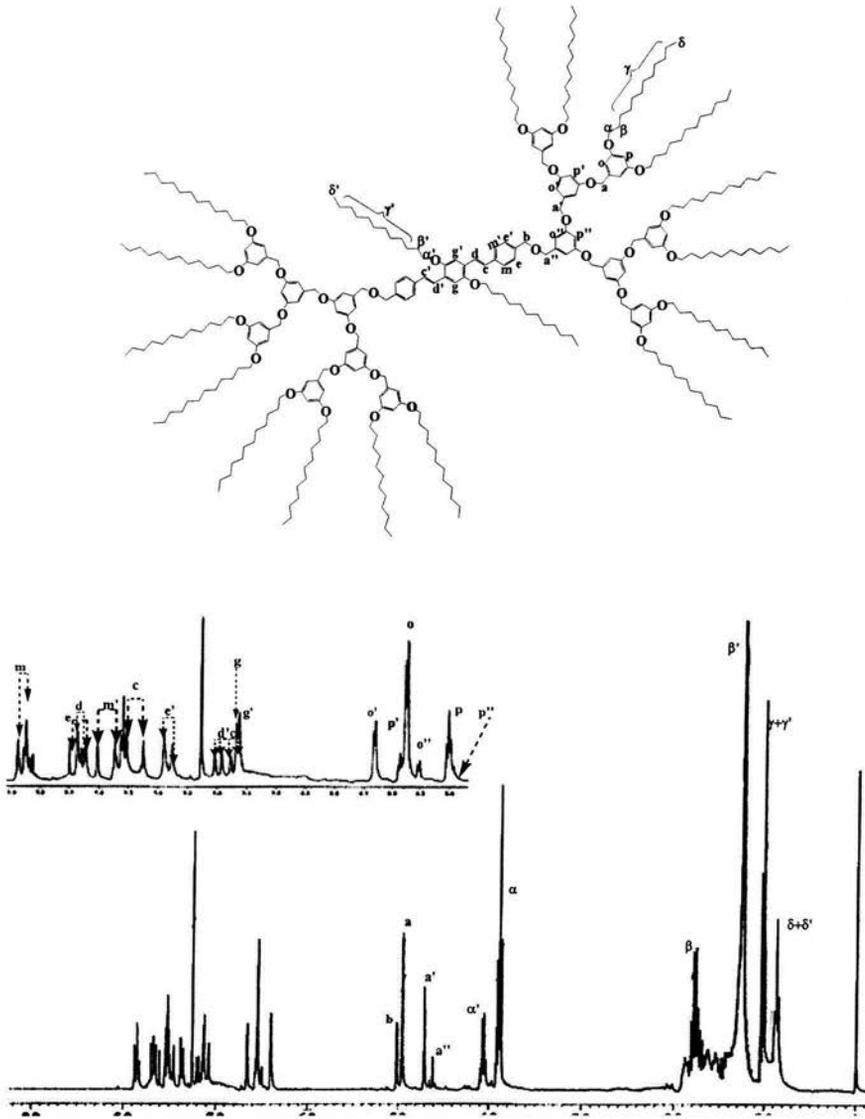


Figura 33. Dendrimero de tercera generación con cadenas dodeclicas.

De acuerdo con los datos de RMN ^1H se puede observar un aumento del número de señales en la región de protones aromáticos (6-7 ppm) conforme se aumenta el tamaño de los dendrones. Estas señales muestran claramente la generación del dendron, ya que es posible diferenciarlos entre cada uno de los protones aromáticos correspondientes a la generación del dendron. Así mismo dicha técnica de caracterización permitió determinar la estructura de los dendrimeros sintetizados.

C. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN.

Recientemente se demostró que el incremento del tamaño de dendrones sobre la periferia de una unidad central o núcleo fotoactivo, tiene una marcada influencia sobre las propiedades de absorción de dicha unidad central. A fin de corroborar esto, procedimos a estudiar las propiedades de absorción de los dendrimeros sintetizados y realizar los estudios de espectroscopía de absorción en tres diferentes disolventes, ya que como se sabe el disolvente juega un papel importante en la respuesta del cromóforo a la excitación, para lo cual se empleó tolueno, diclorometano y acetonitrilo.

Iniciamos los estudios de absorción con el compuesto **95**, disuelto en tolueno en donde el valor de λ_{max} es de 410 nm, mientras que en el caso de disolventes más polares como el diclorometano y acetonitrilo, el valor de λ_{max} es desplazado a valores de longitud de onda más grandes (CH_2Cl_2 : $\lambda_{\text{max}} = 420$ nm y Acetonitrilo: $\lambda_{\text{max}} = 416$ nm). Estas diferencias en el desplazamiento de λ_{max} de absorción pueden ser atribuidas a un efecto de solvatación debido a la polaridad de los disolventes utilizados.

En la **Tabla 1** se reportan los valores de λ_{max} de absorción obtenidos para el sistema de OPV (**95**) y los dendrimeros (**108**, **109**, **110** y **111**, **112**, **113**) preparados.

Compuesto	Tolueno	Diclorometano	Acetonitrilo
	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)
95	410	420	416
108	406	417	406
109	396	412	402
110	390	406	401
111	409	409	404
112	395	403	390
113	384	393	381

Tabla 1. Valores de λ_{\max} de absorción de la unidad central de OPV independiente (95) y de los dendrimeros 108-113, a temperatura ambiente.

Para el caso de los dendrimeros se observó también un desplazamiento de la banda de absorción λ_{\max} de la unidad central de OPV pero hacia longitudes de onda más pequeñas (desplazamiento batocrómico), **Figura 34**. Este desplazamiento resultó ser más grande conforme se incrementa el tamaño de los dendrones. Por ejemplo, de la **Tabla 1** y **Figura 34**, puede observarse que para el caso de los dendrimeros con cadenas alifáticas de propanoxi **108**, **109** y **110**, el valor de λ_{\max} en tolueno resultó ser de 406 nm para el caso del dendrimero de 1ª generación **108**, desplazándose hasta un valor de 390 nm para el dendrimero de 3ª generación **110**, siendo el $\Delta\lambda_{\max}$ de 16 nm. Este $\Delta\lambda_{\max}$ resultó ser más pequeño en diclorometano al pasar de la 1ª a la 3ª generación $\Delta\lambda_{\max}$ de 11 nm e incluso aún más en acetonitrilo $\Delta\lambda_{\max}$ de 5 nm. Estas variaciones en el valor de λ_{\max} de absorción muestran claramente una influencia marcada del tamaño de los dendrones sobre la unidad central de OPV así como un efecto adicional provocado por el tipo de disolvente utilizado.

Por otra parte, en los espectros de absorción correspondientes a los dendrimeros **108**, **109** y **110**, obtenidos en diclorometano (**Figura 34b**) y acetonitrilo (**Figura 35**), pueden observarse las bandas de absorción debidas a las ramificaciones de tipo poli(aril éter) las cuales aparecen entre 225 y 275 nm, y cuya contribución resulta ser más importante en el caso del dendrimero de 3ª generación. La presencia de estas bandas de absorción puede ser atribuida a un efecto de agregación de las cadenas alifáticas debido a la naturaleza polar de los disolventes. Por lo contrario, la ausencia de estas bandas de absorción en los espectros obtenidos en tolueno, la atribuimos también a efectos de solvatación sobre las cadenas

alifáticas. Es decir que en disolventes menos polares tales como el tolueno las cadenas de naturaleza alifática se encuentran completamente solvatadas y por lo tanto libres en el medio sin formar agregados.

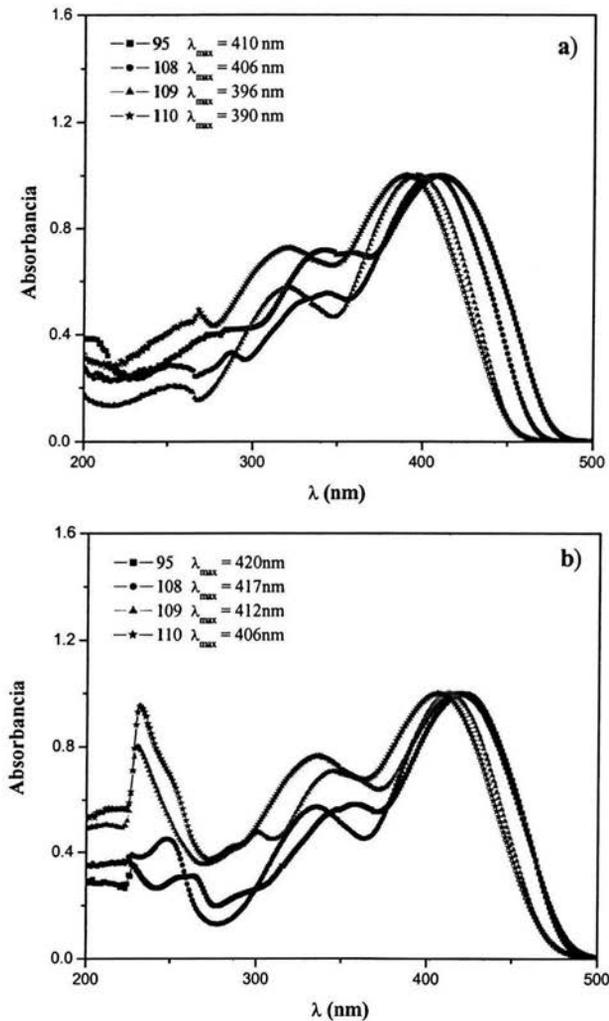


Figura 34. Espectros de absorción para los dendrimeros con cadenas de propanoxi 108, 109 y 110 en: a) tolueno y b) diclorometano, a 25°C.

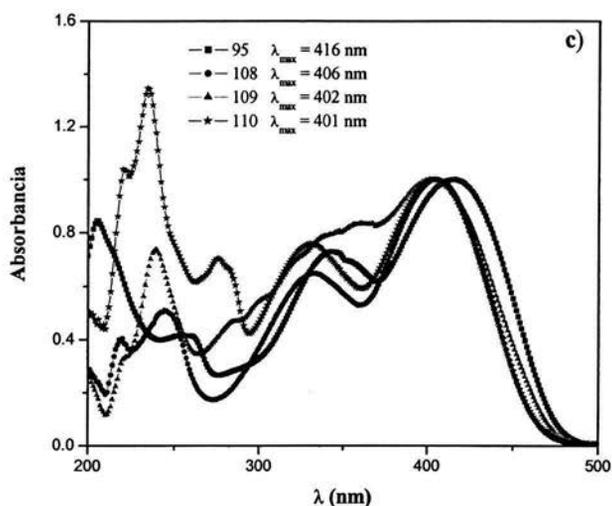


Figura 35. Espectro de absorción para los dendrímeros con cadenas de propanoxi 108, 109 y 110 en acetonitrilo, a 25°C.

Para el caso de los dendrímeros con cadenas alifáticas de dodeciloxi 111, 112 y 113, se observó también un desplazamiento de la banda de absorción λ_{\max} de la unidad central de OPV hacia longitudes de onda más pequeñas (desplazamiento batocrómico), **Figura 36** y **Figura 37**. Sin embargo, las diferencias en los desplazamiento de la λ_{\max} de absorción de la unidad de OPV resultaron ser más grandes que el en caso de los dendrímeros con cadenas de propanoxi. Por ejemplo, el valor de λ_{\max} en tolueno resultó ser de 409 nm para el dendrímero de 1ª generación 111, desplazándose hasta un valor de 384 nm para el dendrímero de 3ª generación 113, resultando un $\Delta\lambda_{\max}$ de 25 nm. En el caso del diclorometano y acetonitrilo el $\Delta\lambda_{\max}$ resultó ser relativamente más pequeño $\Delta\lambda_{\max}$ de 16 y 23 nm. Estas diferencias en los valores de $\Delta\lambda_{\max}$ con respecto a los dendrímeros con cadenas de propanoxy, dejan entrever un efecto debido al tamaño de las cadenas alifáticas.

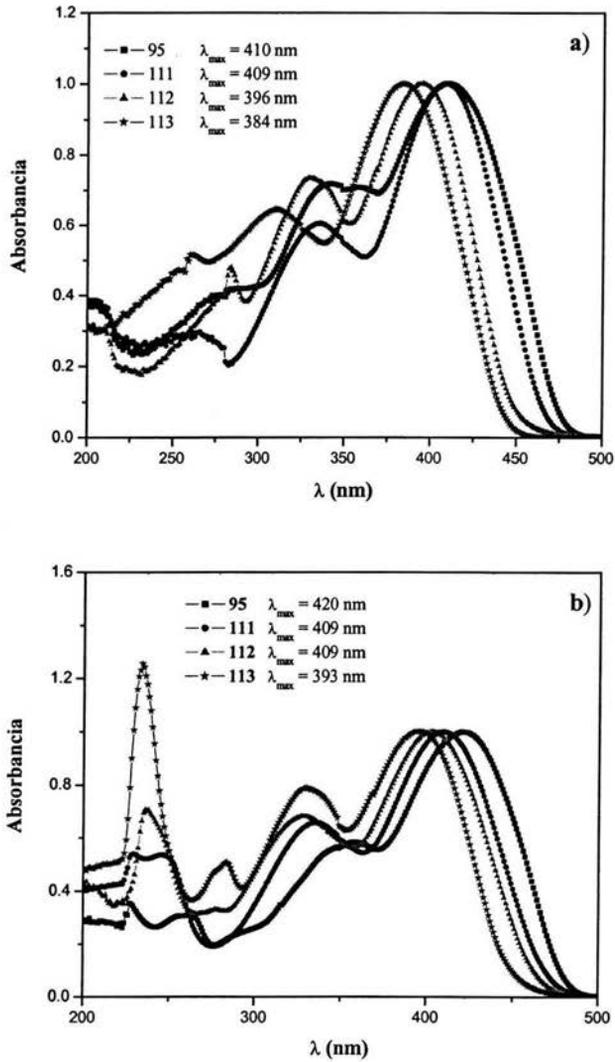


Figura 36. Espectros de absorción para los dendrimeros con cadenas de dodeciloxi 111, 112 y 113 en: a) tolueno y b) diclorometano, a 25°C.

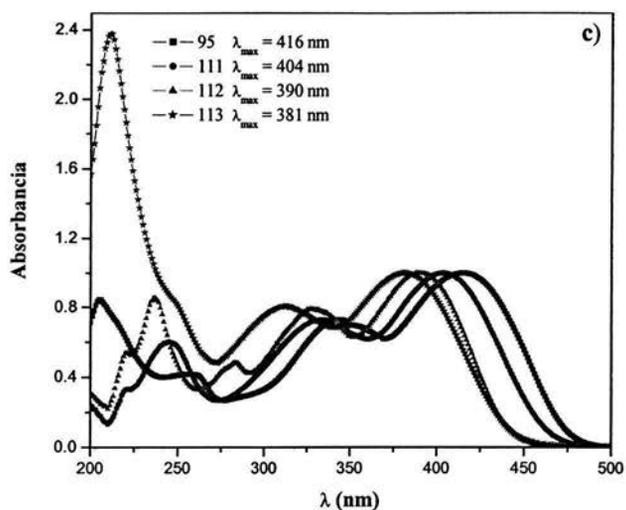


Figura 37. Espectros de absorción para los dendrímeros con cadenas de dodeciloxi 111, 112 y 113 en acetonitrilo, a 25°C.

Las variaciones observadas en la λ_{max} de absorción de la unidad central de OPV, en función del tamaño de los dendrones y de la longitud de las cadenas alifáticas, indican claramente una influencia del tamaño de los dendrones en el entorno de la unidad de OPV, como consecuencia de cambios en la solvatación de las cadenas alifáticas de los dendrones y probablemente también debido a una fuerte interacción intermolecular entre la unidad central de OPV y los dendrones. Estos cambios espectrales observados, se encuentran en completa concordancia con los reportados previamente en la literatura para otros tipos de dendrímeros conteniendo también sistemas π -conjugados.⁴³

D. VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

Otra de las técnicas empleadas para caracterizar dendrimeros con sistemas π -conjugados es la voltametría cíclica ya que permite conocer los grados de óxido-reducción de los sistemas al aplicar un potencial.

En el presente trabajo nosotros realizamos los estudios de voltametría cíclica y los resultados se muestran a continuación.

Inicialmente el compuesto **95** presentó dos señales de oxidación a 1.1 y 1.4 eV y los dendrones presentaron una señal a 1.6-1.8 eV con ésto se definió cada uno de los potenciales de oxidación de los compuestos **95**, **104**, **106** y **107**.

Posteriormente se realizó el estudio de los dendrimeros **108-113** en donde se observaron dos potenciales de oxidación, como se puede observar en la tabla 2.

Conforme aumenta la generación del dendrimero el valor del segundo potencial de oxidación se ve incrementado por la presencia de los grupos susceptibles a ser oxidados.

Compuesto	E_{pa1} (V vs Ag/Ag ⁺)	E_{pa2} (V vs Ag/Ag ⁺)
OPV (95)	1.1 / 1.0	1.45
Dendron 102	-----	1.60
Dendron 104	-----	1.77
Dendron 106	-----	1.86
Dendrimero 108	1.22	1.70
Dendrimero 110	1.22	1.75
Dendrimero 111	1.22	1.54
Dendrimero 112	1.10	1.80
Dendrimero 113	1.22	1.85

Tabla 2. Datos electroquímicos de dendrones y dendrimeros.

Velocidad de barrido: 0.1 Vs⁻¹, en CH₂Cl₂ 0.2M TBAP, 5 minutos de burbujéo con N₂, electródo de Pt. Una señal o pico reversible correspondiente a una reducción es observado para el OPV cuando se utiliza una velocidad de barrido de 0.75 Vs⁻¹ o mayor. La señal observada no es muy clara.

A partir de los datos de la tabla 2 se puede concluir que existe un incremento en los segundos potenciales de oxidación en los dendrimeros 108-113 debido probablemente a un aumento en el número de centros oxidables.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

I CONCLUSIONES

Se sintetizó un sistema π -conjugado de oligofenilvinileno (OPV), la estructura de este compuesto fue determinada por RMN de ^1H , ^{13}C , IR y espectrometría de masas.

Se sintetizaron dos series de dendrones de tipo Fréchet con cadenas alifáticas de diferente longitud (C_3H_7 y $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$), cada una de estas series esta compuesta por tres diferentes generaciones del dendron confirmando su estructura por espectroscopía de RMN de ^1H ^{13}C , IR y espectrometría de masas.

A partir de los dendrones y del sistema π -conjugado derivado de OPV, se sintetizaron por primera vez dendrimeros de 1^a, 2^a y 3^a generación. La estructura de los diferentes dendrimeros fue determinada por técnicas espectroscópicas.

El estudio de espectroscopía de absorción de UV-vis, muestra que a medida que se incrementa la generación del dendron sobre la unidad de OPV, la banda de absorción λ_{max} , del OPV se ve desplazada hacia valores de longitud de onda más pequeños, y que el incremento del tamaño de la longitud de las cadenas alifáticas contribuye también a un desplazamiento adicional sobre la banda de absorción del OPV.

El estudio de propiedades electroquímicas, muestra que todos los dendrimeros presentan dos señales o picos de oxidación.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

I. BIBLIOGRAFIA

- 1) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda. *J. Polym. Sci. Poly. Chem. Ed.* **1974**, 12, 11.
- 2) C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
- 3) J. Roncalli. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173-205.
- 4) a) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, J. P. Gardini. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**; 635., b) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini, J. F. Kwak. *Synth. Met.* **1979**; 1, 329., c) M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama. *Macromol. Chem.* **1987**; 188, 1763., d) J. R uhe, T. A. Ezquerro, G. Wegner. *Synth. Met.* **1989**; 28, 177., e) H. Masuda, S. Tanaka, K. Kaeriyama. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**; 725.; f) G. Zotti, G. Shiavon, A. Berlin, G. Pagani. *Synth. Met.* **1989**, 28, 183.
- 5) W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, E. W. Meijer. *Polym.* **1996**, 37, 5017-5047.
- 6) P. Kovacic, and M. B. Jones., *New Chem. Rev.* **1987**, 87, 357.
- 7) a) E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis. *Synth. Met.* **1990**; 36, 139., b) A. F. Diaz J. A. Logan. *J. Electroanalit. Chem.* **1980**; 111, 111., c) B. Wang, J. Tang, F. Wang. *Synth. Met.* **1986**; 13, 329., d) J. C. Chiang, A. G. MacDiarmid. *Synth. Met.* **1986**, 13, 193.
- 8) a) J. Lin, L. P. Dudek. *J. Polym. Sci. Poly. Chem. Ed.* **1980**; 18, 2869., b) J. Roncali, M. Lemaire, R. Garreau, F. Garnier. *Synth. Met.* **1987**; 18, 139., c) K. W. Jen, G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**; 1346., d) M. Leclerc, F. M. Diaz, G. Wegner. *Macromol. Chem.* **1989**; 190, 3105., e) M. Sato, H. Mori. *Macromolecules.* **1991**, 24, 1196.
- 9) a) M. Zheng, F. Bai, D. Zhu. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 10, 476-478.
- 10) Z. Peng, A. R. Charavi, L. Yu. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4622-4632.
- 11) a) U. Stalmach, H. Koishorn, I. Brehm, H. Meier. *Liebigs Ann.* **1996**; 1449-1456., b) E. Thorn-Cs anyi, P. Kraxner, A. Strachota. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**; 19, 223-228 c) H. A. Reisch, U. Scherf. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 552-561.
- 12) D. J. Kim, S. H. Kim, T. Zyung, J. J. Kim, I. Cho, S. K. Choi. *Macromolecules*, **1996**, 29, 3657-3660.

- 13) Heck. *Palladium Reagents in Organique Syntheses*; Academic press: New York. 1985, 179-321.
- 14) J. J. Bozell, C. E. Vogt. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2655-2657.
- 15) a) L. Rajaraman, M. Balasubramanian, M. J. Nanjan. *Curr. Sci.* 1980, 49, 101., b) W. J. Feast, L. S. Millichamp. *Polym. Commun.* 1983; 24, 102. c) M. Rehahn, A. D. Schlütter. *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 1990, 375.
- 16) a) R. N. McDonald, T. W. Cambell. *J. Am. Chem. Soc.* 1960; 82, 4669., b) W. S. Wadworth. *Org. React.* 1977, 25, 73., c) M. Verbruggen, Y. Zhou, A. T. H. Lenstra, H. J. Geise. *Act Crystallogr. C.* 1988; 44, 2120. d) M. Hay, F. L. Klavetter. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 7112
- 17) H. G. Gilch, W. L. Wheelwright. *J. Polym. Sci.* 1996, 4, 1337.
- 18) G. Yu. *Synthetic Metal.* 1996, 80, 143.
- 19) J. H. Burroughes, D.D.C. Bradly, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes. *Nature.* 1990, 347, 539.
- 20) a) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz; A. J. Heeger; F. Wudl. *Science*, 1992, 258, 1474-1476.; b) N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl. *Appl. Phys. Lett.* 1993; 62, 585-587., c) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, D. Braun, G. Srdanov, V. Srdanov, F. Wudl, A. J. Heeger. *Synth. Met.* 1993; 55, 3125-3130., d) G. Yu, J. Wang, J. MacElvain, A. J. Heeger. *Adv. Mater.* 1998, 10, 1431-1434.
- 21) Vögtle, F. Gester mann, S. Hesse, R. Schwierz, H. Windisch, B. *Prog. Polym. Sci.* 2000, 25, 987-1041.
- 22) E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle. *Synthesis.* 1978, 155-158.
- 23) a) D. A. Tomalia, J. Dewald, M. Hall, S. Martín, P. Smith. *Polym. Sci. Jpn. (Kioto)* 1984, 65., b) D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martín, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* 1985, 17, 117-132.
- 24) G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta. *J. Org. Chem.* 1985, 50, 2003-2004.
- 25) a) C. Wörner, R. Mülhaupt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1306-1308., b) E. M. M. Brabander Van den Berg, E. W. Meijer. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1993, 32, 1308-1310.
- 26) a) J. M. J. Fréchet, Y. Jiang, C. J. Hawker, A. E. Philippides. *Proc. IUPAC Int. Symp. Macromol. (Seoul).* 1989, 19-20.; b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7638-7647.
- 27) W. Zhang, E. E. Simanek, *Organic Letters.* 2000, 2, 843-845.

- 28) S. Takahashi, Y. Koroyama, K. Sosnogashira, N. Hagihara. *Synthesis*. **1980**, 627.
- 29) U. M. Wiesler, A. J Berresheim, F. Morgenroth, G. Lieser, K. Müllen, *Macromolecules*. **2001**, 34, 187-199.
- 30) S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet. *Chem Rev*. **2001**, 101, 3819-3867.
- 31) a) M. Jayaraman, J. M. J. Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12996-12997.; b) S. M. Grayson, M. Jayaraman, J. M. J. Fréchet. *Chem. Commun.* **1999**, 1329-1330.
- 32) J. S. Moore. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 402-413.
- 33) T. M. Miller, T. X. Neenan. *Chem. Mater.* **1990**, 2, 346-349.; b) T. M. Miller, T. X. Neenan, R. Zayas, H. E. Bair. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1018-1025.
- 34) F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 631-634.
- 35) a) H. Meier, M. Lehmann. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 643-645.; b) M. Lehmann, B. Schartel, M. Hennecke, H. Meier. *Tetrahedron*. **1999**, 55, 13377-13394.; c) H. Meier, M. Lehmann, U. Kolb. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2462-2469.
- 36) a) J. N. G. Pillow, M. Halim, J. M. Lupton, P. L. Burn, I. D.W. Samuel. *Macromolecules*. **1999**, 32, 5985-5993.; b) J. N. G. Pillow, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, M. Halim. *Synth. Met.* **1999**, 102, 1113-1114.
- 37) a) V. Balzani, P. Ceroni, S. Gestermann, C. Kauffmann, M. Gorka, F. Vögtle. *Chem. Commun.* **2000**; 853., b) F. Vögtle, S. Gestermann, C. Kauffmann, P. Ceroni, V. Vicinelli, V. Balzani. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10398.
- 38) F. Wang, R. D. Rauh, T. L. Rose. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11106-11107.
- 39) P. R. L. Malenfant, L. Groenendaal, J. M. J. Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10990-10991.
- 40) P. H. J. A. Schenning, E. Peeters, E. W. Meijer. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4489-4495.
- 41) J. March. *Advanced Organic Chemistry : reactions, mechanisms and structure*. John Wiley & Sons. New York, 1992.
- 42) J. F. Nierengarten, J. F. Eckert, J. F. Nicoud, L. Ouali, V. Krasnikovb, G. Hadziioannou. *Chem. Commun.* **1999**, 617-618.
- 43) F. H. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*; Academic Press: London, **1985**.
- 44) P. J. Kocienski. *Protecting Groups*. Thieme, Stuttgart-New York, **1994**.
- 45) a) A. P. H. J. Schenning; E. Peeters, E. W. Meijer. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4489-4495.; b) F. Vögtle; S. Gestermann, C. Kauffmann, P. Ceroni, V. Vicinelli, L. De Cola; V. Balzani. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 12161-12166.; c) T. Sato, D. L. Jiang, T. Aida. *J.*

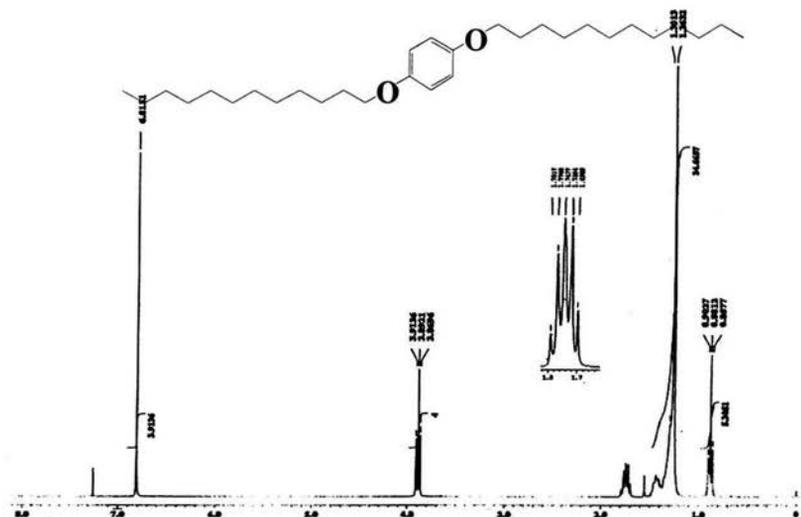
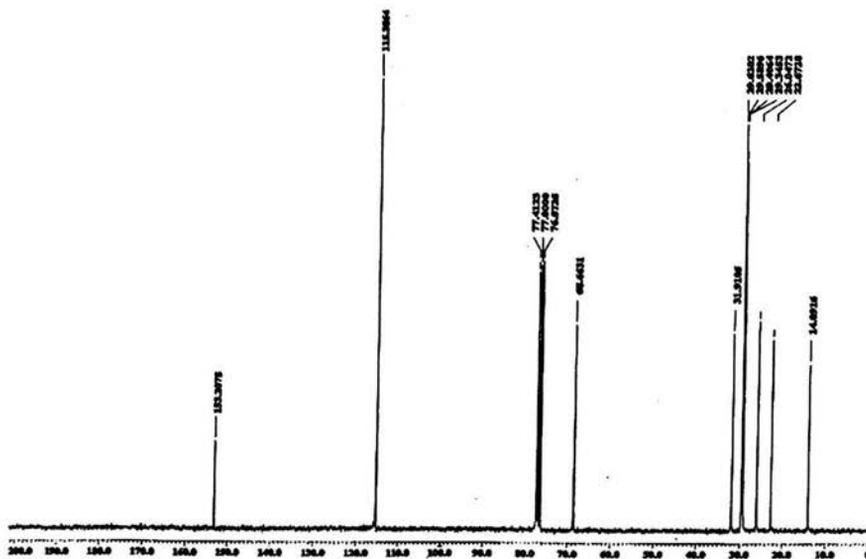
Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 10658-10659; d) P. R. L. Malenfant, L. Groenendaal, J. M. J. Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10990-10991.; e) F. Li, S. I. Yang, Y. Ciringh, J. Seth; C. H. Martín, D. L. Singh, D. Kim, R. Birge, D. F. Bocian; D. Holten, J. S. Lindsey. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10001-10017; f) F. Wang, R. D. Rauh, T. L. Rose. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11106-11107.

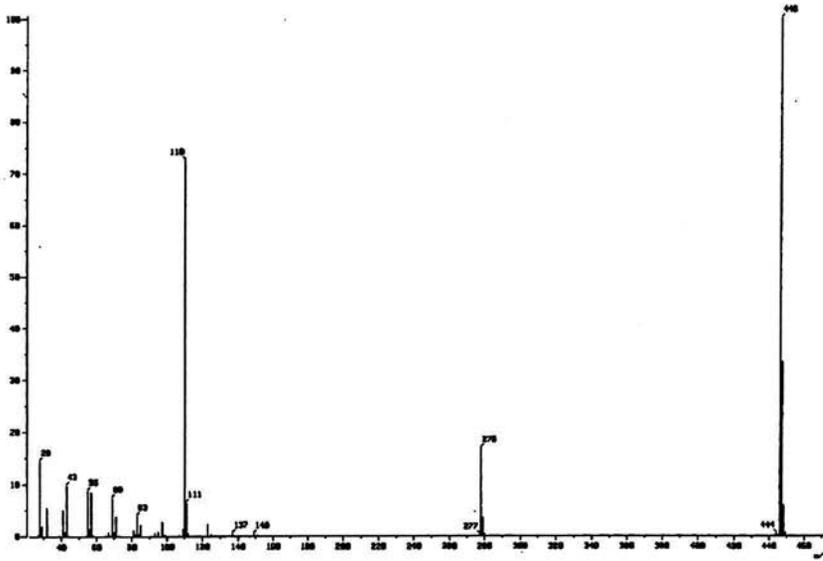
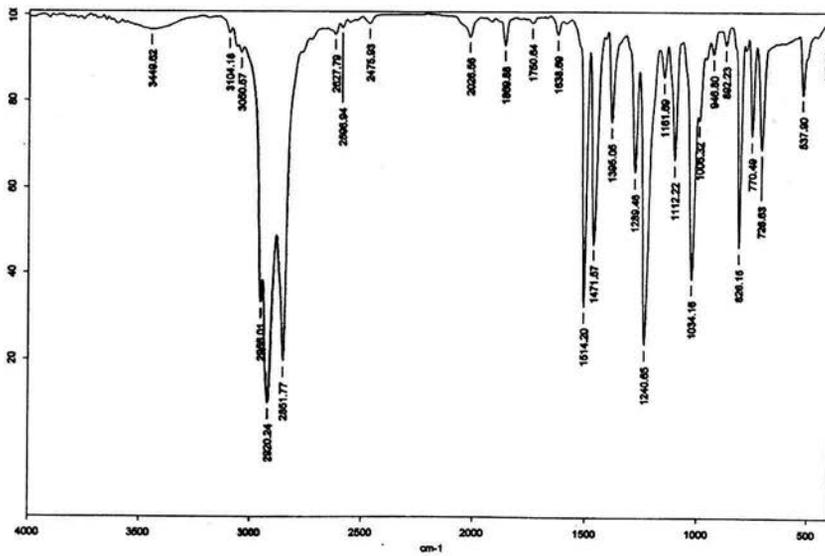
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CAPITULO VII

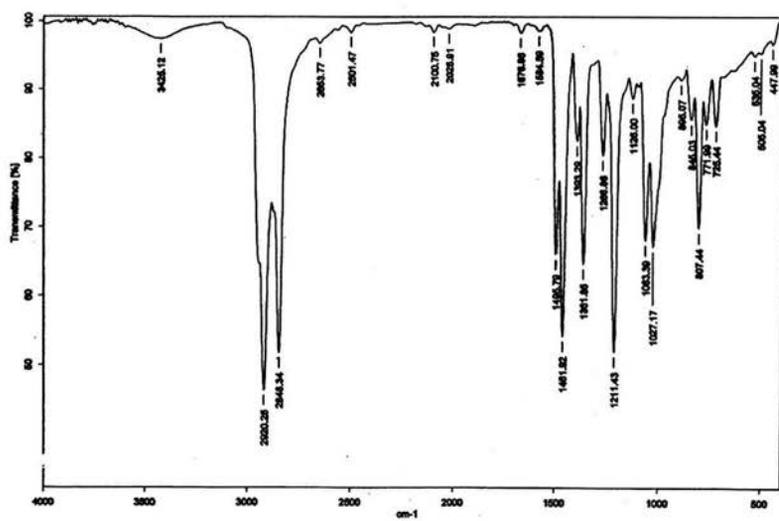
ANEXO

Compuesto 88

RMN ¹H. Compuesto 88RMN ¹³C. Compuesto 88

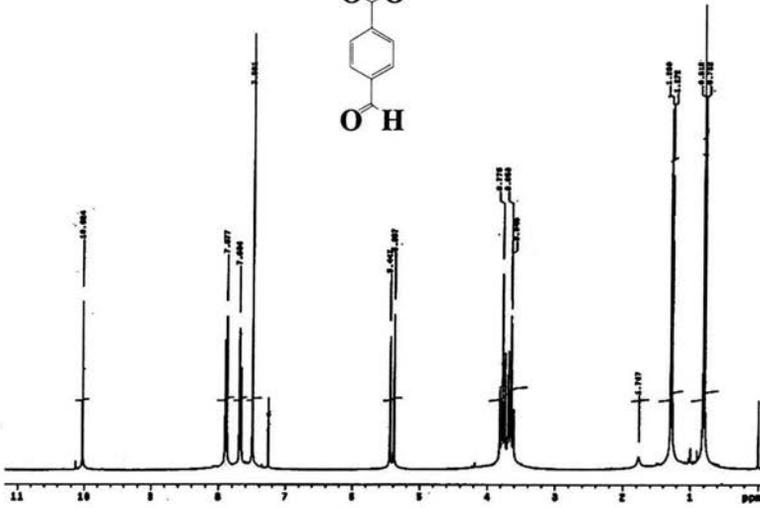
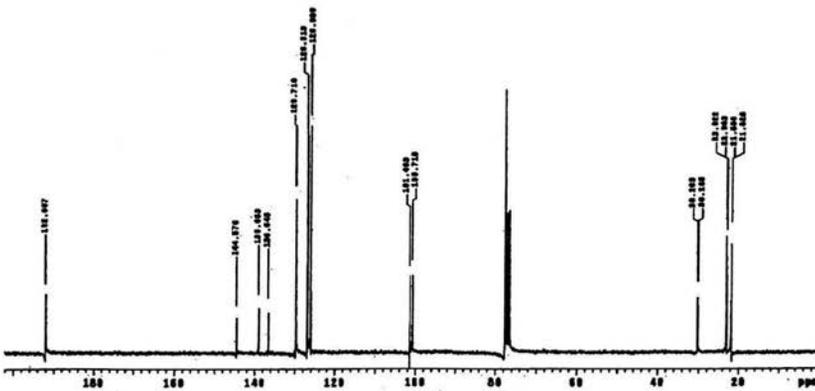
EM FAB⁺. Compuesto 88

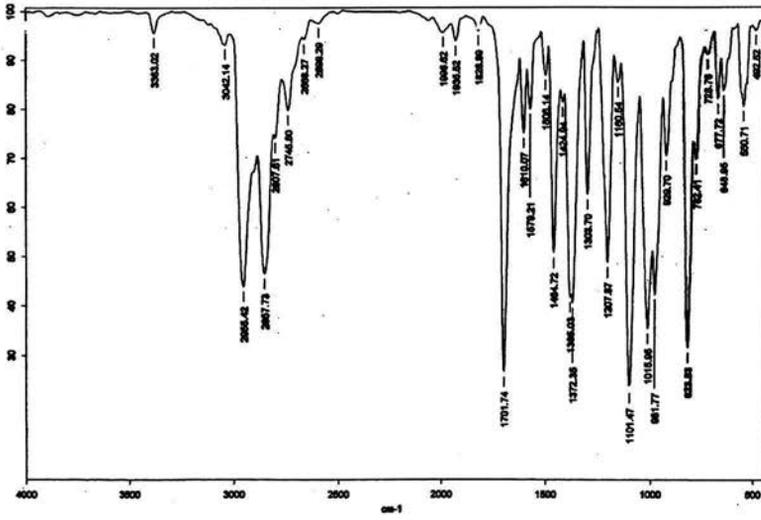
FTIR. Compuesto 88



FTIR. Compuesto 89

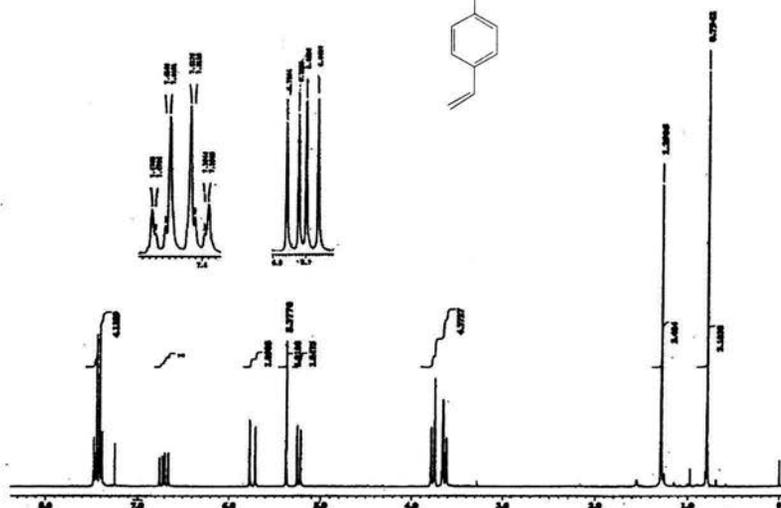
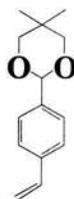
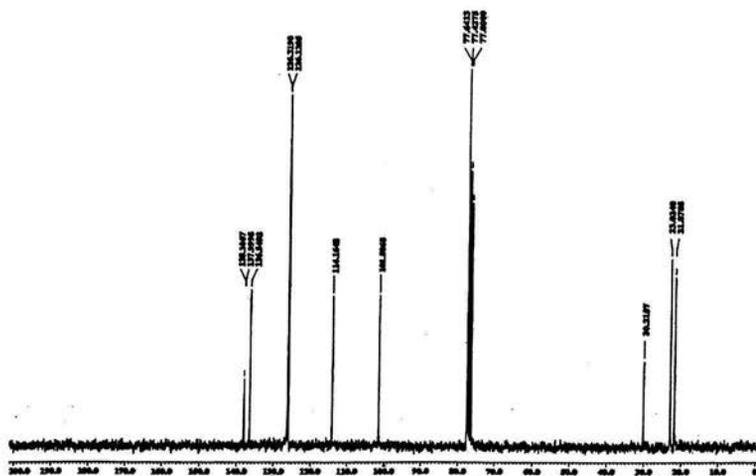
Compuesto 91

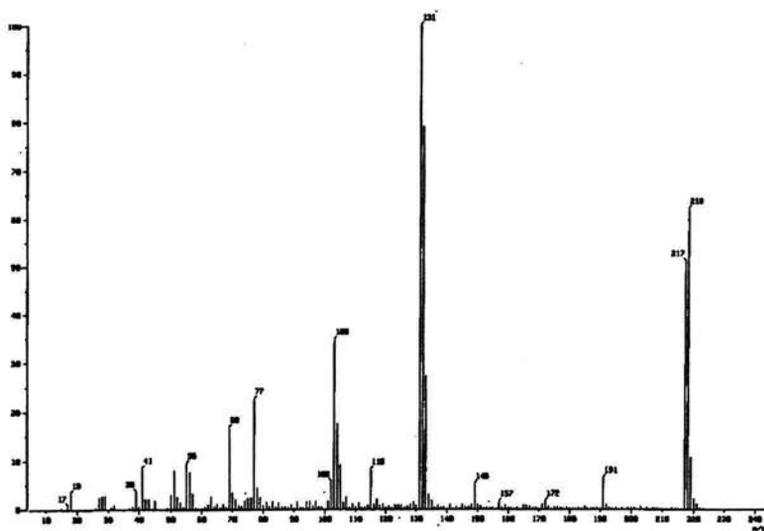
RMN ¹H. Compuesto 91RMN ¹³C. Compuesto 91



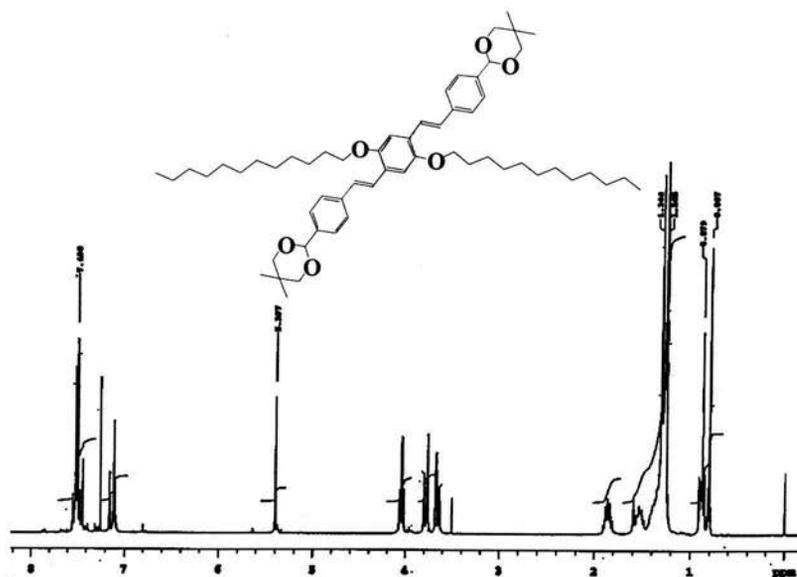
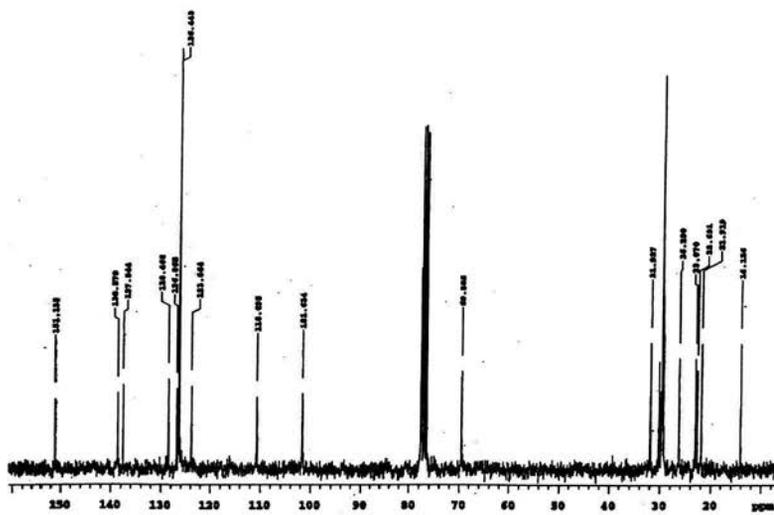
FTIR. Compuesto 91

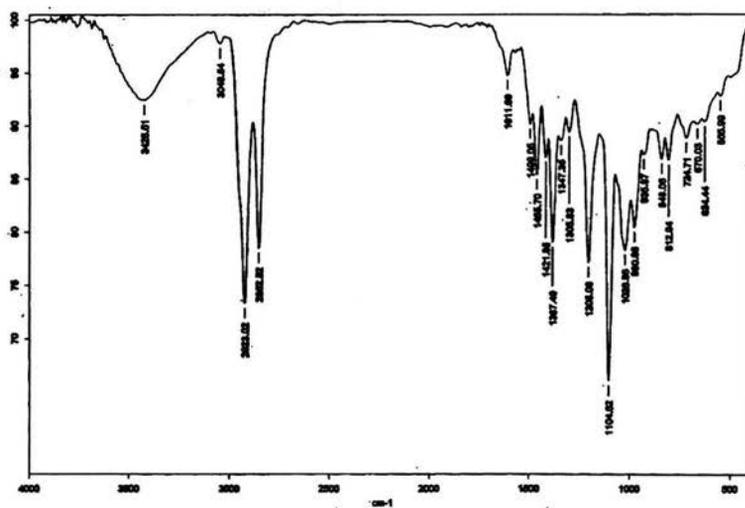
Compuesto 92

RMN ^1H . Compuesto 92RMN ^{13}C . Compuesto 92

EM FAB⁺. Compuesto 92

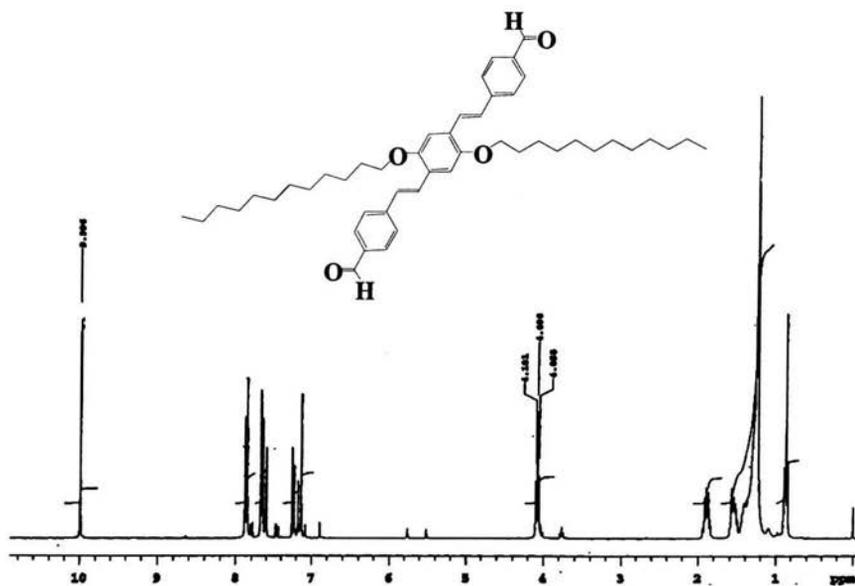
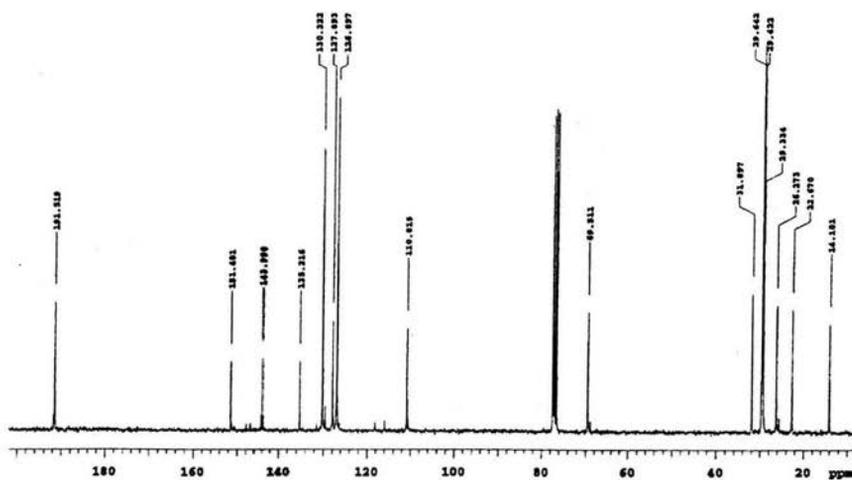
Compuesto 93

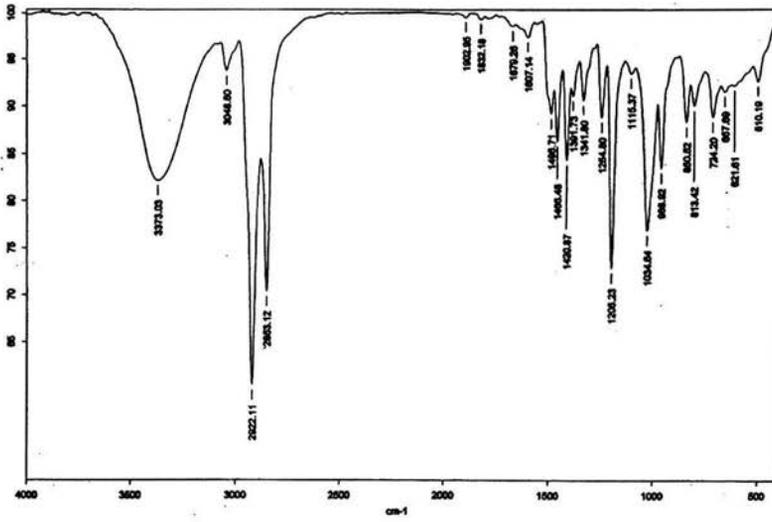
RMN ^1H . Compuesto 93RMN ^{13}C . Compuesto 93



FTIR. Compuesto 93

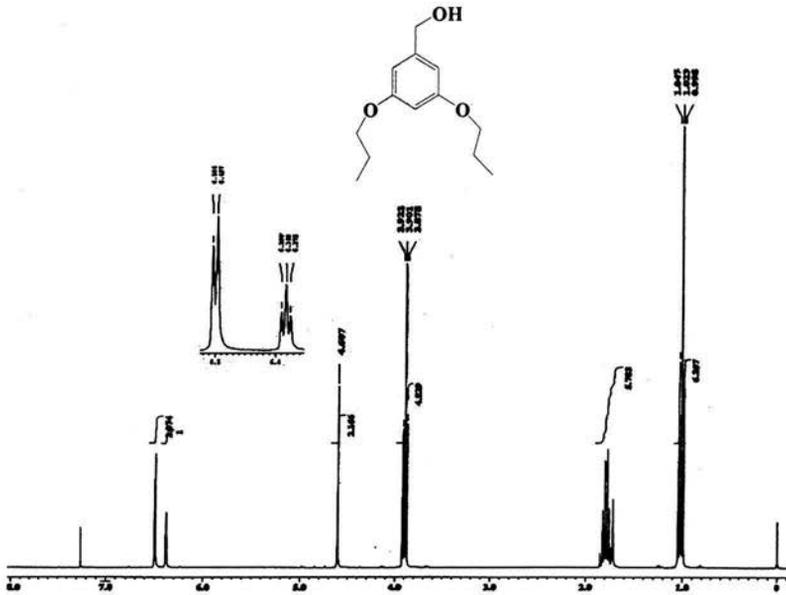
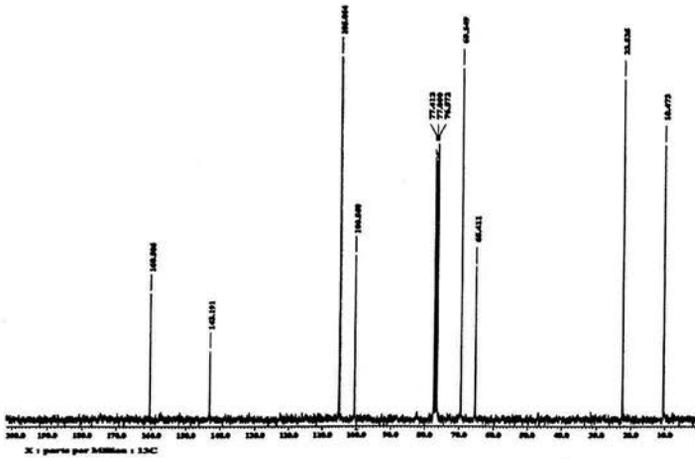
Compuesto 94

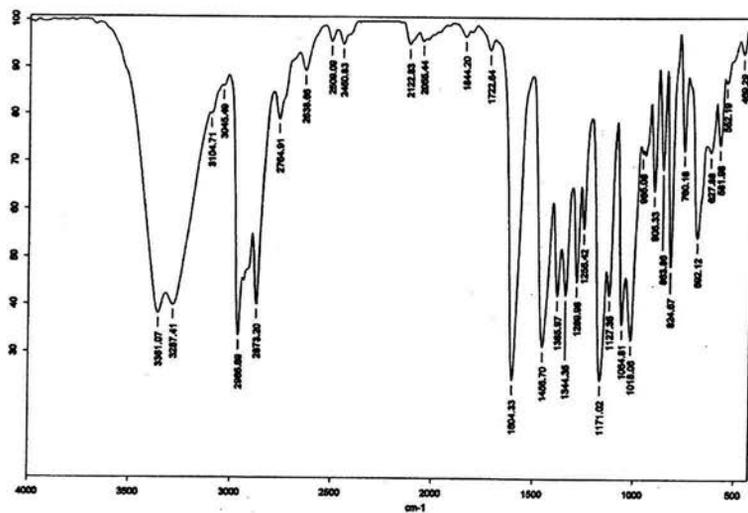
RMN ^1H . Compuesto 94RMN ^{13}C . Compuesto 94



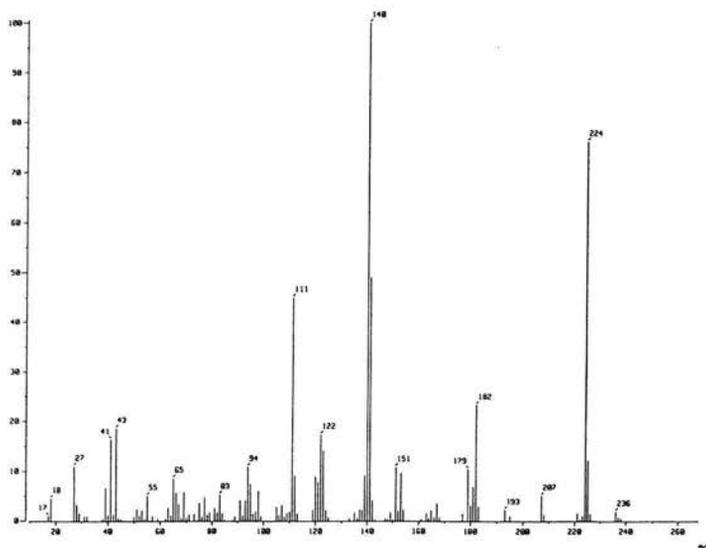
FTIR. Compuesto 95

Compuesto 96

RMN ¹H. Compuesto 96RMN ¹³C. Compuesto 96

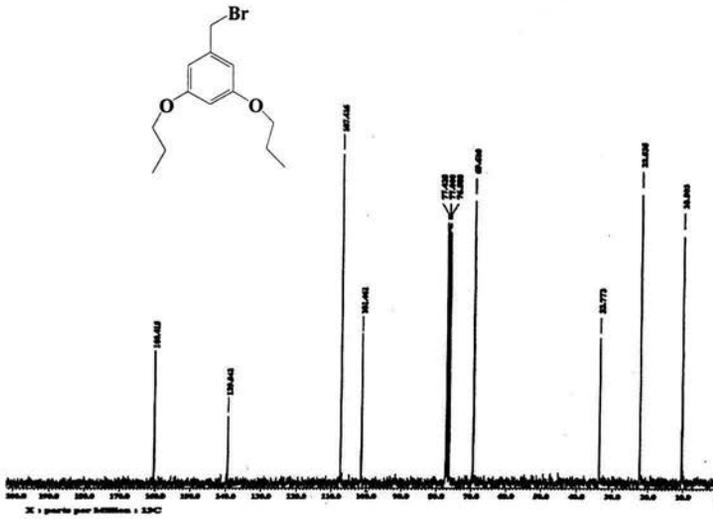
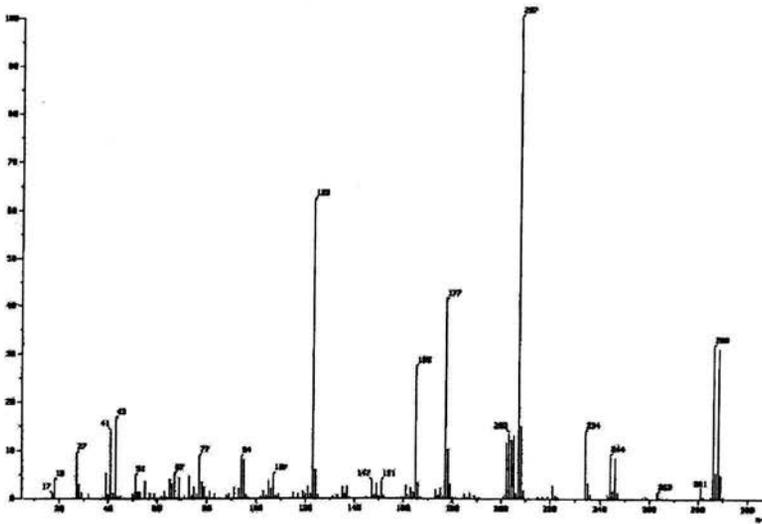


FTIR. Compuesto 96

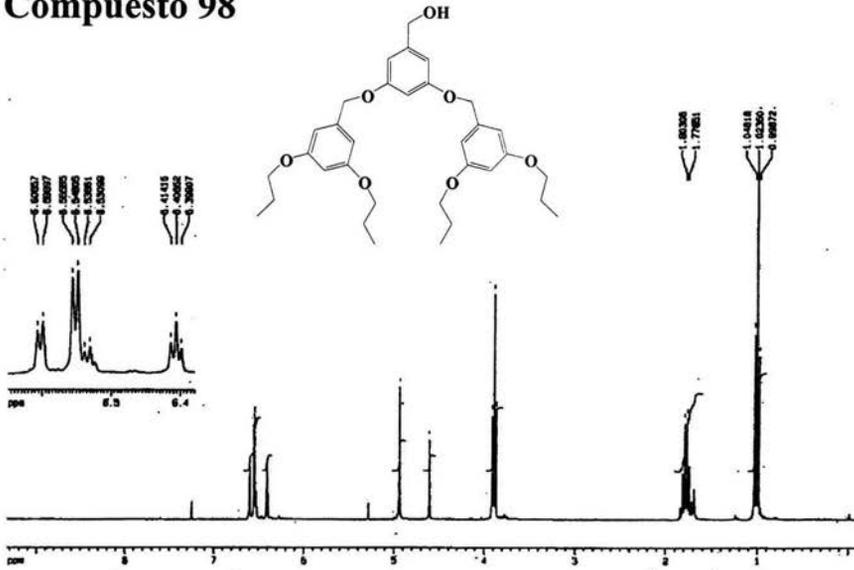
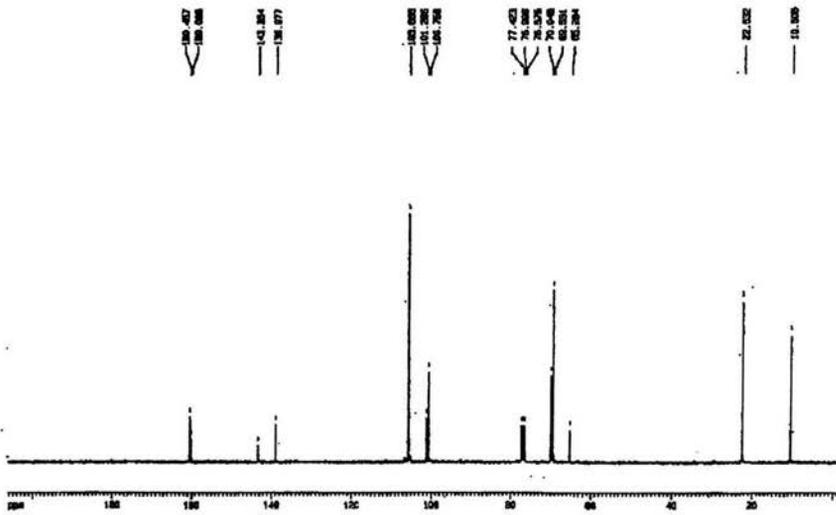


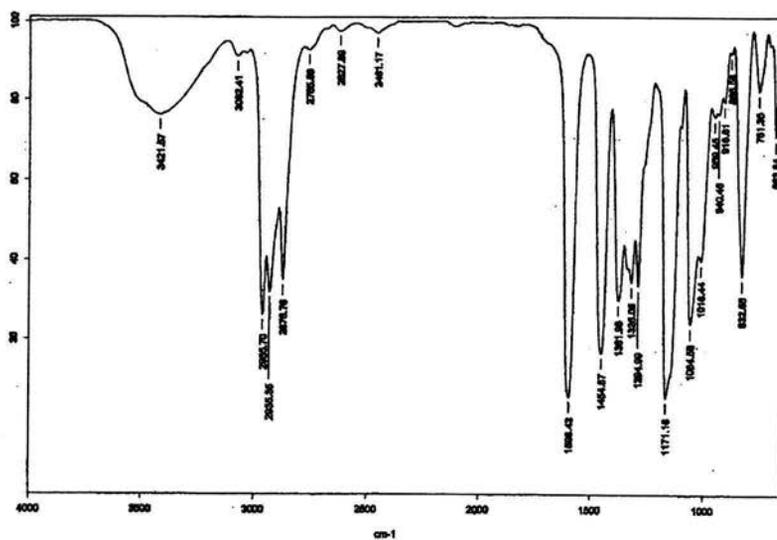
EM FAB+. Compuesto 96

Compuesto 97

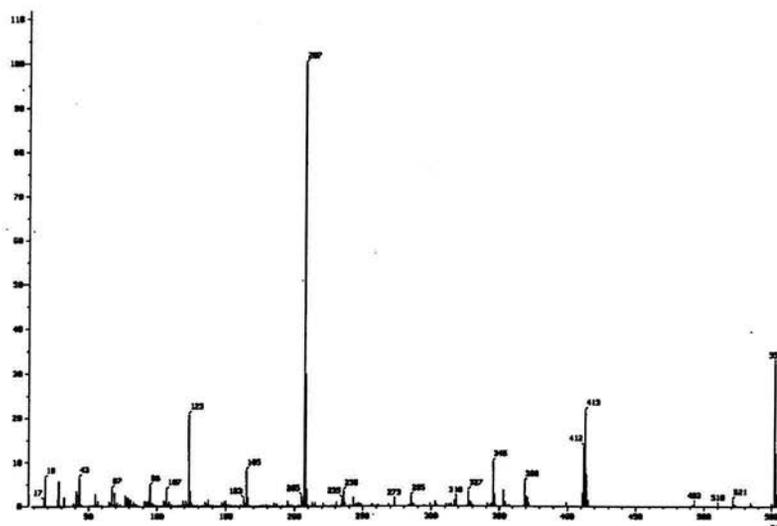
RMN ^{13}C . Compuesto 97EM FAB $^+$. Compuesto 97

Compuesto 98

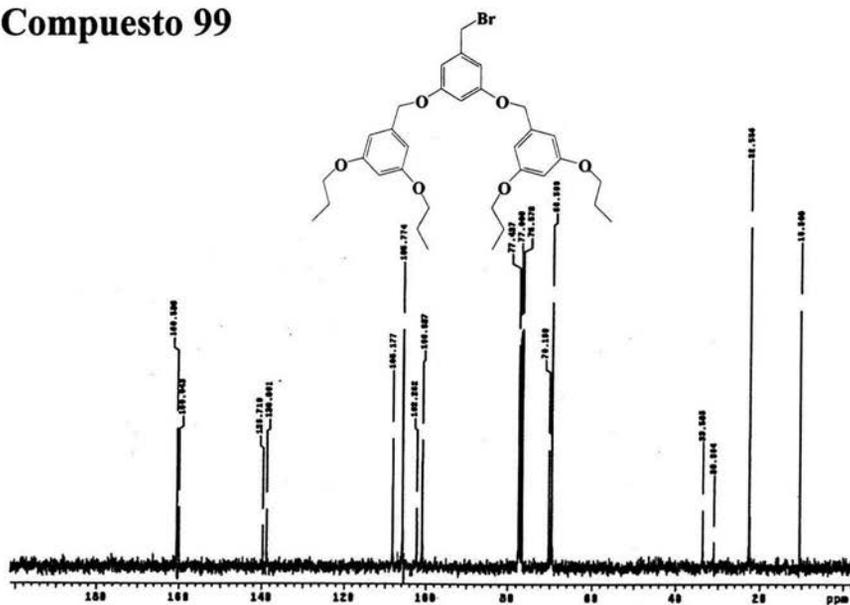
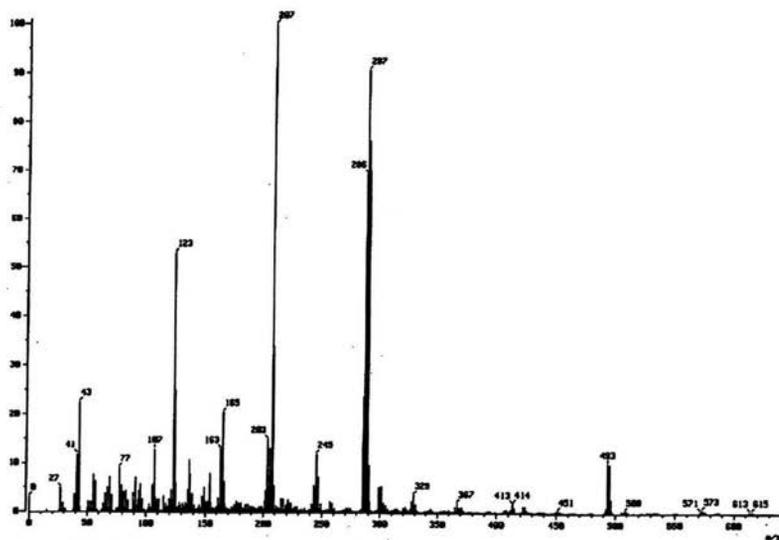
RMN ^1H . Compuesto 98RMN ^{13}C . Compuesto 98



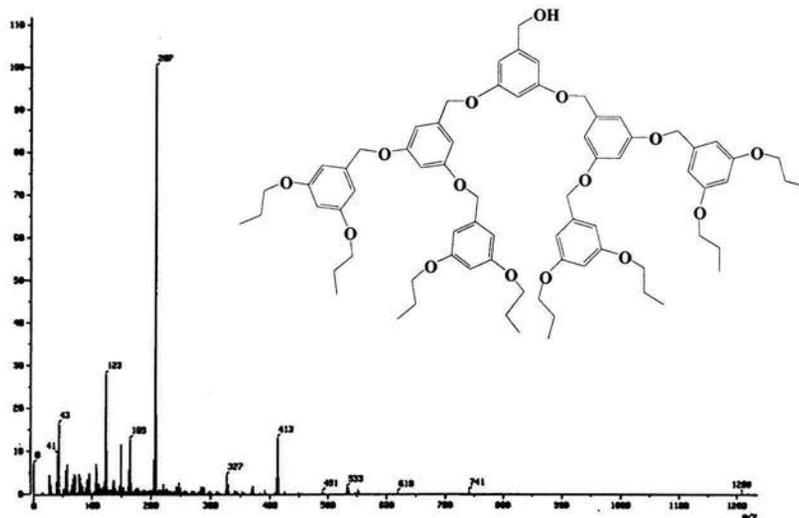
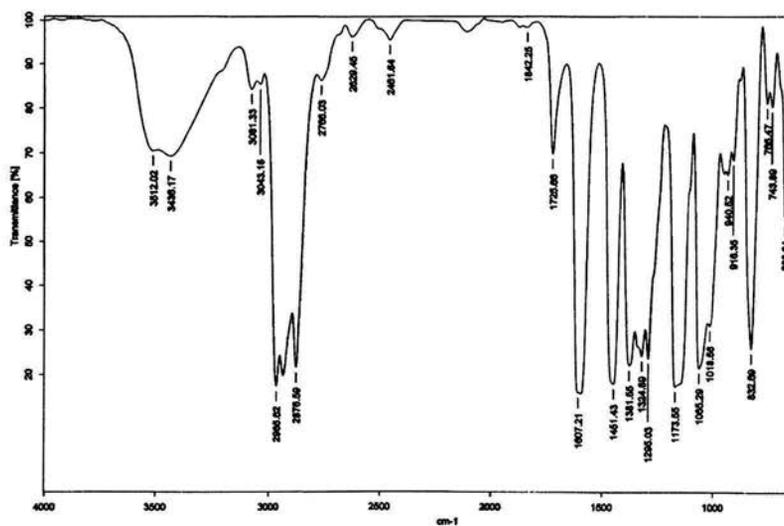
FTIR. Compuesto 98



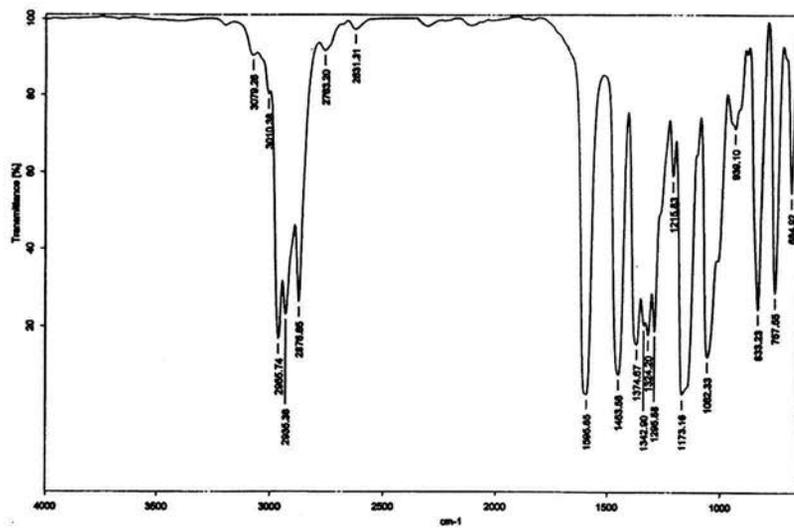
Compuesto 99

RMN ¹³C. Compuesto 99EM FAB⁺. Compuesto 99

Compuesto 100

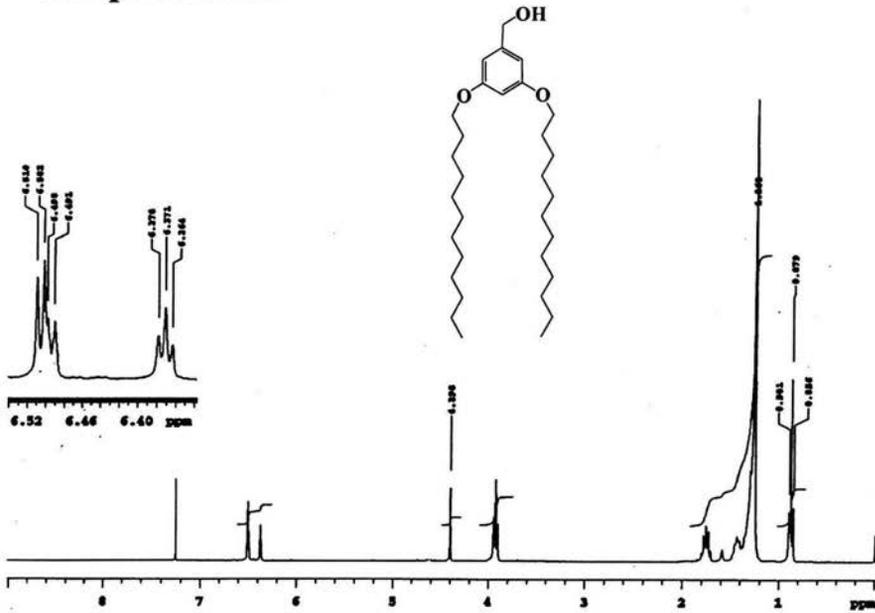
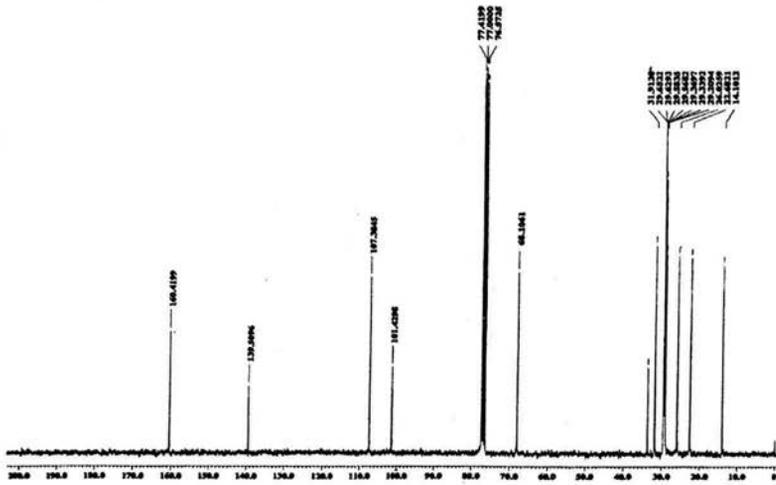
EM FAB⁺. Compuesto 100

FTIR. Compuesto 100

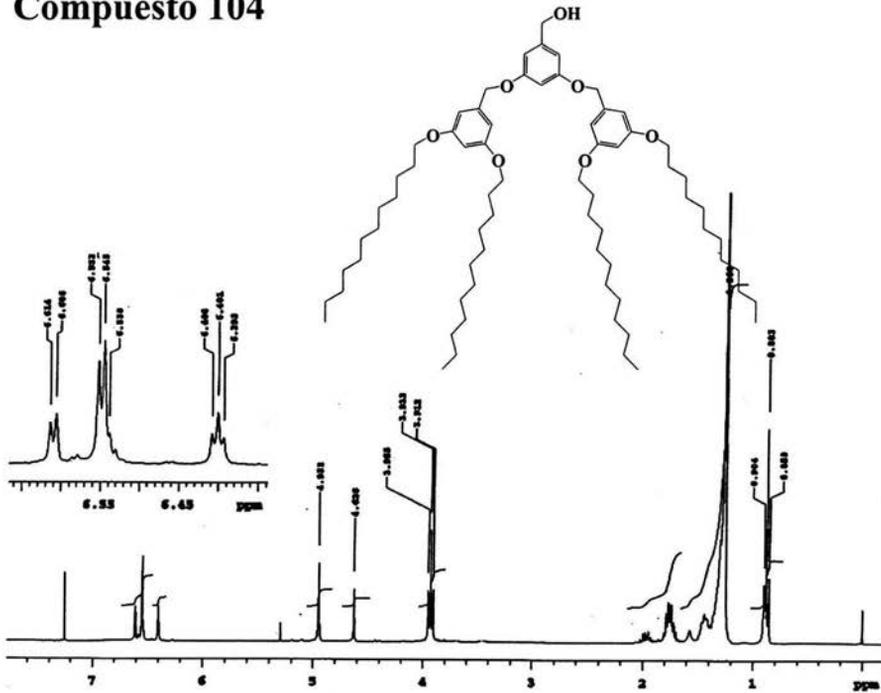
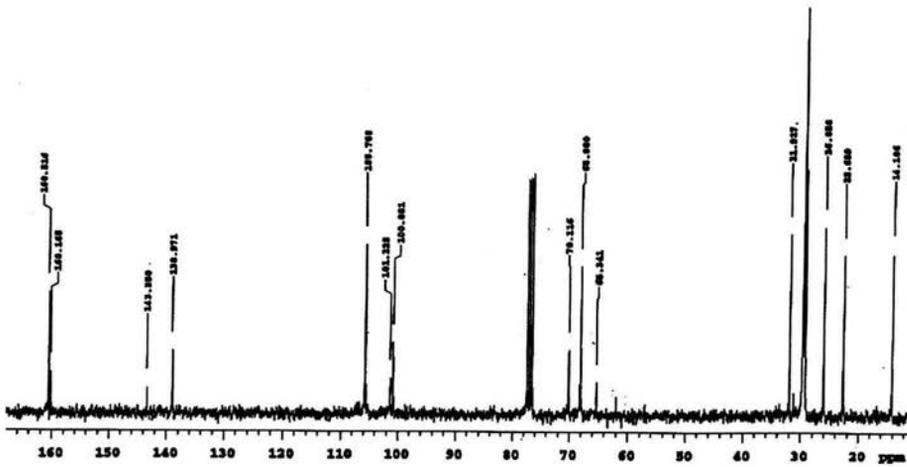


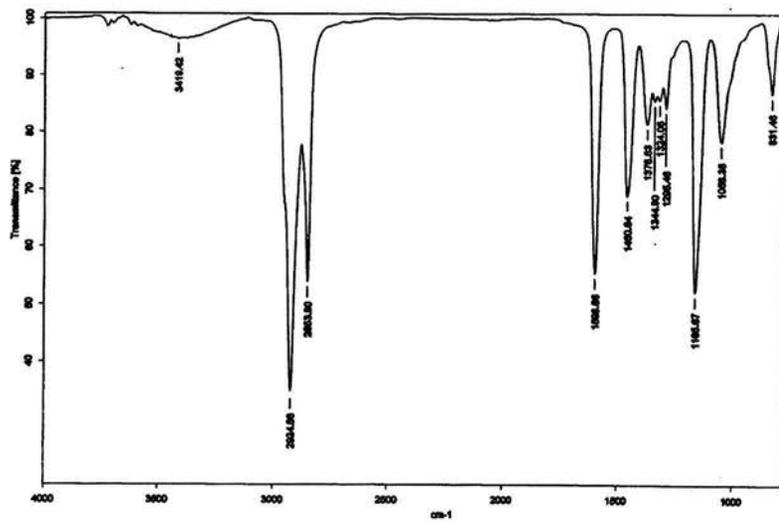
FTIR. Compuesto 101

Compuesto 102

RMN ^1H . Compuesto 102RMN ^{13}C . Compuesto 102

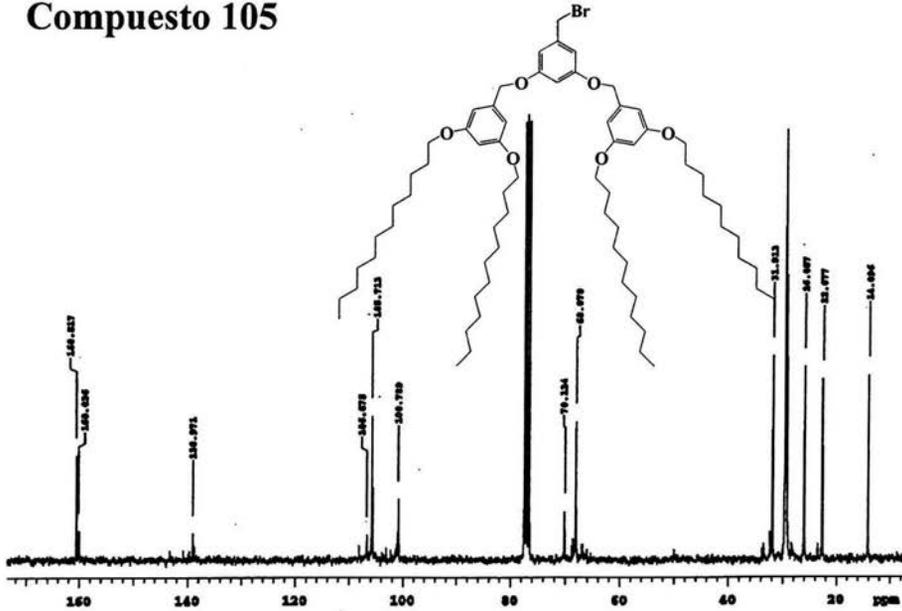
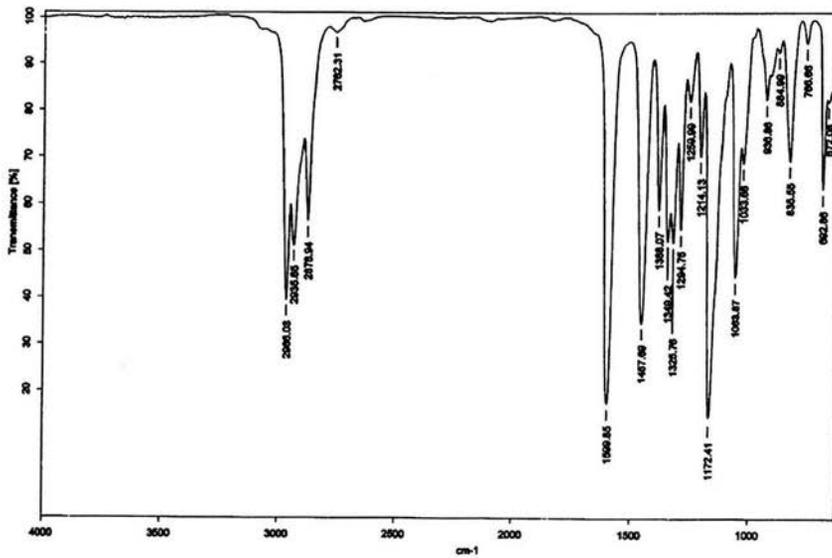
Compuesto 104

RMN ^1H . Compuesto 104RMN ^{13}C . Compuesto 104



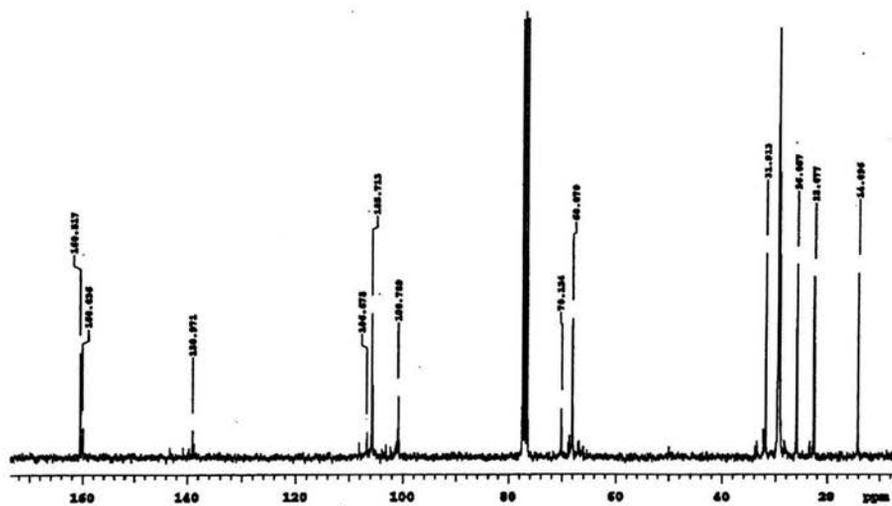
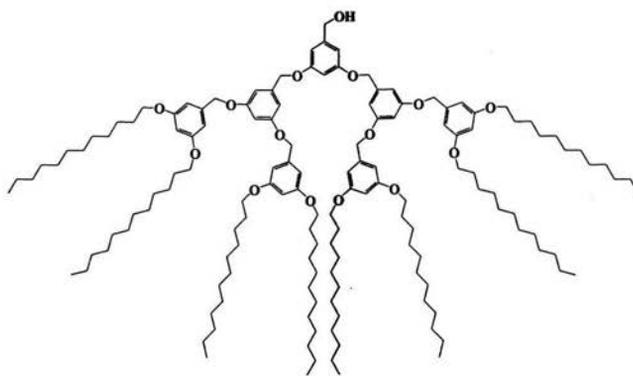
FTIR. Compuesto 104

Compuesto 105

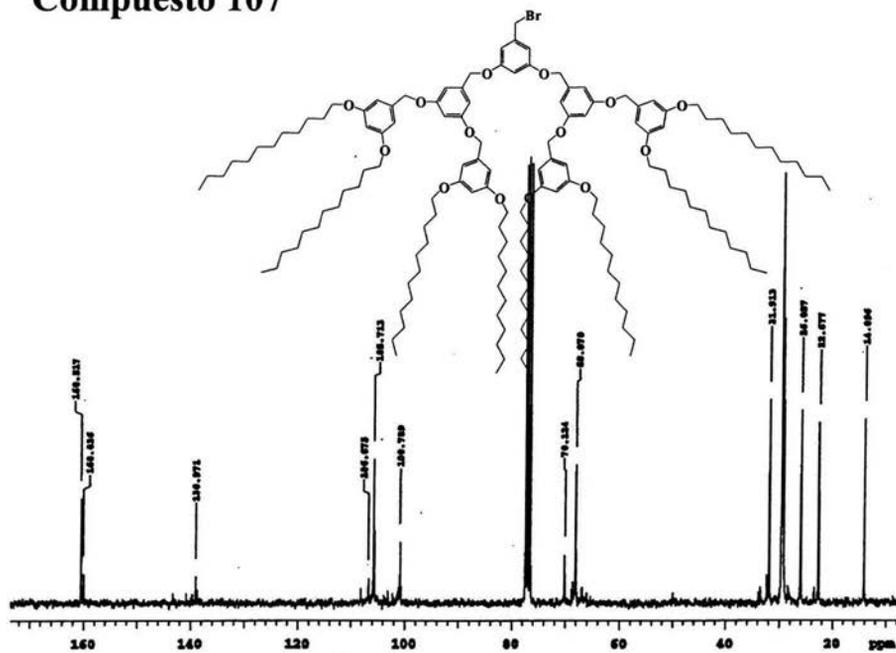
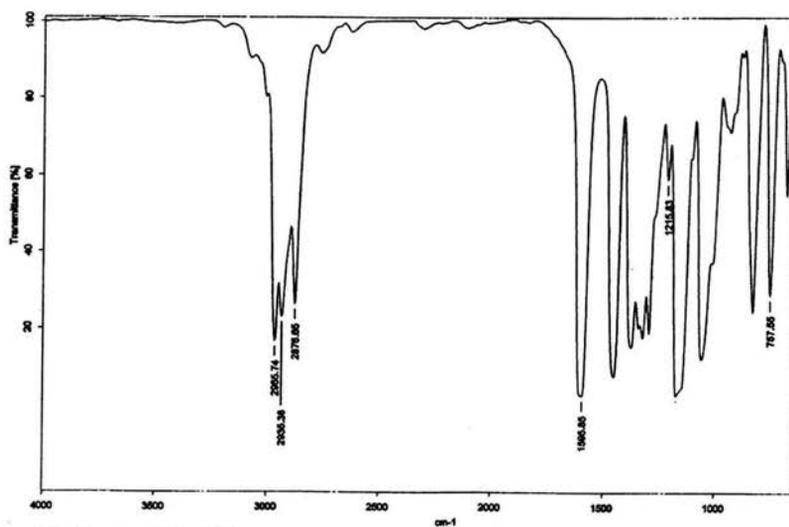
RMN ^{13}C . Compuesto 105

IR. Compuesto 105

Compuesto 106

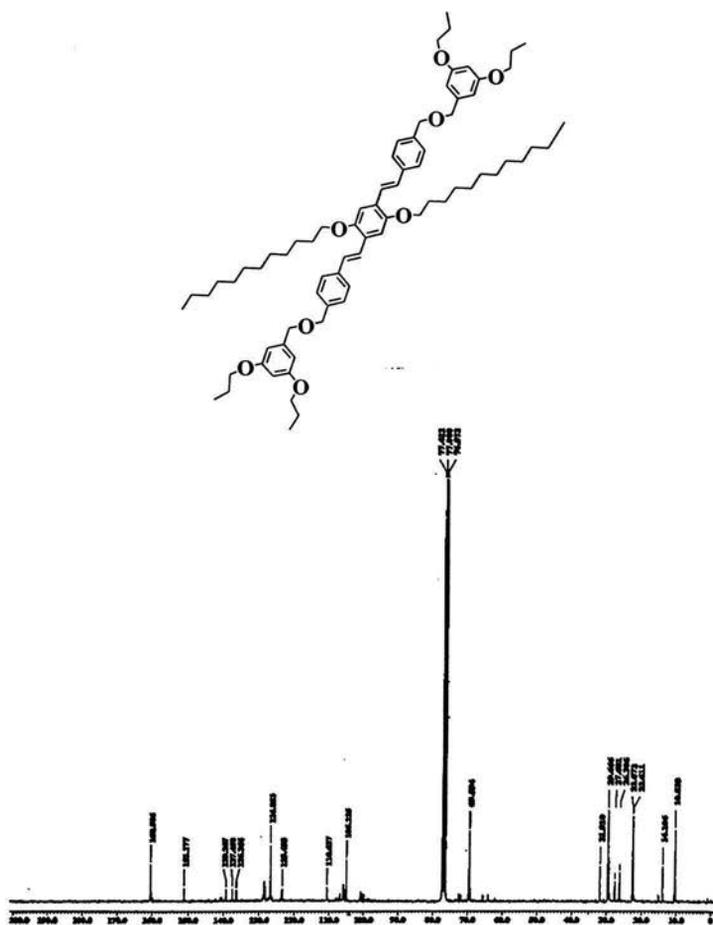
RMN ^{13}C . Compuesto 106

Compuesto 107

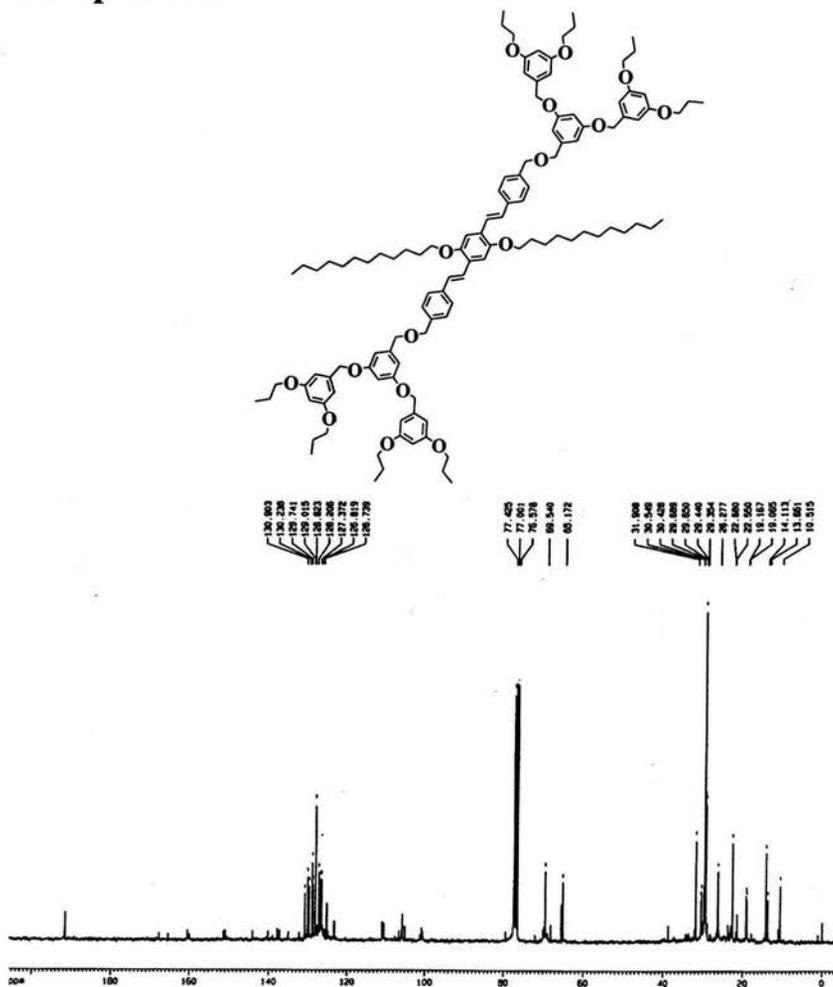
RMN ^{13}C . Compuesto 107

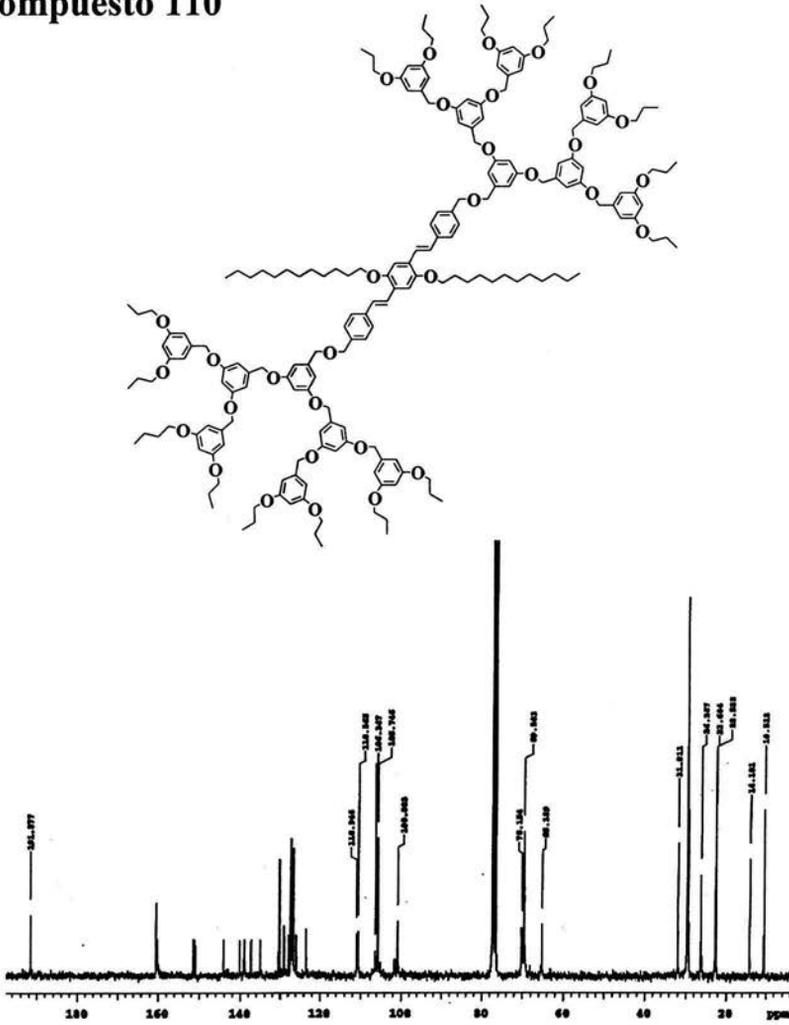
IR. Compuesto 107

Compuesto 108

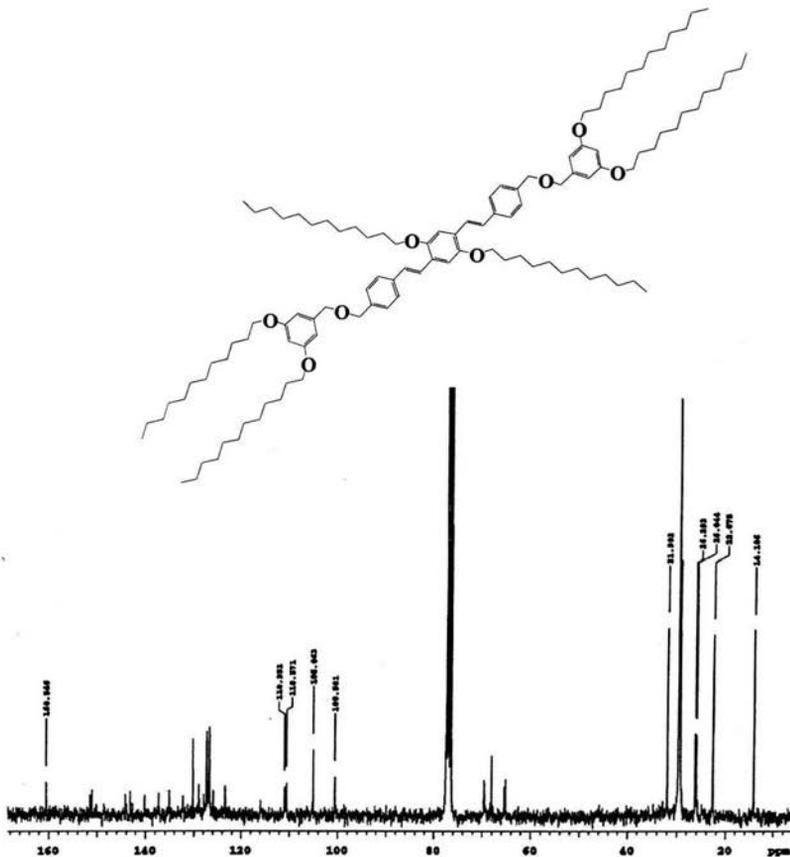
RMN ^{13}C . Compuesto 108

Compuesto 109

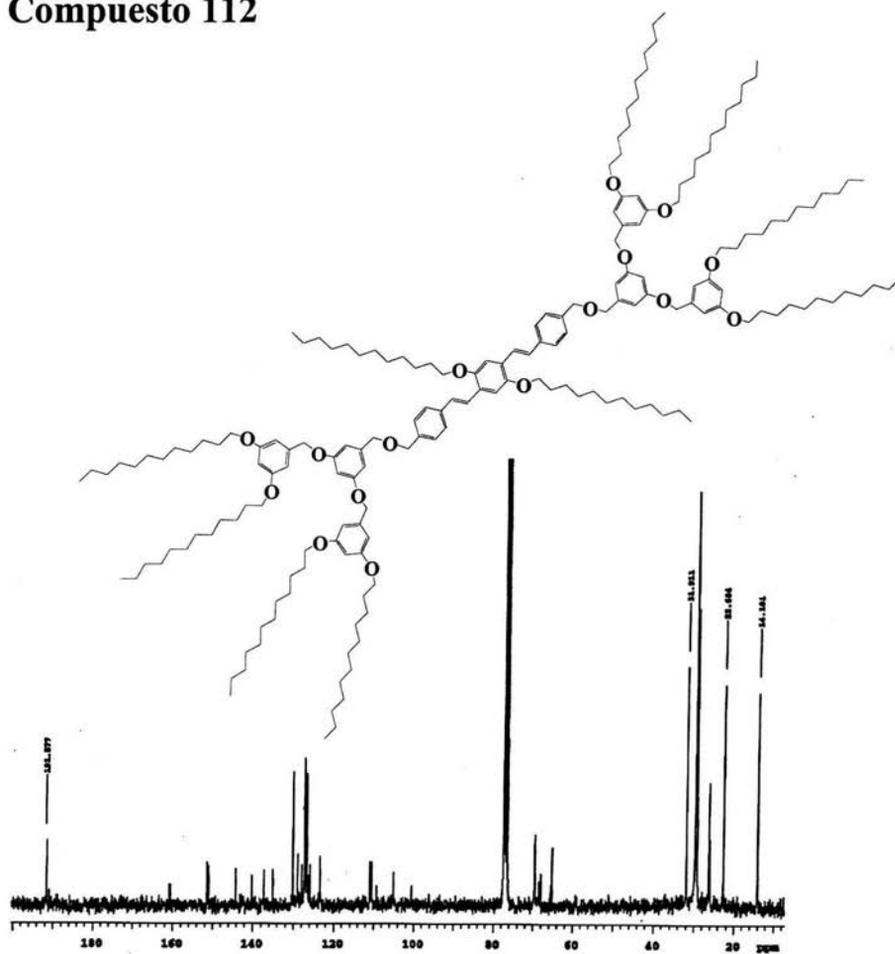
RMN ^{13}C . Compuesto 109

Compuesto 110RMN ^{13}C . Compuesto 110

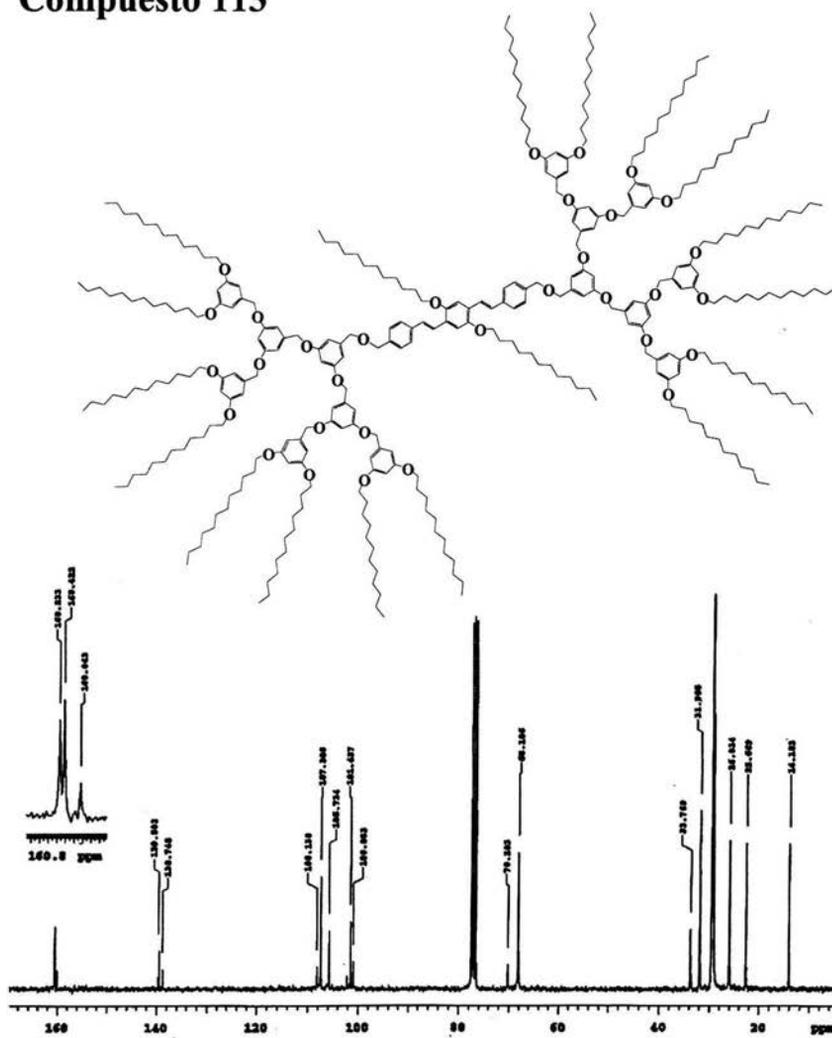
Compuesto 111

RMN ^{13}C . Compuesto 111

Compuesto 112

RMN ^{13}C . Compuesto 112

Compuesto 113

RMN ^{13}C . Compuesto 113