



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**SÍNTESIS DE DENDRONES π
CONJUGADOS CON FERROCENOS EN
LA PERIFERIA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
FERNANDO CHALINI ALONSO



MÉXICO, D. F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado

Presidente	M. en C. Martha Menes Arzate
Vocal	Dr. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
Secretario	Dr. Marcos Martínez García
1 ^{er} Suplente	Dr. Daniel Méndez Iturbide
2 ^o Suplente	Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjaras

Sitio en donde se desarrollo el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Edificio C,
Laboratorio 6.

Asesor: Dr. Marcos Martínez García

Sustentante: Fernando Chalini Alonso

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Marcos Martínez García por su apoyo y confianza en mí para la realización de este proyecto, por su tiempo dedicado y por su amistad.

A la planta de técnicos académicos del Instituto de Química por su enorme apoyo brindado para la realización de este proyecto:

- Eréndira García.
- Simón Hernández.
- María del Rocío Patiño.
- Javier Pérez.
- Héctor Ríos.
- Alfredo Toscano.
- Luis Velasco.
- María de las Nieves Zavala.

A la DGPA por el apoyo brindado a este Proyecto de Investigación con clave IN226503.

Dedicatorias.

El éxito obtenido por empeño y dedicación no sirve de mucho sino se puede compartir, por eso menciono a quienes de una manera u otra hicieron mas grato el camino.

A mi mamá por ser mi ejemplo a seguir, por tu inteligencia y la fortaleza que tienes al enfrentar los problemas, por haberme enseñado a diferenciar las cosas por las que realmente vale la pena luchar en la vida, porque gracias a ti hoy yo estoy aquí.

A mi hermano Miguel, por tu apoyo y preocupación hacia mi y porque a pesar de lo que a veces digo siempre estas conmigo. Y porque de ti aprendí que nunca es tarde para hacer lo que a uno le gusta.

A ti Adriana porque contigo la vida es mas divertida, porque se que tu puedes lograr muchas cosas solo hace falta que creas en ti. Y bueno, a ambos les quiero decir que se que tener un hermano como yo no ha de ser fácil y, a pesar de que somos muy diferentes en personalidad se que siempre contaremos el uno con el otro.

A mi papá, porque que a pesar de las diferencias entre nosotros siempre has tenido una buena actitud hacia mi, y contrario a lo que piensas, yo ya no guardo algún rencor hacia ti, siempre hay que mirar hacia al frente, no?

A mis compañeros y amigos de laboratorio:

Jorge. Sabes que gran parte de este trabajo fue gracias a ti, gracias por siempre estar dispuesto a ayudarme y sobre todo gracias por ser mi amigo.

Isabel. Por siempre tener una sonrisa y apoyarme en todo momento.

Jacob. Gracias por el apoyo a este trabajo y por tus consejos que me diste.

Soledad. Por las pláticas que tuvimos y por alentarme a continuar con este trabajo.

Poncho. Porque a pesar de las fricciones entre nosotros siempre estuviste dispuesto a ayudarme, y porque al fin y al cabo terminamos siendo amigos.

Y bueno, aunque tal vez no conviví tanto tiempo como hubiera querido, a Violeta y Josué por haber hecho mi estancia mas grata.

A mis amigos de la prepa: Lizet, Haideé, Mario, Mau, Alma y Sergio, porque a pesar del tiempo siempre tienen un momento para reunirnos.

A Alejandra y Oswaldo por ser mis mejores amigos, porque compartimos buenos y malos momentos, porque se que el camino que cada uno elija se que siempre darán lo mejor de si.

A mis amigos de la facultad: Yaya, Sandra, Andrea, Diana, Miguel, Sayara y Aser por ayudarme a lo largo de la carrera y por confiar en mí en todo momento. Especialmente a Oscar y Rafa a quienes seguramente seguiré viendo y porque de verdad los considero mis amigos, y a ti Oscar también por tener siempre un tiempo para escucharme, sabes que eres una gran persona en la que confío totalmente.

A Vero, Gaby y Erika por compartir conmigo las altas y bajas que la facultad nos da, ya pesar de eso siempre encontrar un momento para reunirnos y desestresarnos.

A Victoria y Marisol por demostrarme su amistad y por compartir conmigo un poco de su vida, al igual que tu Kika sabes que te quiero mucho y que nos seguiremos viendo por muy largo tiempo.

Finalmente a ti Maruco por ser mi amigo y por tener confianza en mí, sabes que te estimo mucho.

Y a final de cuentas la vida no se construye por los años sino por recuerdos que cada uno va guardando, por formar parte de esos recuerdos es que quiero que sepan que de verdad los aprecio.

Índice

Abreviaturas	1
Introducción	3
1. Antecedentes	4
1.1 Ferroceno	4
1.1.1 Síntesis	5
1.1.2 Propiedades Químicas	6
1.1.3 Aplicaciones	7
1.2 Los Polímeros π Conjugados	10
1.2.1 Síntesis	11
1.2.2 Reacciones	11
1.2.3 Aplicaciones	14
1.3 Dendrímeros	17
1.3.1 Síntesis	17
1.3.1.1 Método divergente	17
1.3.1.2 Método convergente	18
1.3.2 Aplicaciones	19
Objetivos	22
Hipótesis	22
2. Desarrollo Experimental	23
2.1 Equipos	23
2.2 Reactivos y Disolventes	24
2.3 Síntesis de Vinilferroceno	25
2.4 Síntesis de 4-vinilferrocenil benzaldehído	26
2.5 Síntesis de 4-vinilferrocenil estireno	27
2.6 Síntesis de 4-(4-vinilferrocenil)-estirenil benzaldehído	28
2.7 Síntesis de 4-(4-vinilferrocenil)-estirenil estireno	29
2.8 Síntesis de 3,5-di(vinilferrocenil)benzaldehído	30
2.9 Síntesis de 3,5-bis[4-vinilferrocenil estireno]benzaldehído	31
2.10 Síntesis de 3,5-bis[4-(4-vinilferrocenil)-estirenil estireno]benzaldehído	32
2.11 Síntesis de 1,3,5-tri(p-vinilferrocenil fenil)benceno	34
2.12 Síntesis de 1,3,5-tri[(p-vinilferrocenil)estirenil fenil]benceno	35

3. Discusión de Resultados	36
4. Conclusiones	55
5. Referencias	56
6. Anexos	58

Abreviaturas

<i>Ar</i>	aromático
Ar_{ipso}	carbono aromático ipso ó de unión
<i>an</i>	señal ancha
$CDCl_3$	cloroformo deuterado
C_{ipso}	carbonos ipso ó de unión
cm	centímetros
°C	grados centígrados
DMF	dimetil formamida
<i>d</i>	doblete
<i>dd</i>	doblete de dobletes
Fc	ferroceno
g	gramos
hrs	horas
Hz	hertz
IE	impacto electrónico
IR	infrarrojo
<i>J</i>	constante de acoplamiento
<i>Kcal</i>	kilocalorías
M	concentración molar
<i>m</i>	multiplete
MHz	mega hertz
min	minutos
mL	mililitros
mmol	milimol
m/z	relación carga masa
nm	nanometros
p.f.	punto de fusión
ppm	partes por millón
<i>q</i>	cuadruplete
RMN 1H	resonancia magnética nuclear de protón
RMN ^{13}C	resonancia magnética nuclear de carbono 13
<i>s</i>	singulete

t	triplete
THF	tetra hidro furano
UV <i>vis</i>	ultra violeta visible
δ	desplazamiento químico en ppm
λ	longitud de onda en nm
ν	número de onda en cm^{-1}

Introducción

El ferroceno pertenece a la familia de los compuestos organometálicos y debido a su estabilidad y a su facilidad para incorporarlo a sistemas más complejos, el ferroceno se ha convertido en un importante bloque de síntesis y a pesar del paso de los años desde su descubrimiento, el ferroceno sigue manteniendo su importancia e interés en las diferentes áreas de la ciencia. En los polímeros con sistemas π conjugados se ha comprobado que presentan propiedades muy interesantes como: conductividad, fotoluminiscencia, estabilidad térmica, etc. Añadido a esto el uso de ferroceno como dador de densidad electrónica en los sistemas conjugados ha permitido el uso de estos para su estudio de las propiedades en óptica no lineal.

Por otra parte, en los últimos años el descubrimiento de una ruta de síntesis para obtener macromoléculas denominadas dendrímeros, las cuales presentan una estructura hiper-ramificada, tridimensional y de alto peso molecular, las cuales pueden ser construidas a partir de un núcleo o unidad central mediante secuencias de reacciones de activación y acoplamiento que se realizan de manera alternada. Estos compuestos presentan un crecimiento en su estructura de manera controlada y sobre diseño.

De acuerdo a lo mencionado, en el presente trabajo de investigación se realizó la síntesis de minidendrímeros con sistemas π conjugados con una molécula de ferroceno en la periferia, y como molécula núcleo se empleó el 1,3,5-trifenil-benceno.

La tesis consta de una primera parte donde se presentan los antecedentes más importantes relacionados al ferroceno, los sistemas π conjugados y finalmente lo relacionado a los dendrímeros.

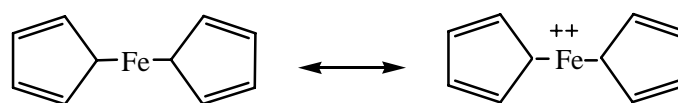
Posteriormente, en la parte experimental, se hace mención a los reactivos involucrados en la síntesis de cada uno de los compuestos, se describe la manera en que se realizó el desarrollo experimental para la síntesis de estos, además de incluir la caracterización de cada uno de ellos.

Como parte final se incluye la discusión de los resultados obtenidos de los compuestos sintetizados, en donde se discuten todos y cada uno de los compuestos, lo que finalmente nos permitió establecer las conclusiones de este proyecto de investigación.

1. Antecedentes

1.1 Ferroceno

Durante la década de los 50's por primera vez se reportó la síntesis del primer metaloceno llamado ferroceno¹, la estructura propuesta por Pauson², para el ferroceno es la siguiente:



Esquema 1

En un principio se suponía que los dos grupos ciclopentadienilos se encontraban interaccionando con el átomo de hierro por medio de un enlace σ . Sin embargo, la estructura tipo sándwich fue identificada por Wilkinson³ y por Pfab⁴ en 1952, donde se encontró que el enlace entre el átomo metálico y los ciclopentadienilos ocurre de tal manera que todos los carbonos de los ciclos participan en la interacción con el átomo metálico.

El estudio de esta molécula llevó a un gran avance en el área de los compuestos órgano metálicos, debido a que, el modelo del enlace covalente y del enlace coordinado fueron reemplazados al proponerse una nueva interacción entre el metal y el ligando, donde era posible establecer enlaces entre los orbitales del metal y los orbitales π del ligando; en el caso del ferroceno el átomo metálico (Fe) interacciona con los electrones en los orbitales π de los ciclopentadienilos que se localizan por arriba y por debajo del átomo metálico, a este tipo de compuestos se les denominó metalocenos ya que presentan un comportamiento similar al del benceno. A continuación se muestran algunos ejemplos.

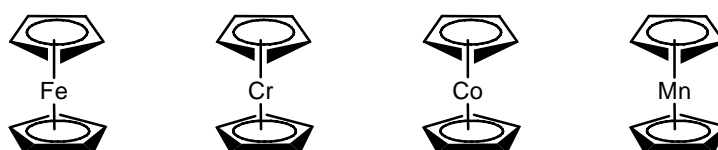


Figura 1. Metalocenos

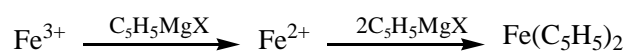
Los metallocenos pueden presentar ligandos donadores en diferentes grados, el ciclopentadienilo puede ser donador de cinco electrones por lo que es posible obtener enlaces hasta η^5 .

El interés en los metallocenos, compuestos tipo sándwich que participan en reacciones semejantes a las moléculas aromáticas, creció tanto para químicos teóricos como para químicos experimentales. Estudios sobre la estructura de los metallocenos, publicados por Dunitz, Orgel y Rich⁵ demostraron por medio de difracción de rayos X que el ferroceno poseía una estructura cristalina escalonada, posteriormente, en 1966 Bohn y Haaland⁶ por medio de difracción electrónica en fase gaseosa encontraron que la molécula libre se encuentra en equilibrio en una configuración eclipsada. Más tarde Haaland y Nilsson⁷ determinaron los parámetros geométricos y la barrera de rotación ($0.9 \pm 0.3 \text{ Kcal/mol}$).

1.1.1 Síntesis

Las vías por las que puede sintetizarse el ferroceno son numerosas, y las más habituales son las que se muestran en los siguientes esquemas. Cabe destacar que es un compuesto relativamente barato, que se fabrica comercialmente, fácil de aislar en forma cristalina mediante recristalización, muy soluble en disolventes orgánicos, insoluble en agua y estable al aire.

El ferroceno fue descubierto por accidente en el intento de sintetizar el fulvaleno a partir del reactivo de Grignard del ciclopentadieno, oxidando éste con Fe^{3+} ; en su lugar se aisló un compuesto estable de color naranja.



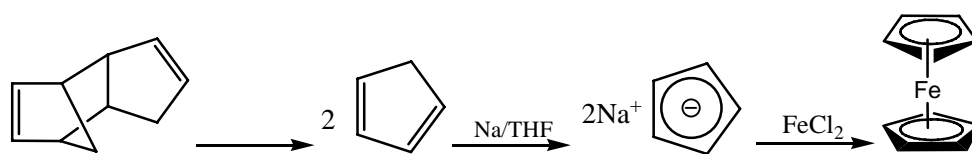
Esquema 2

Por otra parte Miller logró hacer reaccionar los vapores del ciclopentadieno con hierro reducido a una temperatura de 300°C .



Esquema 3.

Otra ruta para sintetizar el ferroceno fue publicada por Wilkinson quien partió del ciclopentadieno para obtener el dieno por medio de la ruptura térmica, el posterior tratamiento del ciclopentadieno con sodio formo el ión respectivo, el cual finalmente se hizo reaccionar con la sal anhidra del catión metálico,⁸ hierro. Esto se muestra en el siguiente esquema.



Esquema 4.

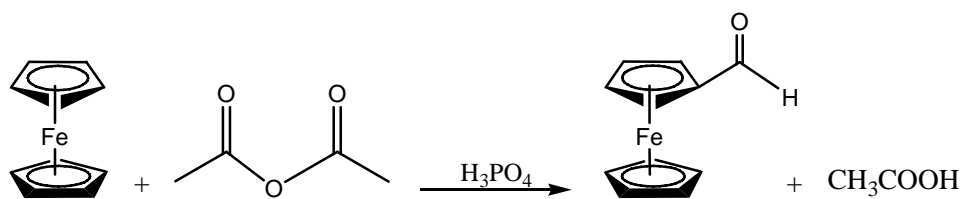
El ión ciclopentadienilo es inestable frente a la hidrólisis así que es difícil su purificación, una solución a este problema fue implementar el uso de sales hidratadas de hierro en medio básico y generar el ciclopentadienuro *in situ*.

1.1.2 Propiedades Químicas

El ferroceno tiene un punto de fusión de 172–173 °C, sublima a 100 °C, es soluble en alcohol, éter y benceno, pero es insoluble en agua, y es reducido con ácido sulfúrico.

Los ciclopentadienilos en el ferroceno tienen carácter aromático; es posible comparar la aromaticidad de los metallocenos con moléculas similares como lo son el benceno y el fenol; los metallocenos son mas reactivos que el benceno frente a los agentes electrofílicos, por ejemplo en la acilación del ferroceno con el anhídrido acético utilizando el ácido fosfórico como catalizador. Esto indica que los electrones de los ciclopentadienos presentes en el ferroceno se encuentran más disponibles que en el benceno; esto fue confirmado cuando se demostró que la velocidad de acetilación del ferroceno es 10^6 veces más rápida que la del benceno.

La oxidación del ferroceno se puede conseguir de muchos modos: electroquímicamente, fotoquímicamente y por agentes oxidantes como pueden ser HNO_3 , FeCl_3 , I_2 , Ag^+ y N-bromosuccinamida.



Esquema 5

El átomo de hierro en la molécula se encuentra como Fe (II) y puede ser oxidado a Fe (III) en medios ácidos, como los que son requeridos en los métodos convencionales para realizar la bromación y la nitración, pero esto no quiere decir que dichos derivados no puedan ser obtenidos. Con la finalidad de evitar estas condiciones se han desarrollado metodologías alternativas, por ejemplo, mediante el uso del ferroceno litiado, el cual se puede obtener utilizando n-Butil-litio en éter, y a partir de éste se puede obtener una gran cantidad de derivados.

1.1.3 Aplicaciones

A más de medio siglo de su descubrimiento, el ferroceno aún mantiene su importancia e interés en las diferentes áreas de investigación. Debido a su estabilidad y a los métodos para incorporarlo a sistemas más complejos, el ferroceno se ha convertido en un importante bloque de síntesis.

Los derivados ferrocenílicos han sido utilizados como plataformas para una gran variedad de ligandos en complejos utilizados para las transformaciones catalíticas⁹ como inductor quiral en catálisis asimétrica. El éxito de estos sistemas es atribuido al impedimento estérico que presenta el grupo ferrocenílico y la direccionalidad bastante limitada de los vectores quelato impuestos por la rigidez relativa del metaloceno.

Muchos ligandos ferrocenílicos contienen una combinación de quiralidad central y plana, lo que los hace útiles en catálisis asimétrica.

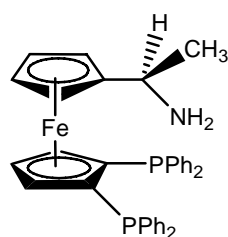


Figura2. Ligando ferrocenílico

En los últimos años existe un interés creciente de la comunidad científica en el diseño y la síntesis de moléculas orgánicas que contengan centros metálicos y cadenas conjugadas. Ha sido demostrado que cadenas moleculares que constan de fragmentos bimetalícos con diferentes valencias o bloques de compuestos organometálicos con propiedades óxido reductoras unidas por cadenas de carbono pueden ser utilizadas en electrónica molecular, dispositivos opto electrónicos.

Como se mencionó anteriormente, el ferroceno actúa como un compuesto bencénico con una densidad electrónica alta, lo que lo ha hecho útil como precursor de la síntesis de diferentes éteres corona. Además han sido sintetizados y caracterizados una gran variedad de macrociclos, criptofanos y cavitandos que contiene un ferroceno en su estructura.¹⁰

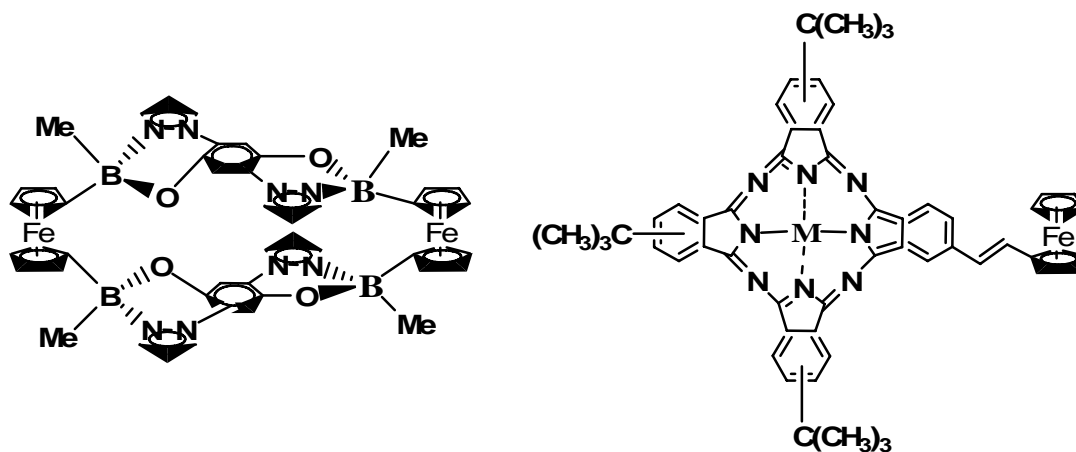


Figura 3. Macrociclo y cavitando con ferroceno

Durante mucho tiempo la medicina y otras áreas biológicas han centrado su atención en el uso de complejos de metales de transición; un ejemplo exitoso es el uso de complejos de platino como agentes antitumorales. La incorporación del grupo ferrocenílico a un sistema orgánico, con frecuencia genera propiedades biológicas inesperadas, lo que se adjudica a su permeabilidad en las membranas y a su metabolismo anormal,¹¹ además su estabilidad y su carácter inocuo es de particular importancia al proveer drogas compatibles.

Una de las aplicaciones más recientes de los derivados ferrocenílicos es la inmovilización en una película de polipirrol conductor de la glucosa oxidada y el ferrocencarboxilato, esto fue realizado para formar un biosensor simple usado para medir glucosa. Drey y Stewart a partir del ferrocenilmetanol y la L-cisteína en presencia de ácido trifluoroacético sintetizaron el compuesto S-ferrocenilmetil-L-cisteína.¹²

A partir de la N-N-diferrocenilmetiletendiamina y el hidróxido de 1-ferroceniletilamina K_2PtCl_4 se obtuvieron los compuestos **a** y **b** de la figura 4, posibles agentes antitumorales.

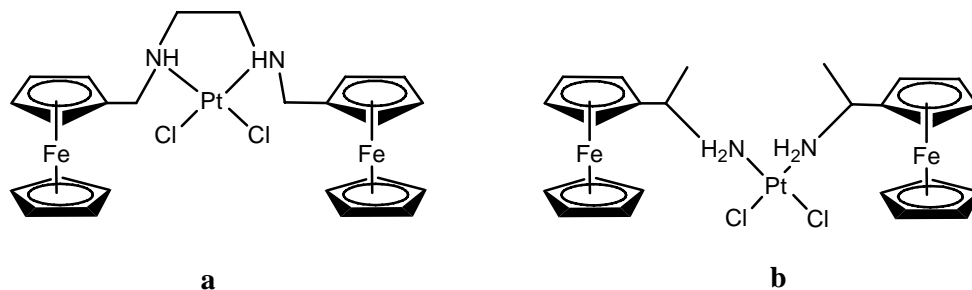


Figura 4

Las sales de ferrocenio son muy utilizadas como agentes oxidantes suaves de un electrón y el par redox ferroceno/ferrocenio se utiliza como un estándar secundario en muchos estudios electroquímicos. Esta actividad redox ha producido la incorporación de ferroceno en muchos sistemas para que actúe como interruptor o receptor molecular. En algunos sistemas los vínculos selectivos pueden afectar el potencial redox del ferroceno, ofreciendo así la posibilidad de su aplicación en el campo de los sensores químicos y la electrónica molecular.

1.2 Los polímeros π conjugados

Los polímeros π conjugados son macromoléculas formadas mediante la repetición continua de una unidad elemental llamada monómero. Desde el punto de vista estructural, los polímeros π conjugados están formados por ligaduras simples “ σ ” y dobles “ π ”, las cuales se encuentran alternadas a lo largo de una cadena principal. El polímero π conjugado de estructura más simple es el poli(acetileno), cuya estructura se encuentra formada por átomos de carbono con una hibridación de tipo sp^2 .

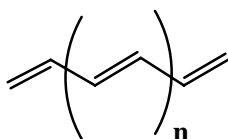
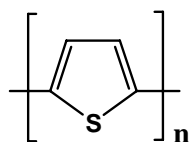
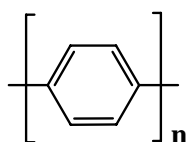


Figura 5. Poli(acetileno)

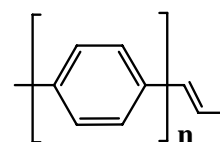
Por otra parte la estructura de los polímeros π conjugados no se limita a un solo tipo de unidad olefínica repetitiva, sino que esta puede ser extremadamente variada. Por ejemplo, la formada por átomos de carbono con hibridación sp [poli (inos)] o por núcleos de naturaleza aromática como los poli(*p*-fenilenos), los poli(*p*-fenilenvinilenos), los poli(fluorenos) o por los heterociclos aromáticos tales como: pirroles, furanos, o tiofenos, e incluso formadas mediante combinación de estos¹³.



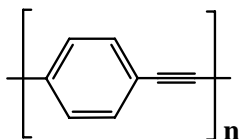
poli(α -tiofenos)



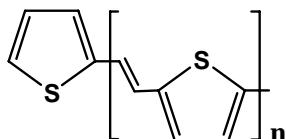
poli(*p*-fenilenos)



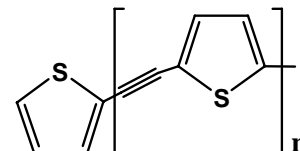
poli(*p*-fenilenvinilenos)



poli(*p*-fenilen-etilenos)



poli(α -tiofen-vinilenos)



poli(α -tiofen-etilenos)

Figura 6. Sistemas π -conjugados

1.2.1 Síntesis

El interés por la síntesis de los sistemas π conjugados comenzó a finales de 1970, posterior al descubrimiento de la conductividad del poliacetileno.¹⁴ Después de este descubrimiento se originó una nueva área en la química orgánica, enfocada a la síntesis de sistemas π conjugados a partir de un gran número de precursores tales como: pirrol, benceno, anilina, tiofeno, 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.

1.2.2 Reacciones

Entre los diversos tipos de sistemas π conjugados que han sido desarrollados, el poli(*p*-fenilenvinileno) conocido como PPV, ha sido el más estudiado y uno de los más utilizados debido a sus propiedades electrónicas. Aunque con ciertas limitaciones, debido a que las fuertes interacciones de tipo π - π ¹⁵ que existen en el sistema, hacen que sea poco soluble en disolventes orgánicos como: tolueno, diclorometano, cloroformo, hexano, metanol, THF, etc., lo cual ha limitado el estudio de sus propiedades y posibles aplicaciones.

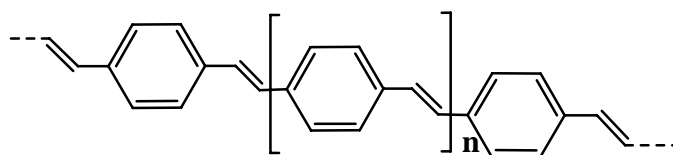


Figura 7. Poli(*p*-fenilenvinileno)

Sin embargo se ha demostrado que se puede modificar su solubilidad mediante la introducción en su estructura de cadenas alifáticas de diferente naturaleza (lineales o ramificadas).¹⁶

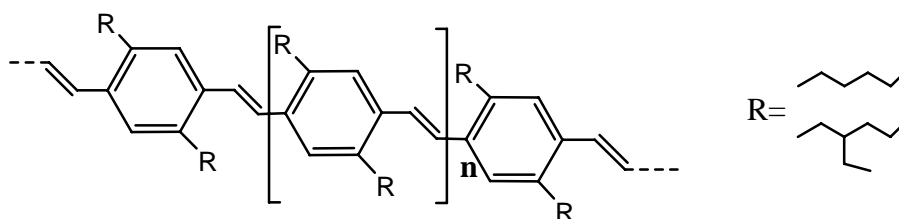
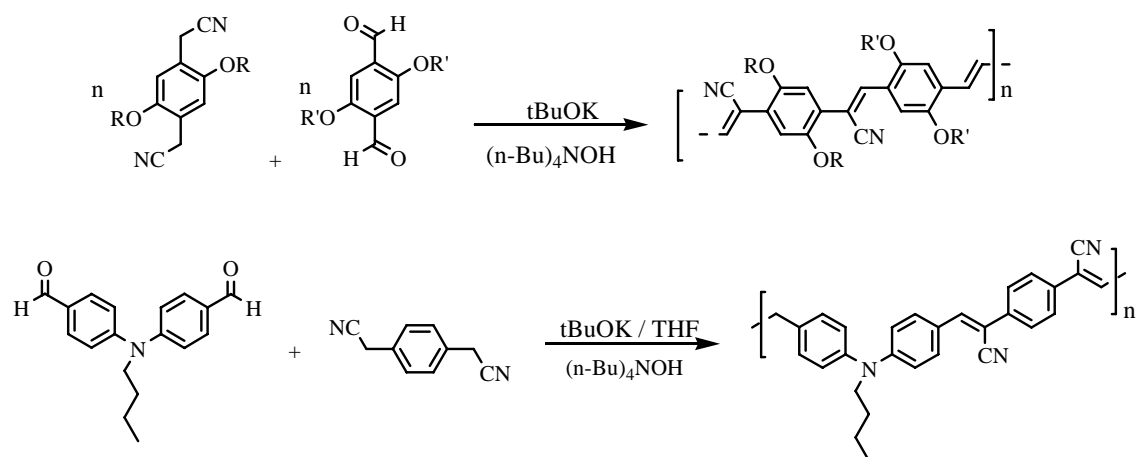


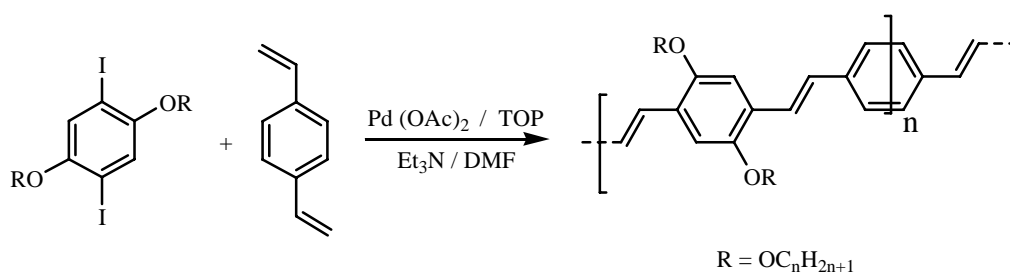
Figura 8. Modificación de PPV por efecto de cadenas alifáticas

Mediante la reacción de un dinitrilo con un aldehído aromático se logra la síntesis de polímeros π conjugados derivados de PPV, los cuales poseen una estructura perfectamente homogénea y con propiedades electroluminiscentes, esto mediante la reacción de condensación de Knoevenagel.¹⁷ La cual se muestra en el siguiente esquema.



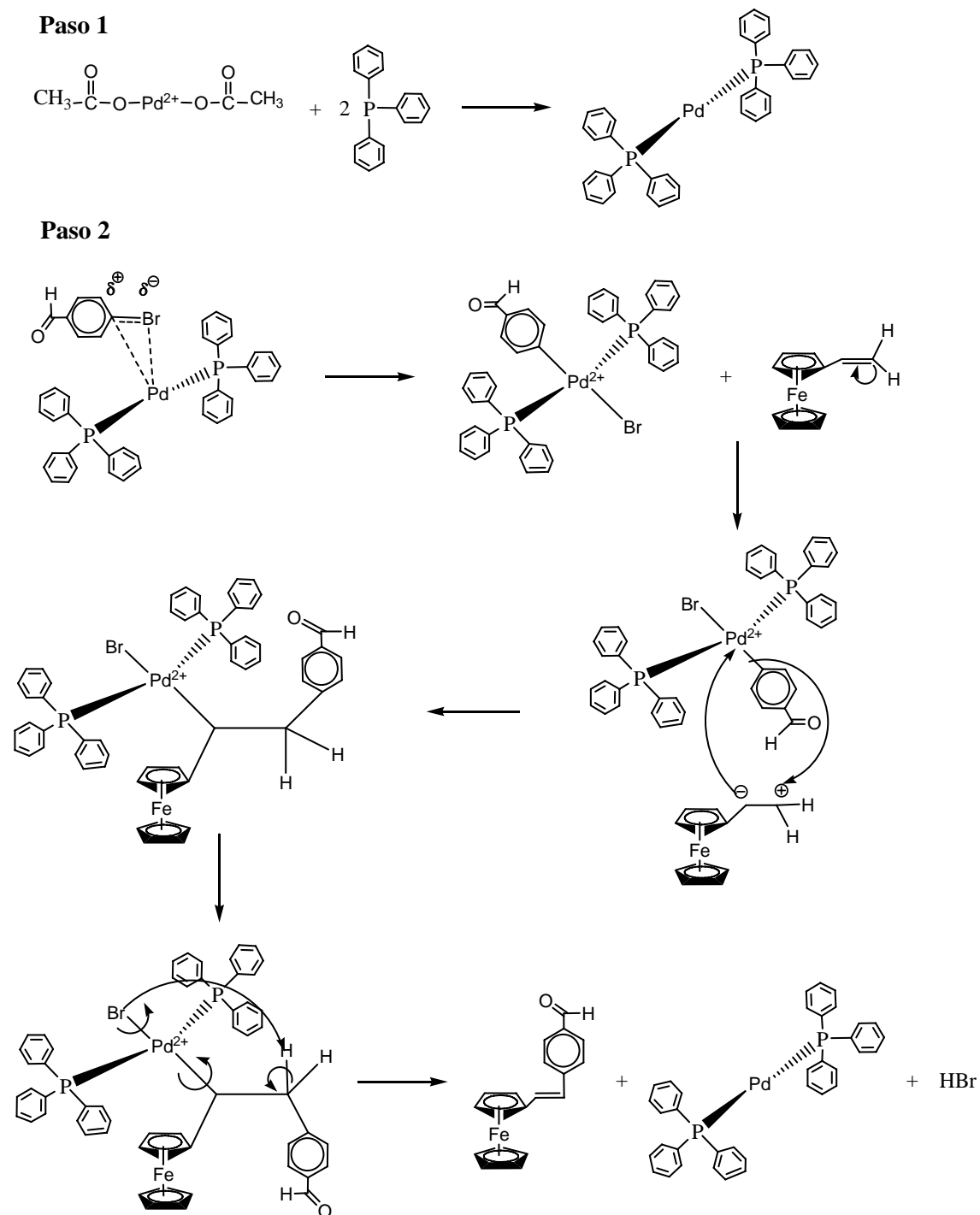
Esquema 6

Otra ruta de síntesis de sistemas π conjugados es realizada mediante un acoplamiento tipo Heck,¹⁸ esta se lleva a cabo mediante una reacción de divinilbenceno con un halogenuro de arilo en presencia de una base, acetato de paladio y tri-*o*-tolil fosfina (TOP).¹⁹



Esquema 7

En el siguiente esquema se muestra el mecanismo de la reacción de acoplamiento tipo Heck, en donde se tomara en lugar de la tri-*o*-tolil fosfina a la trifenilfosfina lo que nos permitirá explicar de manera mas concreta el mecanismo de reacción.



Esquema 8. Mecanismo de la reacción de Heck

El mecanismo se inicia con la formación del complejo de paladio mediante la reacción del acetato de paladio (II) y la tri-*o*-tolil fosfina para posteriormente reaccionar con el 4-bromobenzaldehído mediante una interacción, en donde su nuevo estado de oxidación es de Pd⁰ a Pd⁺². El desplazamiento de los electrones del grupo vinílico se genera para compensar la deficiencia de estos por parte del paladio, pero esto genera una deficiencia de electrones en este grupo vinílico, por lo cual el anillo aromático cede su par electrónico para compensar, manteniendo así la carga del Pd⁺². Posteriormente la molécula pasa de una estructura *cis* a una *trans* debido al impedimento estérico que generan los grupos tan voluminosos presentes en la molécula.

Finalmente el doble enlace se regenera con la eliminación del hidrogeno, mientras que el complejo de paladio deja de interactuar con la molécula reestableciéndose y liberando al ión bromuro, quedando nuevamente en su estado de oxidación Pd⁰, mientras que el hidrogeno y el bromuro reaccionan para formar el ácido bromhídrico.

1.2.3 Aplicaciones

Se ha comprobado 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 puedan ser usados para la fabricación de dispositivos opto electrónicos tales como diodos electroluminiscentes,²⁰ celdas electroquímicas y fotovoltaicas.²¹

El uso de ferroceno como dador de densidad electrónica en los sistemas conjugados ha permitido el estudio de compuestos con propiedades de óptica no lineal (ONL), donde los sistemas π conjugados están formados por etilenos y fenilos alternados. Los mas sencillos tienen solamente un grupo vinil fenilo. Utilizando diferentes procedimientos de síntesis se han obtenido sistemas de hasta tres grupos vinil fenilo; la piridina, nitro y nitrilo se utilizaron como aceptores típicos de densidad electrónica.²²

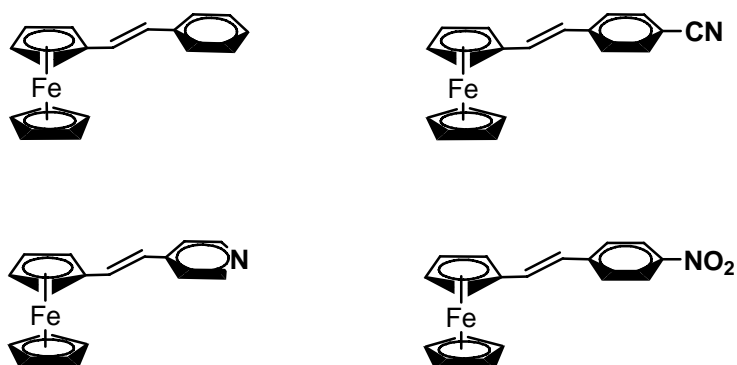


Figura 9. Sistemas conjugados con ferroceno

Otro uso de los sistemas conjugados con ferroceno es en la aplicación de la química de coordinación, se han estudiado las propiedades electroquímicas de los derivados carbonílicos que se caracterizan por la existencia de dos procesos redox, uno de ellos asociado al ferroceno y el otro al fragmento coordinado, figura 10.

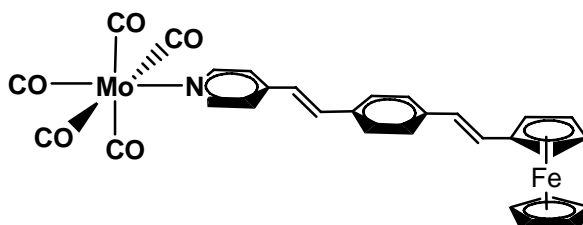
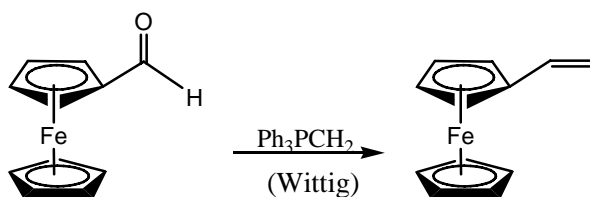


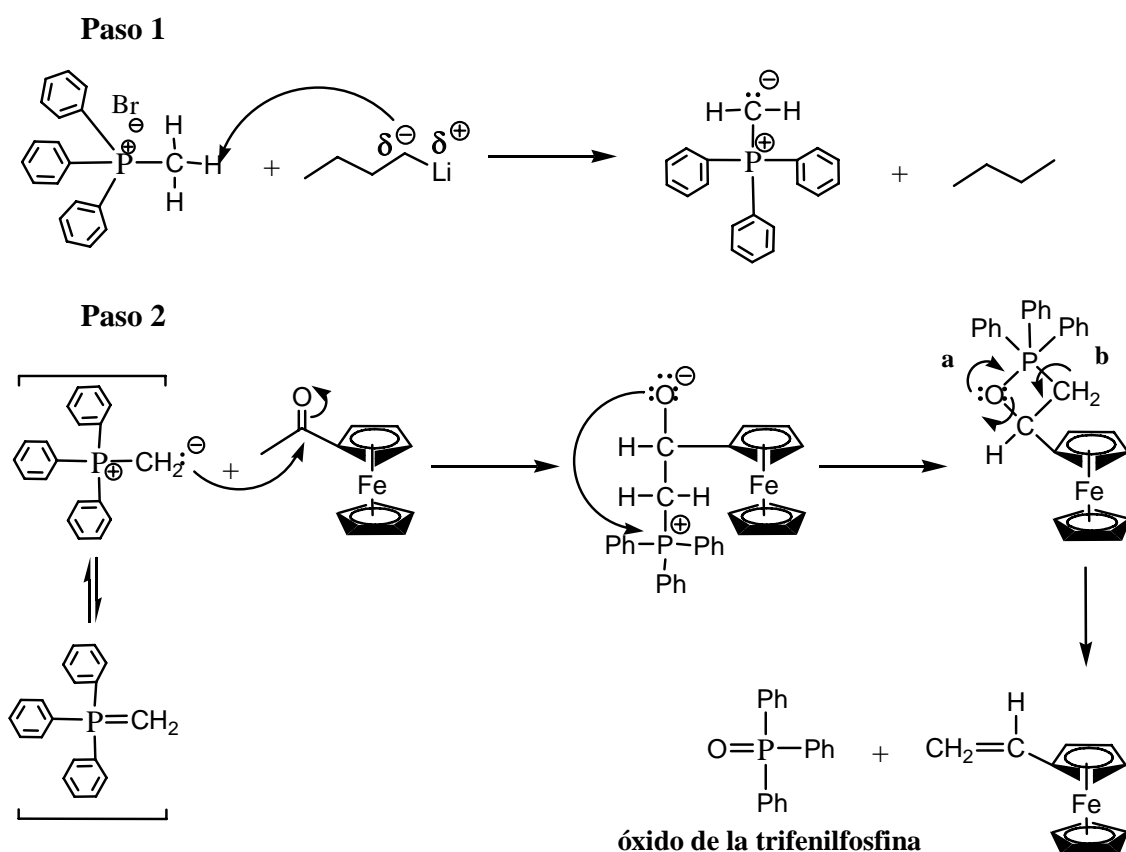
Figura 10

Se ha reportado la importancia de los alquenos y dienos ferrocenílicos como sustrato para la síntesis de copolímeros y homopolímeros los cuales son utilizados como materiales para recubrir aeronaves espaciales y así incrementar su resistencia a la fotodegradación, en el siguiente esquema se muestra un ejemplo de un dieno ferrocenílico.²³



Esquema 9

En el esquema 10 se muestra el mecanismo de la reacción de Wittig, en la cual los ilídos de fósforo son obtenidos mediante la desprotonación de las sales de fosfonio para posteriormente reaccionar con el ferrocencarboxialdehído y así generar el alqueno terminal respectivo.



Esquema 10. Mecanismo de la reacción de Wittig

Después de la formación del ilído, éste reacciona con el aldehído correspondiente, el ilído ataca al carbonilo desplazando un par de electrones hacia el oxígeno con el cual forma un enlace con el fósforo para compensar la carga. Posteriormente el oxígeno dona otro par de electrones al fósforo, al tiempo que el fósforo rompe su enlace con el metileno generándose así, el alqueno terminal correspondiente y el óxido de la trifenilfosfina.

1.3 Dendrímeros

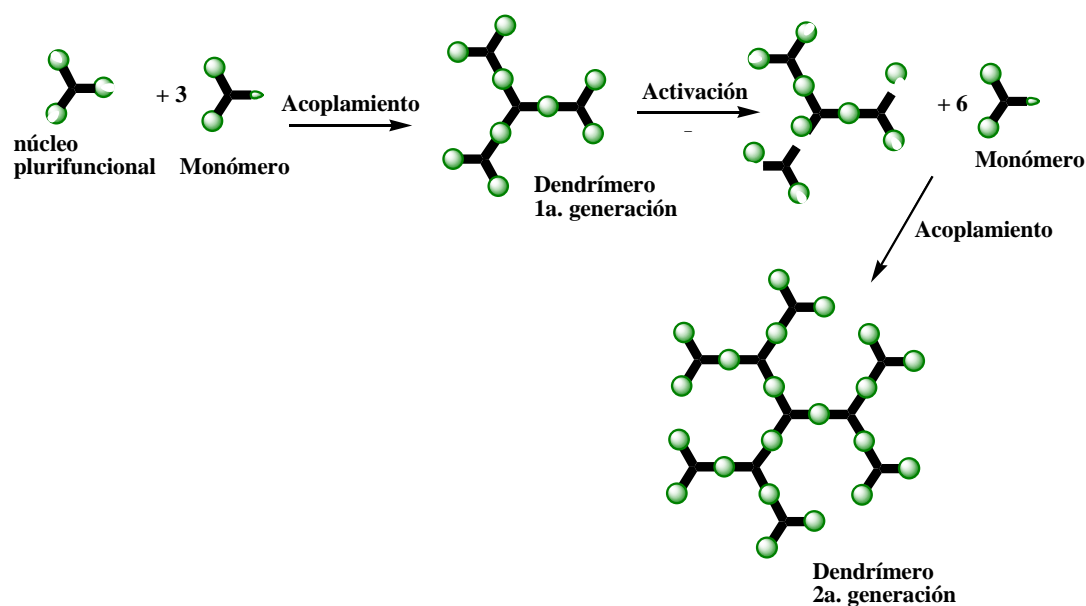
El término dendrímero proviene del griego dendrón (árbol) y meros (partes). Este tipo de macromoléculas presentan una estructura hiper-ramificada, tridimensional y de alto peso molecular, las cuales son construidas a partir de un núcleo o unidad central mediante secuencias de reacciones de activación y acoplamiento que se realizan de manera alternada. Su estructura esta dividida en tres diferentes regiones: i) centro o foco, ii) capas de unidades ramificadas repetidas que se generan del centro y iii) grupos terminales en la capa exterior de las unidades repetidas.²⁴

1.3.1 Síntesis

La síntesis de dendrímeros es posible mediante dos diferentes métodos de síntesis: el método divergente y el método convergente.

1.3.1.1 Método divergente

Este método fue propuesto por Tomalia, Baker y Dewald en 1978.²⁵ La síntesis se basa en el crecimiento de un núcleo plurifuncional mediante el acoplamiento de un monómero de base, el crecimiento continúa mediante secuencias repetitivas de reacciones de activación y acoplamiento. De esta manera se logra la obtención de dendrímeros de generaciones superiores como se muestra en el siguiente esquema.

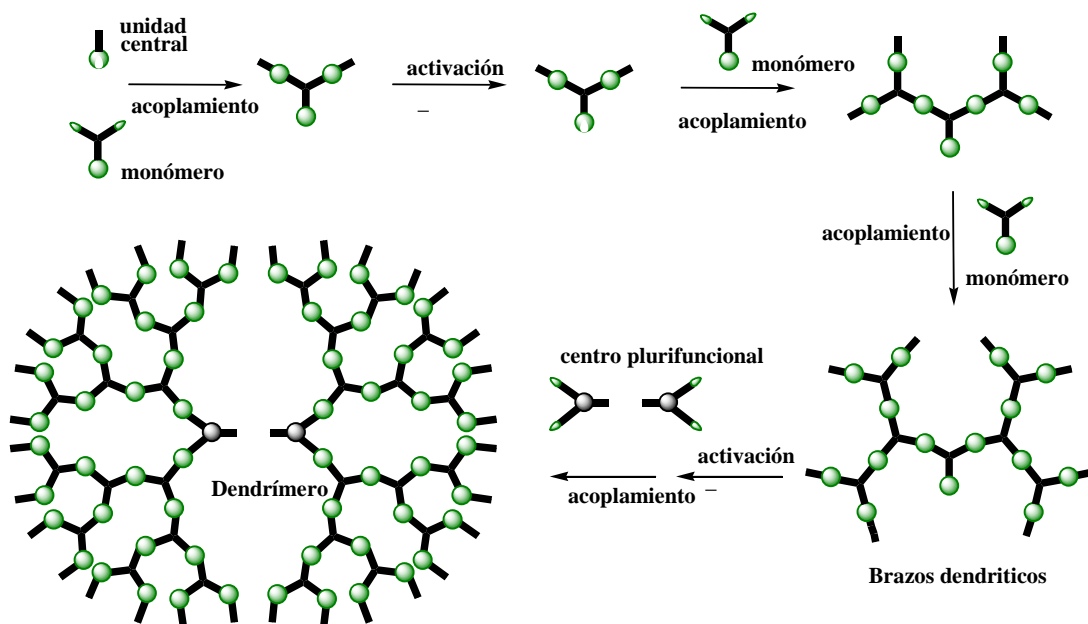


Esquema 11. Método Divergente

1.3.1.2 Método convergente

Este otro método desarrollado en 1990 por Hawker y Fréchet para la síntesis de dendrímeros.²⁶ El desarrollo del dendrímero se inicia con la preparación de las ramificaciones, las cuales posteriormente son unidas a un núcleo o unidad central, hasta obtener la estructura dendrítica.

En este método, la síntesis de las ramificaciones se inicia a partir de un monómero de base que contenga un punto focal o centro reactivo no activado, se somete a una reacción de acoplamiento con un grupo terminal que permite obtener un dendrón de primera generación, posteriormente se realiza una reacción de activación (desprotección selectiva) del punto focal de este dendrón para someterse nuevamente a otra reacción de acoplamiento y así obtener el dendrón de segunda generación. Estos pasos se repiten para la obtención de dendrones de generaciones superiores. Finalmente, estos dendrones pueden ser unidos a una unidad central plurifuncional para la obtención de dendrímeros de estructura globular. En el siguiente esquema se muestra la secuencia del método convergente

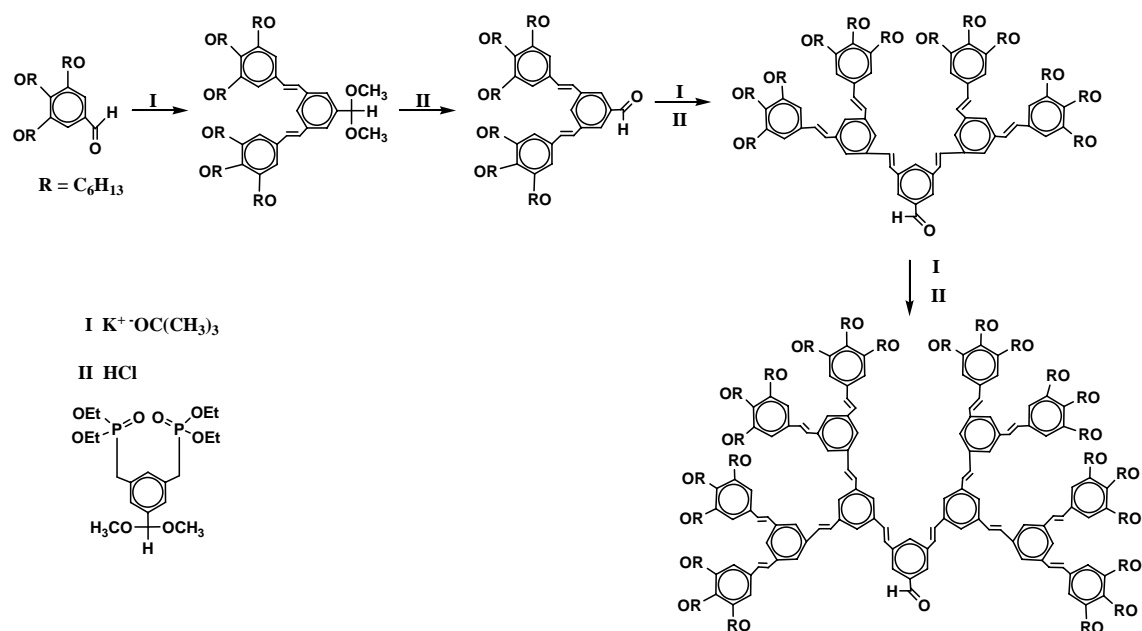


Esquema 12. Método Convergente

1.3.2 Aplicaciones

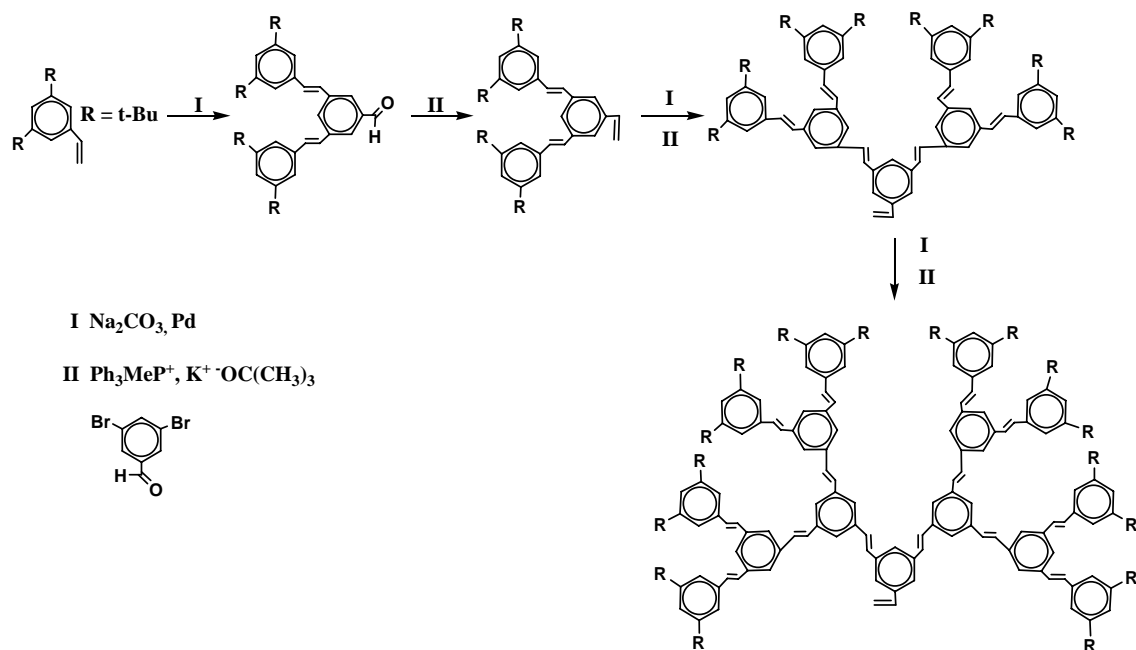
Algunas aplicaciones para este tipo de compuestos son: empleo de éstos para la modificación de las propiedades redox de ciertas moléculas, aplicaciones en química médica como sistemas de liberación de fármacos, en química huésped-hospedero, en catálisis, además para los dendrímeros luminiscentes su uso puede ser para la fabricación de fibras ópticas y para dispositivos de amplificación de señales.²⁷

Se ha desarrollado la síntesis de dendrímeros con sistemas π conjugados de poli(aril-alquenos) por el método convergente mediante un acoplamiento de tipo Horner-Wadsworth-Emmons, entre un benzaldehído y un monómero de tipo bis-fosfonato, reportado por el grupo de Meier,²⁸ como se observa en el esquema 13.



Esquema 13. Dendrímeros π conjugados de poli(aril-eter)

Al mismo tiempo, el grupo de investigación de Burn,²⁹ reportaron la síntesis del mismo tipo de dendrímeros vía acoplamiento de tipo Heck, entre un derivado de estireno y un monómero (3,5-dibromobenzaldehído), seguido de una reacción de Wittig con yoduro de metil-trifenilfosfina para generar la función vinílica, como se muestra en el esquema 14.



Esquema 14. Dendrímeros de tipo poli(aril-alqueno)

En la siguiente figura se muestra un dendrímero con ferroceno, el cual fue sintetizado por el grupo de Didier Astruc.³⁰ Este dendrímero ferrocenilico fue utilizado en la reducción del ión nitrito a amoníaco, debido a que posee propiedades redox.

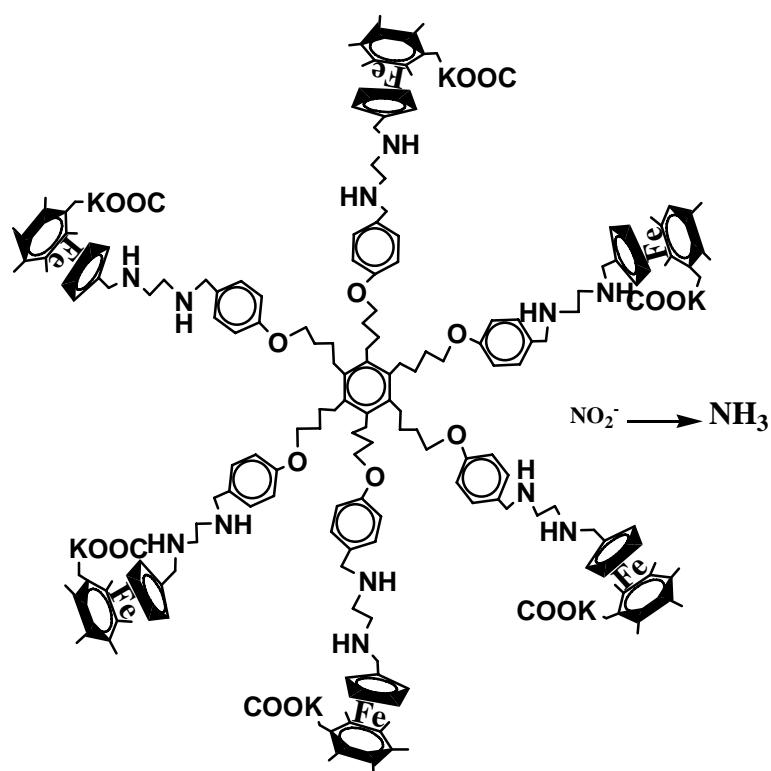


Figura 11. Dendrímero utilizado en la reacción de reducción de nitrito

Las propiedades redox de algunos dendrímeros, los ha convertido en buenos candidatos como mediadores de transferencia multielectrón en procesos de electrocatalisis biológica e industrial. Recientemente se han preparado varias familias de dendrímeros órgano metálicos entre ellos los dendrímeros receptores ferrocenilicos a base de silicon que contienen grupos Si-NH, a los cuales se les ha dado uso en el área de la electroquímica para la detección de aniones en especial los aniones HSO_4^- y H_2PO_4^- ; estos dendrímeros han sido sintetizados por el grupo de investigación de Casado.³¹ La siguiente figura muestra un ejemplo de lo anterior.

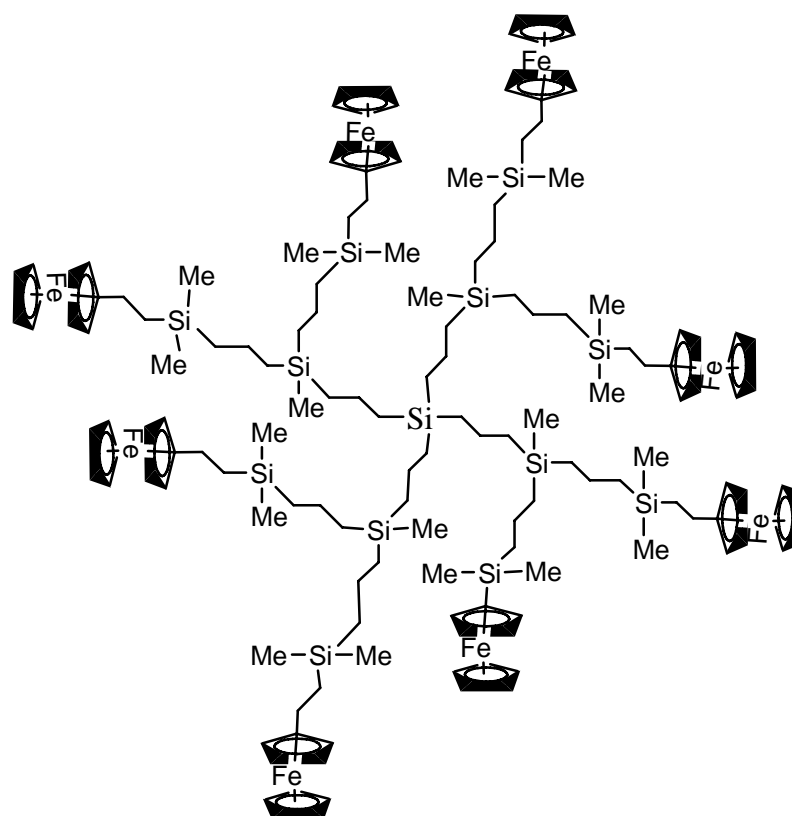


Figura 12. Dendrímero ferrocenilico con propiedades redox

Los dendrímeros que contiene ferroceno en la periferia tienen aplicaciones y usos en distintas áreas como: sistemas catalíticos multielectrónicos para catálisis homogénea, sensores aniónicos y modificadores de la superficie de electrodos. En la mayoría de los casos, al estudiar las propiedades electroquímicas de estos compuestos, se observa que las unidades de ferroceno que se encuentran en la periferia del dendrímero son independientes entre sí, y por lo tanto únicamente se detecta una onda redox en los experimentos de voltametría cíclica.

Con base en lo mencionado anteriormente sobre las propiedades físico-químicas del ferroceno y de los sistemas π conjugados, así como la síntesis controlada de una nueva clase de moléculas de alto peso molecular denominadas dendrímeros, en el presente trabajo de investigación propusimos obtener dendrones con sistemas π conjugados teniendo como grupos terminales al ferroceno.

Objetivos

Realizar la síntesis de dendrones con tres diferentes longitudes de sistema conjugado, teniendo a un grupo ferrocénico en la periferia

Realizar la síntesis de minidendrímeros con diferentes longitudes del sistema π conjugado.

Demostrar la formación de los dendrones y minidendrímeros por resonancia magnética nuclear de protón y de carbono trece.

Hipótesis

Debido a la presencia de un grupo ferrocénico en la periferia de un sistema π conjugado en un dendrímero, este debe de presentar una alta estabilidad.

2. Desarrollo Experimental

2.1 Equipos

Resonancia Magnética Nuclear

Bruker Advance 300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C

Varian Unity 300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C

Referencia

TMS 0.000 ppm ^1H

CDCl_3 77 ppm ^{13}C

Espectroscopia de Infrarrojo

Espectrofotómetro de Transformada de Fourier

Magna – IR Spectrometer 750

Espectroscopia de Ultravioleta Visible

UV 160U Shimadzu

Espectroscopia de fluorescencia

Ollis DM45 Spectro Fluorimeter

Espectrómetro de Masas

JEOL JMS-5 102 A

Hewlet Packard 5985-b

2.2 Reactivos y Disolventes

Acetato de Etilo

Acetona

Agua

Alumina Neutra

4-Bromo Benzaldehído 98% (Aldrich)

n-Butil Litio 2.5 M sol. en Hexano (Aldrich)

3,5-Dibromo Benzaldehído (Aldrich)

Diclorometano

N,N-Dimetilformamida 99.8% (Aldrich)

Ferrocen Carboxialdehído 98% (Aldrich)

Hexano

Metanol

Bromuro de Trifenil Metil Fosfina 98% (Sigma-Aldrich)

Acetato de Paladio (II) 98% (Sigma-Aldrich)

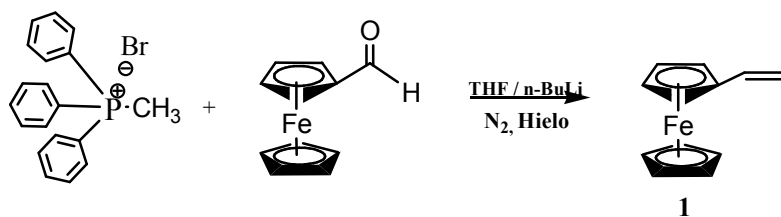
Tetra Hidrofurano (THF) 99% (Sigma-Aldrich)

1,3,5-tri(*p*-bromofenil)benceno

Trietilamina 99.5% (Aldrich)

Tri-*o*-tolil fosfina 97% (Aldrich)

2.3 Síntesis de vinilferroceno



La síntesis se realizó mediante la reacción de Wittig. Se colocó el bromuro de trifenil metil fosfina (3.1g, 8.7mmol) en THF seco (100mL) con la posterior adición de n-butil litio 2.5 M sol. en hexano (3.5mL, 8.7mmol). Esta mezcla se mantuvo en baño de hielo, atmósfera de nitrógeno y agitación constante por 60 min. Pasado este tiempo se agregó una solución de ferrocencarboxialdehído (2g, 9.3mmol) en THF seco (10mL). La mezcla se dejó reaccionar por 24 hrs. Posteriormente la reacción se detuvo por adición de agua (300mL). Las fases se separaron y la fase orgánica junto con las extracciones hechas a la fase acuosa con diclorometano, fueron evaporadas, el residuo fue purificado por cromatografía en columna (Al_2O_3 , hexano) obteniendo así, el compuesto **1** de color naranja, p.f. 52-53°C y un rendimiento de 90.9%.

Caracterización:

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 6.42 (*q*, 1H, =C-H), 5.31 (*d*, 1H, =CH₂, $J = 17.4$ Hz), 5.00 (*d*, 1H, =CH₂, $J = 10.8$ Hz), 4.33 (*s*, 2H, C₅H₄), 4.18 (*s*, 2H, C₅H₄), 4.08 (*s*, 5H, C₅H₅) ppm.

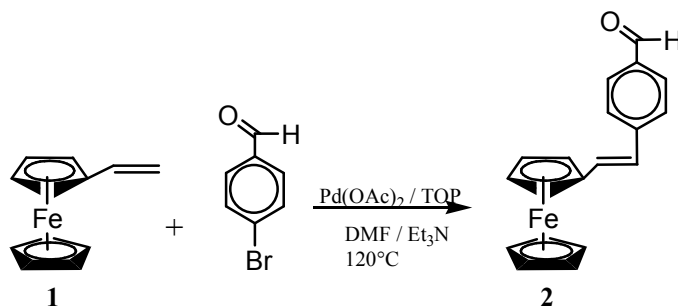
RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ_{C} 134.5 (C=), 110.9 (=CH₂), 83.5 (C_{ipso}), 69.2 (C₅H₅), 68.6 (C₅H₄), 66.6 (C₅H₄) ppm.

Masas IE: m/z 212.

IR (KBr)/cm⁻¹: 3081, 1628, 1408, 1239, 1102, 1047, 1024, 998, 895, 817, 726, 519, 482.

UV *vis*: 442, 274, 245 nm.

2.4 Síntesis de 4-vinilferrocenil benzaldehído



Esquema 16

La síntesis se llevó a cabo mediante la reacción de acoplamiento tipo Heck. Se añadió 4-bromo benzaldehído (3.5g, 18.9mmol), tri-*o*-tolil fosfina (0.33g, 1.08mmol), vinilferroceno (1g, 4.7mmol), una mezcla de disolventes DMF/trietilamina (4:1) y acetato de paladio (II) como catalizador. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, agitación constante y a una temperatura de 120°C por 48 hrs. Pasado este tiempo la mezcla de reacción fue evaporada al vacío a 80°C. El residuo fue purificado por cromatografía en columna (Al₂O₃, hexano-diclorometano 9:1) obteniendo así, el compuesto 2 de color naranja, p.f. 154-156°C y un rendimiento de 67.4%.

Caracterización:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ_H 9.96 (*s*, 1H, O=C-H), 7.82 (*d*, 2H, Ar, *J* = 7.5 Hz), 7.50 (*d*, 2H, Ar, *J* = 7.5 Hz), 7.02 (*d*, 1H, =CH, *J* = 15.0 Hz), 6.62 (*d*, 1H, =CH, *J* = 15.3 Hz), 4.67 (*s*, 2H, C₅H₄), 4.50 (*s*, 2H, C₅H₄), 4.26 (*s*, 5H, C₅H₅) ppm.

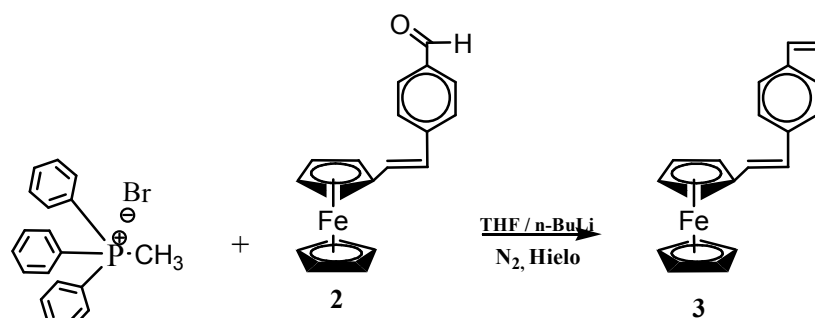
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ_C 191.4 (H-C=O), 143.7 (C_{ipso}), 134.7 (C_{ipso}), 131.3 (=C), 130.1 (Ar), 126.2 (Ar), 125.0 (=C), 85.2 (C_{ipso}), 70.9 (C₅H₅), 68.1 (C₅H₄) ppm.

Masas IE: *m/z* 316

IR (KBr)/ cm⁻¹: 3091, 2824, 2733, 1693, 1594, 1305, 1214, 1165, 960, 810.

UV *vis*: 483, 345, 245 nm.

2.5 Síntesis de 4-vinilferrocenil estireno



Esquema 17

Se colocó el bromuro de trifenil metil fosfina (3.1g, 8.7mmol) en THF seco (100mL) con la posterior adición de n-butil litio 2.5 M sol. en hexano (3.5mL, 8.7mmol). Esta mezcla permaneció en baño de hielo, atmósfera de nitrógeno y agitación constante por 60 min. Pasado este tiempo se agregó una solución de 4-vinilferrocenil benzaldehído (2g, 6.3mmol) en THF seco (10mL). La mezcla se dejó reaccionar por 24 hrs. La reacción se detuvo por adición de agua (300mL). Las fases se separaron y la fase orgánica junto con las extracciones hechas a la fase acuosa con diclorometano, fueron evaporadas, el residuo fue purificado por cromatografía en columna (Al₂O₃, hexano) obteniendo así, el compuesto **3** de color naranja, p.f. 96-98°C y un rendimiento de 76.3%.

Caracterización:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ_H 7.69 (*d*, 1H, Ar, *J* = 9.6 Hz), 7.65 (*d*, 1H, Ar, *J* = 9.6 Hz), 7.47 (*d*, 1H, Ar, *J* = 6.3 Hz), 7.43 (*d*, 1H, Ar, *J* = 6.3 Hz) 6.87 (*d*, 1H, HC=, *J* = 16.2 Hz), 6.67 (*d*, 1H, HC=, *J* = 16.2 Hz), 6.47 (*q*, 1H, HC=), 5.74 (*d*, 1H, =CH₂, *J* = 17.1 Hz), 5.22 (*d*, 1H, =CH₂, *J* = 10.1 Hz), 4.67 (*s*, 2H, C₅H₄), 4.50 (*s*, 2H, C₅H₄), 4.26 (*s*, 5H, C₅H₅) ppm.

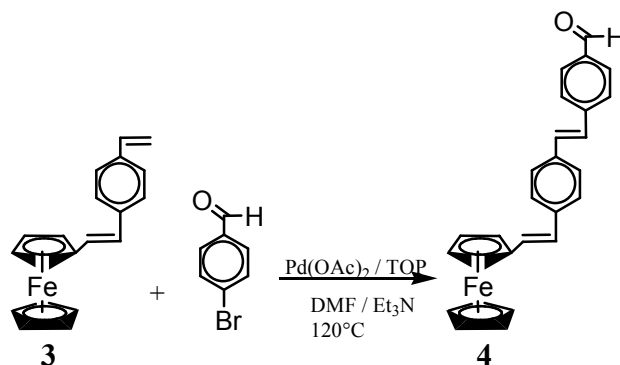
RMN ¹³C (300 MHz, CDCl₃): δ_C 137 (C_{ipso}), 1136.4 (C=CH₂), 136.2 (C_{ipso}), 131.8 (=CH), 128.5 (Ar), 126.9 (Ar), 126.4 (Ar), 125.8 (Ar), 113.1 (CH₂=), 69.1 (C₅H₅), 66.8 (C₅H₄) ppm.

Masas IE: m/z 314.

IR (KBr)/ cm⁻¹: 3055, 1437, 1187, 1118, 998, 794, 721, 696, 542, 505.

UV *vis*: 456, 328, 273, 244 nm.

2.6 Síntesis de 4-(4-vinilferrocenil)-estirenil benzaldehído



Esquema 18

Se añadió 4-bromo benzaldehído (3.5g, 18.9mmol), tri-*o*-tolil fosfina (0.33g, 1.08mmol), 4-vinilferrocenil estireno (1g, 3.2mmol), una mezcla de disolventes DMF/trietilamina (4:1) y acetato de paladio (II) como catalizador. La reacción se llevo a cabo en atmósfera de nitrógeno, agitación constante y a una temperatura de 120°C por 48 hrs. Pasado este tiempo la mezcla de reacción fue evaporada al vacío a 80°C. El residuo fue purificado por cromatografía en columna (Al₂O₃, hexano-diclorometano 8:2) obteniendo así, el compuesto 4 de color rojo, p.f. 268-270°C y un rendimiento de 47.2%.

Caracterización:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ_H 9.98 (*s*, 1H, O=C-H), 7.87 (*d*, 4H, Ar, *J* = 8.1 Hz), 7.60 (*d*, 4H, Ar, *J* = 7.8 Hz), 7.50 (*an*, 2H, Ar), 7.29 (*d*, 2H, =CH, *J* = 16.2 Hz), 7.12 (*an*, 2H, Ar), 6.97 (*d*, 2H, =CH, *J* = 15.9 Hz), 6.68 (*an*, 2H, =CH), 5.94 (*an*, 2H, Ar), 5.29 (*an*, 2H, C₅H₄), 5.19 (*an*, 2H, C₅H₄), 4.77 (*an*, 5H, C₅H₅) ppm.

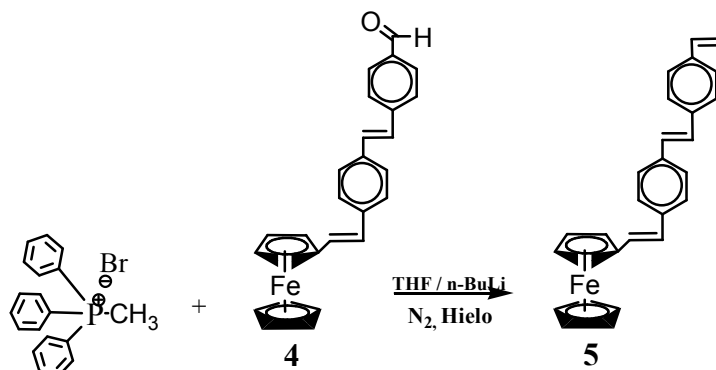
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ_C 191.4 (O=C-H), 143.0 (C_{ipso}), 135.3 (C_{ipso}), 130.8 (C_{ipso}), 130.0 (Ar), 128.5 (C_{ipso}), 127.6 (C=), 127.0 (Ar), 126.1 (C=), 81.3 (Fc_{ipso}), 69.1 (C₅H₅), 65.5 (C₅H₄), 65.3 (C₅H₄) ppm.

Masas IE: m/z 418.

IR (KBr)/ cm⁻¹: 3080, 3027, 2923, 2725, 1693, 1589, 1166, 966, 823, 541, 479.

UV *vis*: 373, 245 nm.

2.7 Síntesis de 4-(4-vinilferrocenil)-estirenil estireno



Esquema 19

Se colocó el bromuro de trifenil metil fosfina (3.1g, 8.7mmol) en THF seco (100mL) con la posterior adición de n-butil litio 2.5 M sol. en hexano (3.5mL, 8.7mmol). Esta mezcla permaneció en baño de hielo, atmósfera de nitrógeno y agitación constante por 60 min. Pasado este tiempo se agregó una solución de 4-(4-vinilferrocenil)- estirenil benzaldehído (2g, 4.8mmol) en THF seco (10mL). La mezcla se dejó reaccionar por 24 hrs. Pasado este tiempo la reacción se detuvo por adición de agua (300mL). Las fases se separaron y la fase orgánica junto con las extracciones hechas a la fase acuosa con diclorometano, fueron evaporadas, el residuo fue purificado por cromatografía en columna (Al₂O₃, hexano-diclorometano 1:3) obteniendo así el compuesto **5** de color naranja, p.f. 264-265°C y un rendimiento de 75.4%.

Caracterización:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ_H 7.49-7.39 (*m*, 8H, Ar), 7.09 (*s*, 2H, =CH₂), 6.90 (*d*, 1H, HC=, *J* = 16.2 Hz), 6.69 (*d*, 1H, =CH, *J* = 16.2 Hz), 6.72 (*q*, 1H, =CH), 5.75 (*d*, 1H, =CH, *J* = 17.7 Hz), 5.25 (*d*, 1H, =CH, *J* = 10.8 Hz), 4.47 (*t*, 2H, C₅H₄), 4.29 (*t*, 2H, C₅H₄), 4.14 (*s*, 5H, C₅H₅) ppm.

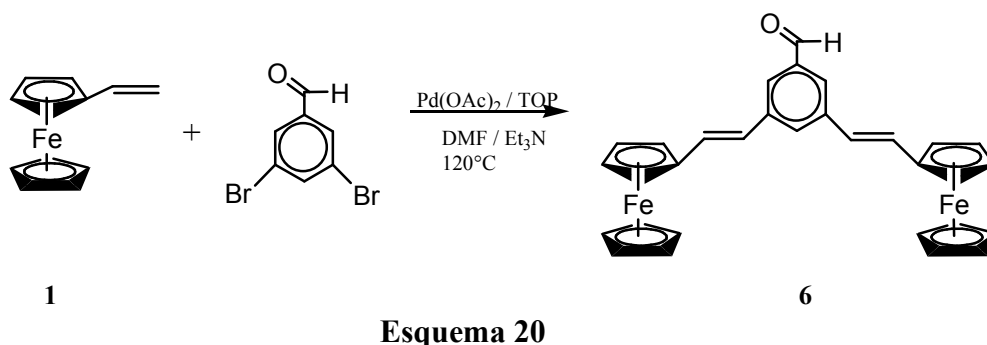
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ_C 137.2 (C_{ipso}), 136.9 (C_{ipso}), 136.7 (C_{ipso}), 136.4 (=CH), 128.3 (=CH), 127.6 (Ar), 127.0 (=CH), 126.8 (=CH), 126.5 (Ar), 126.0 (Ar), 125.0 (Ar), 113.6 (=CH₂), 83.7 (C_{ipso}), 69.2 (C₅H₅), 69.1 (C₅H₄), 66.8 (C₅H₄) ppm.

Masas IE: m/z 416.

IR (KBr)/ cm⁻¹: 3083, 3025, 2927, 2853, 1728, 1462, 1223, 1123, 1073, 965, 834, 481.

UV vis: 367, 241 nm.

2.8 Síntesis de 3,5-di(vinilferrocenil)benzaldehído



Se añadió 3,5-dibromo benzaldehído (0.5g, 1.9mmol), tri-*o*-tolil fosfina (0.33g, 1.08mmol), vinilferroceno (1g, 4.7mmol), una mezcla de disolventes DMF/trietilamina (4:1) y acetato de paladio (II) como catalizador. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, agitación constante y a una temperatura de 120°C por 48 hrs. Pasado este tiempo la mezcla de reacción fue evaporada al vacío a 80°C. El residuo fue purificado por cromatografía en columna (Al₂O₃, hexano-diclorometano 9:1) obteniendo así, el compuesto **6** de color rojo, p.f. 159-162°C, con un rendimiento de 60.5%.

Caracterización:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ_H 10.05 (*s*, 1H, O=C-H), 7.79 (*s*, 1H, Ar), 7.65 (*s*, 2H, Ar), 7.02 (*d*, 2H, =CH, *J* = 15.9 Hz), 6.75 (*d*, 2H, =CH, *J* = 16.2 Hz), 4.50 (*s*, 4H, C₅H₄), 4.32 (*s*, 4H, C₅H₄), 4.16 (*s*, 10H, C₅H₅) ppm.

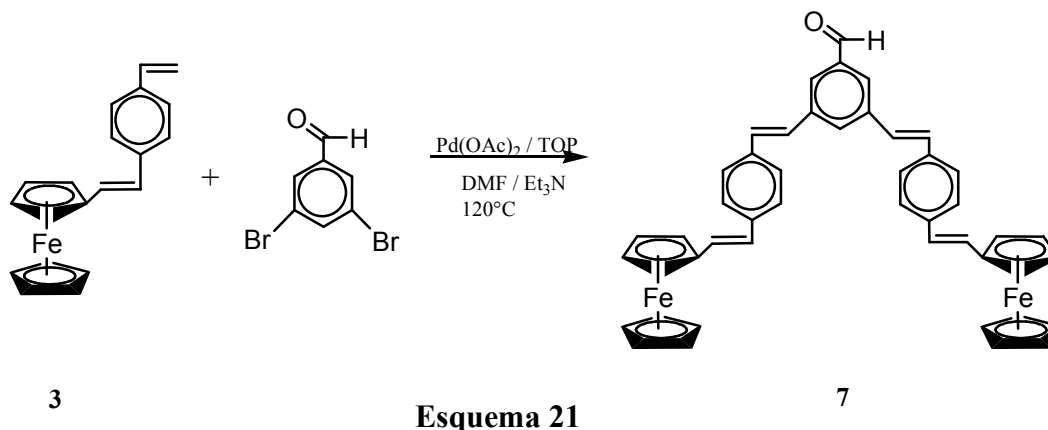
RMN ¹³C (300 MHz, CDCl₃): δ_C 192.6 (O=C-H), 139.1 (C_{ipso}), 137.1 (C_{ipso}), 129.1 (=CH), 128.9 (Ar), 124.6 (=CH), 124.3 (Ar), 82.5 (C_{ipso}), 69.3 (C₅H₄), 69.2 (C₅H₅), 67.0 (C₅H₄) ppm.

Masas IE: m/z 526.

IR (KBr)/ cm⁻¹: 3085, 2928, 2806, 1693, 1632, 1589, 1303, 1103, 962, 813, 487.

UV *vis*: 458, 314, 248 nm.

2.9 Síntesis de 3,5-bis[4-vinilferrocenil estireno]benzaldehído



Se añadió 3,5-dibromo benzaldehído (0.5g, 1.9mmol), tri-*o*-tolil fosfina (0.33g, 1.08mmol), 4-vinilferrocenil estireno (1g, 3.2mmol), una mezcla de disolventes DMF/trietilamina (4:1) y acetato de paladio (II) como catalizador. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, agitación constante y a una temperatura de 120°C por 48 hrs. Pasado este tiempo la mezcla de reacción fue evaporada al vacío a 80°C. El residuo fue purificado por cromatografía en columna (Al₂O₃, hexano-diclorometano 8:2) obteniendo así, el compuesto **7** de color rojo, p.f. 126-128°C, con un rendimiento de 52.2%.

Caracterización:

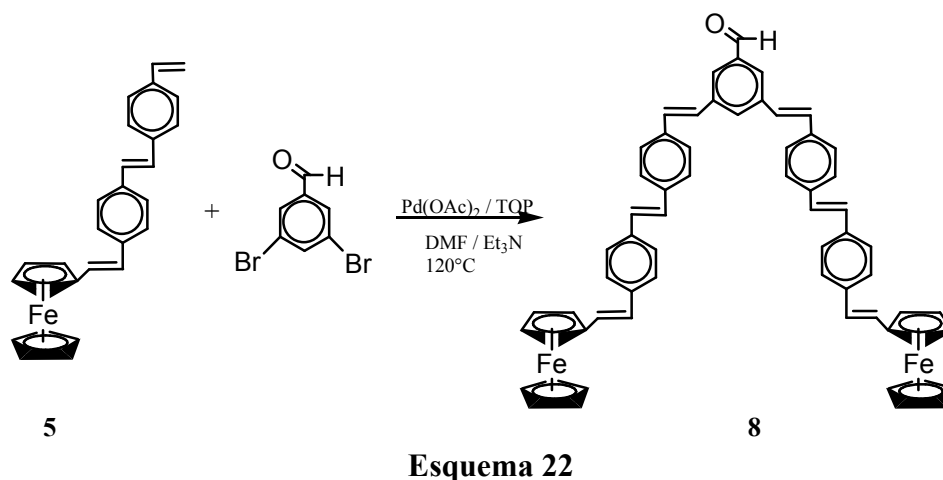
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ_H 9.96 (*s*, 1H, O=C-H), 7.9-7.84 (*m*, 3H, Ar), 7.48-7.41 (*dd*, 8H, Ar), 7.18 (*d*, 2H, =CH, *J* = 16.5 Hz), 7.03 (*d*, 2H, =CH, *J* = 16.5 Hz), 6.90 (*d*, 2H, =CH, *J* = 15.9 Hz), 6.67 (*d*, 2H, =CH, *J* = 16.2 Hz), 4.51 (*s*, 4H, C₅H₄), 4.33 (*s*, 4H, C₅H₄), 4.16 (*s*, 10H, C₅H₅) ppm.

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ_C 190.6 (O=C-H), 140.5 (C_{ipso}), 138.1 (C_{ipso}), 134.6 (C_{ipso}), 134.5 (C_{ipso}), 131.2(=CH), 130.8 (=CH), 127.8 (Ar), 127.1 (=CH) 126.2 (Ar), 125.9 (Ar), 125.5 (Ar), 124.9 (Ar), 123.6(Ar), 83.3 (Fc_{ipso}), 69.5 (C₅H₄), 67.0 (C₅H₅) ppm.

IR (KBr)/ cm⁻¹: 3440, 3086, 3025, 2924, 1695, 1627, 1587, 1177, 1105, 958, 805, 729, 483.

UV *vis*: 359, 239 nm.

2.10 Síntesis de 3,5-bis[4-(4-vinilferrocenil)-estirenil estireno]benzaldehído



Se añadió 3,5-dibromo benzaldehído (0.5g, 1.9mmol), tri-*o*-tolil fosfina (0.33g, 1.08mmol), 4-(4-vinilferrocenil)-estirenil estireno (1g, 2.4mmol), una mezcla de disolventes DMF/trietilamina (4:1) y acetato de paladio (II) como catalizador. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, agitación constante y a una temperatura de 120°C por 48 hrs. Pasado este tiempo la mezcla de reacción fue evaporada al vacío a 80°C. El residuo fue purificado por cromatografía en columna (Al₂O₃, hexano-diclorometano 1:3) obteniendo así, el compuesto **8** de color naranja, p.f. 136-137°C y un rendimiento de 45.5%.

Caracterización:

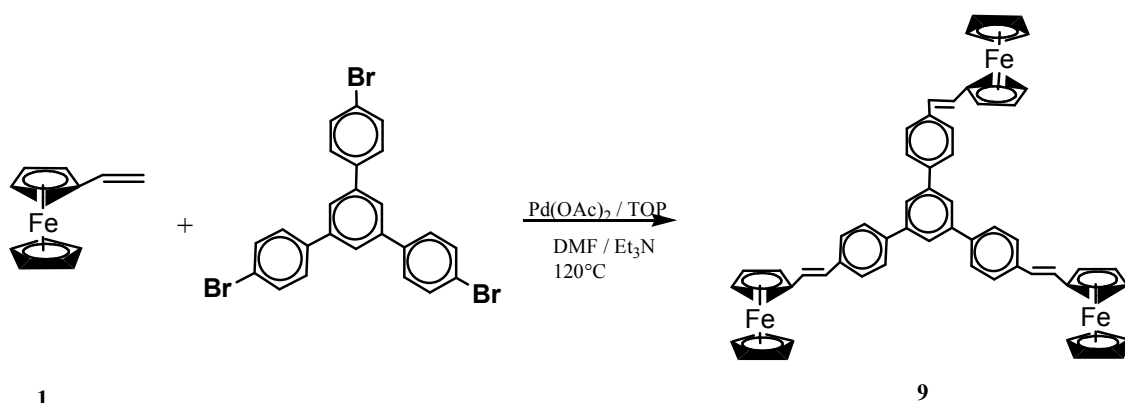
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ_H 9.98 (*s*, 1H, O=C-H), 7.99 (*d*, 1H, Ar, *J* = 8.4 Hz), 7.90 (*d*, 2H, Ar, *J* = 8.4 Hz), 7.86 (*d*, 2H, Ar, *J* = 8.4 Hz), 7.66 (*d*, 2H, Ar, *J* = 8.7 Hz), 7.49 (*d*, 2H, Ar, *J* = 8.7 Hz), 7.43 (*d*, 2H, Ar, *J* = 8.7 Hz), 7.21(*d*, 1H, =CH, *J* = 11.1 Hz), 7.20(*d*, 1H, =CH, *J* = 16.1 Hz), 7.18 (*d*, 1H, =CH, *J* = 11.1 Hz), 7.13 (*d*, 2H, =CH, *J* = 16.1 Hz), 7.12 (*d*, 1H, =CH, *J* = 11.1 Hz), 6.93 (*d*, 2H, =CH, *J* = 16.1 Hz), 6.90 (*d*, 2H, =CH, *J* = 16.1 Hz), 6.73 (*d*, 2H, =CH, *J* = 16.1 Hz), 4.47 (*m*, 4H, C₅H₄), 4.30 (*m*, 4H, C₅H₄), 4.15 (*s*, 10H, C₅H₅) ppm.

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ_C 190.7 (O=C-H), 140.4 (C_{ipso}), 138.2 (C_{ipso}), 137.8 (C_{ipso}), 137.5 (C_{ipso}), 135.6 (C_{ipso}), 130.2 (Ar), 129.0 (=CH), 128.8 (=CH), 127.2 (=CH), 126.7 (Ar), 126.1 (Ar), 125.9 (Ar), 125.4 (Ar), 83.3 (Fc_{ipso}), 69.2 (C₅H₅), 66.9 (C₅H₄) ppm.

IR (KBr)/ cm^{-1} : 3425, 2923, 2853, 1697, 1591, 1562, 1420, 1106, 961, 820, 538, 484.

UV *vis*: 382, 244 nm.

2.11 Síntesis de 1,3,5-tri(*p*-vinilferrocenil fenil) benceno



Esquema 23

Se añadió 1,3,5-tri(*p*-bromofenil)benceno (0.85g, 1.6mmol), tri-*o*-tolil fosfina (0.33g, 1.08mmol), vinilferroceno (1g, 4.7mmol), una mezcla de disolventes DMF/trietilamina (4:1) y acetato de paladio (II) como catalizador. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, agitación constante y a una temperatura de 120°C por 48 hrs. Pasado este tiempo la mezcla de reacción fue evaporada al vacío a 80°C. El residuo fue purificado por diferencia de solubilidades con hexano obteniendo así el compuesto **9** de color rojo, p.f. 128-130°C con un rendimiento de 70%.

Caracterización:

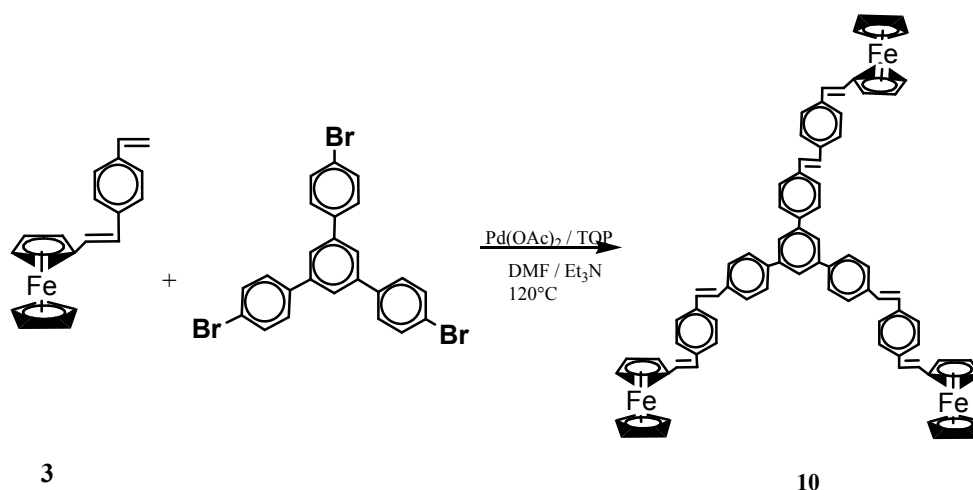
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ_H 7.57 (*s*, 3H, C₆H₃), 7.19 (*d*, 6H, C₆H₄, *J* = 7.5 Hz), 7.14 (*d*, 6H, C₆H₄, *J* = 7.5 Hz), 6.88 (*d*, 3H, =CH, *J* = 16.2 Hz), 6.61 (*d*, 3H, =CH, *J* = 16.2 Hz), 4.47 (*s*, 6H, C₅H₄), 4.31 (*s*, 6H, C₅H₄), 4.15 (*s*, 15H, C₅H₅) ppm.

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ_C 143.7 (Ar_{ipso}), 133.3 (Ar_{ipso}), 133.2 (Ar_{ipso}), 132.7 (=CH), 132.4 (Ar_{ipso}), 132.2 (Ar_{ipso}), 130.0 (C₆H₄), 129.4 (C₆H₄), 128.6 (C₆H₄), 128.4 (C₆H₄), 125.9 (Ar), 125.7 (Ar_{ipso}), 124.4 (=CH), 124.3 (Ar), 69.3 (C₅H₅), 67.0 (C₅H₄) ppm.

IR (KBr)/ cm⁻¹: 3408, 3090, 2924, 1632, 1527, 1104, 955, 814, 485.

UV *vis*: 459, 314, 262, 231 nm.

2.12 Síntesis de 1,3,5-tri[*p*-vinilferrocenil] estirenil fenil] benceno



Se añadió 1,3,5-tri(*p*-bromofenil)benceno (0.57g, 1.1mmol), tri-*o*-tolil fosfina (0.33g, 1.08mmol), 4-vinilferrocenil estireno (1g, 3.2 mmol), una mezcla de disolventes DMF/trietilamina (4:1) y acetato de paladio (II) como catalizador. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, agitación constante y a una temperatura de 120°C por 48 hrs. Pasado este tiempo la mezcla de reacción fue evaporada al vacío a 80°C. El residuo fue purificado por diferencia de solubilidades con hexano obteniendo así el compuesto **10** de color rojo, p.f.104-106°C con un rendimiento de 58%.

Caracterización:

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 7.69-7.33 (*an*, 27H, Ar), 7.14 (*d*, 3H, =CH, $J = 16.5$ Hz), 7.04 (*d*, 3H, =CH, $J = 16.5$ Hz), 6.92 (*d*, 3H, =CH, $J = 16.2$ Hz), 6.69 (*d*, 3H, =CH, $J = 15.9$ Hz), 4.49 (*s*, 6H, C_5H_4), 4.31 (*s*, 6H, C_5H_4), 4.16 (*s*, 15H, C_5H_5) ppm.

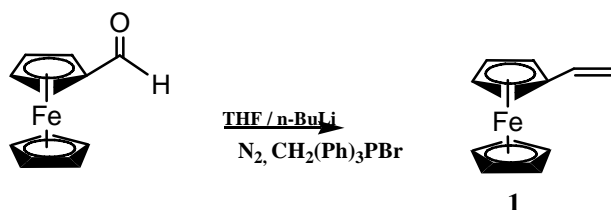
RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ_{C} 143.7 (Ar_{ipso}), 139.7 (Ar_{ipso}), 137.7 (Ar_{ipso}), 135.2 (Ar_{ipso}), 133.2 (C_6H_4), 133.1 (C_6H_4), 132.5 (Ar_{ipso}), 132.3 (C_6H_4), 132.2 (C_6H_4), 131.9 (Ar), 130.0 (=CH), 127.8 (=CH), 127.4 (=CH), 127.0 (Ar_{ipso}), 126.3 (=CH), 126.1 (Ar_{ipso}), 125.8 (Ar_{ipso}), 125.6 (Ar_{ipso}), 123.4 (Ar), 123.2 (Ar), 122.5 (Ar), 69.3 (C_5H_5), 66.9 (C_5H_4) ppm.

IR (KBr)/ cm^{-1} : 3054, 3002, 2969, 1585, 1451, 1271, 1128, 961, 906, 808, 750, 715, 554, 457.

UV *vis*: 336, 280, 242, 231 nm

3. Discusión de Resultados

La síntesis de los sistemas π -conjugados con grupos ferrocénlicos terminales, los cuales nos permitirán obtener las cadenas conjugadas de diferentes longitudes, se inició con la síntesis del vinilferroceno como se muestra en el esquema 25, el cual será la materia prima para toda la ruta sintética.



Esquema 25

La síntesis del vinilferroceno se llevó a cabo mediante la reacción tipo Wittig. Se colocó bromuro de trifenil metil fosfina en THF seco y posteriormente se adicionó *n*-butil litio. Esta mezcla permaneció en baño de hielo, atmósfera de nitrógeno y agitación constante por 60 min. Pasado este tiempo se agregó una solución de ferrocencarboxialdehído. La mezcla se dejó reaccionar durante 24 hrs. El producto fue purificado por cromatografía en columna obteniéndose el compuesto **1** de color naranja, p.f. 52-53°C y un rendimiento de 90.9%.

Inicialmente este compuesto se caracterizó por resonancia magnética nuclear de ¹H en donde se observó en 6.42 ppm un cuarteto correspondiente al protón vinílico =CH, de igual manera se observaron dos dobletes en 5.31 ppm y en 5.00 ppm correspondientes a un protón vinílico =CH₂ cada uno, con una constante de acoplamiento $J = 17.4$ Hz, y de $J = 10.8$ Hz respectivamente, de igual manera se observaron las señales características del grupo ferrocénlico en 4.33 ppm un singulete que integra para dos hidrógenos del grupo C₅H₄, en 4.18 ppm otro singulete también correspondiente al grupo C₅H₄, y finalmente un singulete que integra para cinco protones a 4.08 ppm correspondiente al grupo C₅H₅.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ¹³C, figura 13, se observa en 134.5 ppm una señal del carbono vinílico CH=, en 110.9 ppm se puede observar la señal correspondiente al carbono vinílico terminal =CH₂, en 83.5 ppm, la señal del carbono ipso del ferroceno, en 69.2 ppm la señal asignada al grupo C₅H₅, en 68.6 ppm la señal del C₅H₄ y en 66.6 ppm la señal del grupo C₅H₄.

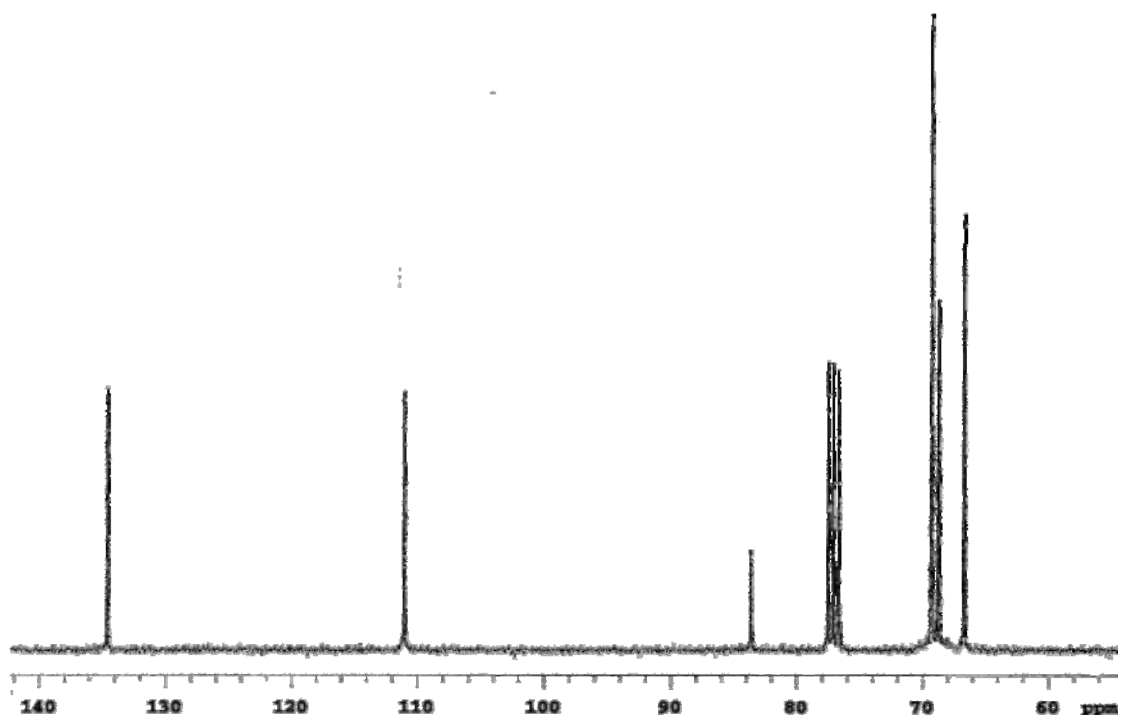
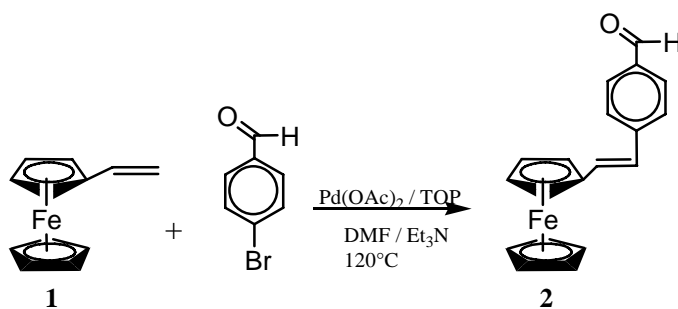


Figura 13. Espectro de ^{13}C del vinilferroceno

Una vez obtenido y caracterizado el vinilferroceno se procedió a realizar la reacción de acoplamiento tipo Heck del 4-bromo benzaldehído de acuerdo al esquema 26.



Esquema 26

Inicialmente se agregó 4-bromo benzaldehído, tri-*o*-tolil fosfina, vinilferroceno, en una mezcla de disolventes DMF/trietilamina (4:1) y finalmente se adicionó acetato de paladio (II) como catalizador. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, agitación constante y a 120 °C por 48 hrs. Pasado este tiempo la mezcla de reacción fue evaporada al vacío a 80 °C. El producto fue purificado por cromatografía en columna obteniéndose el compuesto **2** de color naranja, p.f. 154-156°C con un rendimiento de 67.4%.

Este compuesto fue caracterizado por RMN ^1H , figura 14, en donde se observa en 9.96 ppm un singulete que integra para un protón correspondiente al grupo aldehído $\text{O}=\text{C}-\text{H}$, en 7.82 ppm y 7.50 ppm se observan los dobletes correspondientes a los protones aromáticos con una constante de acoplamiento de $J = 7.5$ Hz, de igual manera se pueden observar dos dobletes en 7.02 ppm y en 6.62 ppm que integran para un protón cada uno, correspondientes a los protones vinílicos $=\text{CH}$ con una constante de acoplamiento de $J = 15.0$ y 15.3 Hz respectivamente, por otra parte también se pueden observar dos singuletes en 4.67 ppm y en 4.50 ppm que integran para dos protones cada uno, correspondientes al grupo C_5H_4 y finalmente en 4.26 ppm se observa un singulete que integra para cinco protones correspondientes al grupo C_5H_5 .

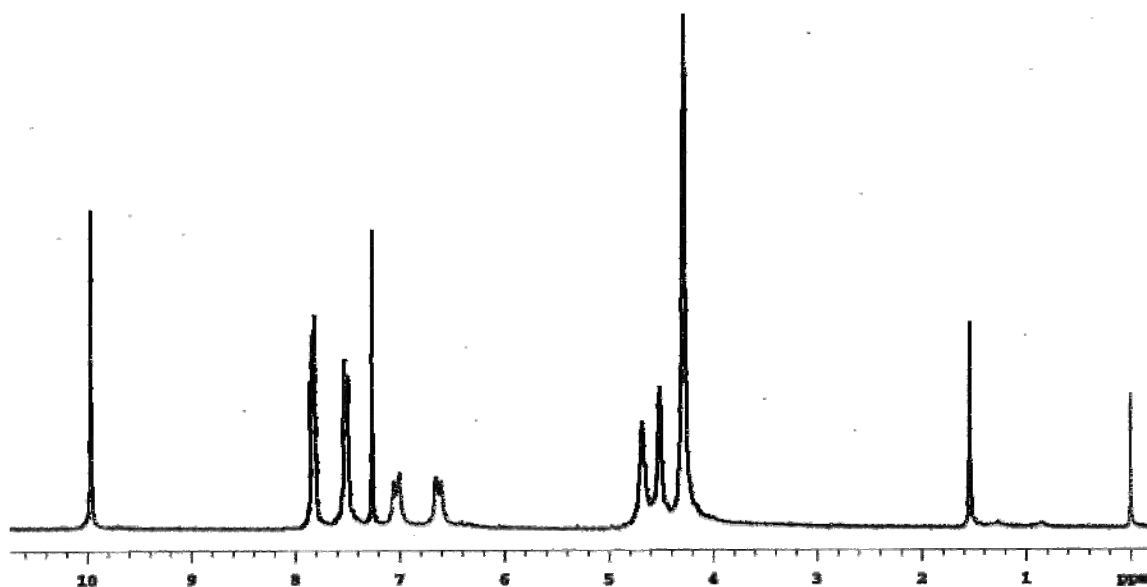
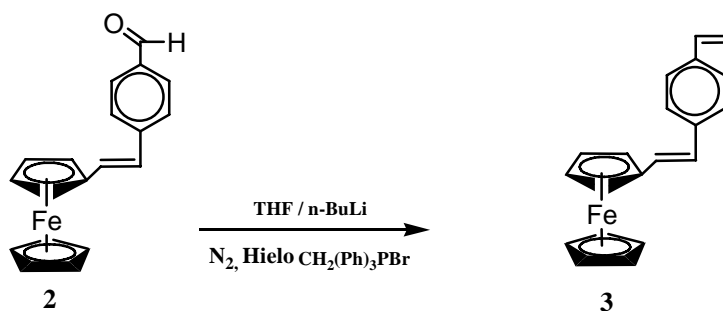


Figura 14. Espectro de ^1H del 4-vinilferrocenil benzaldehído

En el espectro de ^{13}C se observó una señal en 191.4 ppm correspondiente a el grupo $\text{H}-\text{C}=\text{O}$, entre 143.7 ppm y 134.7 ppm se observaron las señales de los C_{ipso} aromáticos, en 131.3 ppm la señal del carbono vinílico, en 130.1 ppm y en 126.2 ppm se observaron las señales correspondientes a los carbonos aromáticos, una señal de 125.0 ppm correspondiente al grupo $=\text{CH}$ de la cadena conjugada, en 85.2 ppm se observó el C_{ipso} del ferroceno, y en 70.9 ppm y 68.1 ppm se observaron las señales correspondientes a los ciclopentadienilos del ferroceno.

Como se puede observar a partir de los datos de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se obtuvo únicamente un isomero, el *trans*, por lo que el acoplamiento de Heck con paladio es una reacción estéreoselectiva.

Síntesis de 4-vinilferrocenil estireno



Esquema 27

Se colocaron el bromuro de trifenil metil fosfina en THF seco y n-butil litio 2.5 M, en baño de hielo, atmósfera de nitrógeno y agitación constante por 60 min. Pasado este tiempo se agregó una solución de 4-vinilferrocenil benzaldehído disuelto en THF seco. La mezcla se dejó reaccionar por 24 hrs. El producto de la reacción fue purificado por cromatografía en columna obteniendo así el compuesto **3** de color naranja, p.f. 96-98°C con un rendimiento de 76.3%.

El compuesto **3** fue caracterizado por RMN ¹H en donde se observó en 7.69 ppm, 7.65 ppm, 7.47 ppm y 7.43 ppm cuatro dobletes con constantes de acoplamiento de $J = 9.6$ y 6.3 Hz respectivamente al anillo aromático, en 6.87 ppm y 6.67 ppm se observan dos dobletes que integran para un protón cada uno, correspondientes a los protones vinílicos =CH unidos al grupo ferrocenílico con una constante de acoplamiento de $J = 16.2$ Hz, de igual manera se observa un cuadruplete en 6.47 ppm respectivamente al CH= del vinilo terminal. En 5.74 ppm y 5.22 ppm se observan dos dobletes correspondientes al grupo CH₂= vinílico terminal con constantes de acoplamiento de $J = 17.1$ y 10.1 Hz respectivamente. Finalmente se observaron las señales características del grupo ferrocenílico como dos singuletes en 4.67 ppm y en 4.50 ppm que integran para dos protones cada uno correspondientes al grupo C₅H₄, y en 4.26 ppm un singulete que integra para cinco protones correspondientes al grupo C₅H₅.

En el espectro de resonancia de ¹³C del 4-vinilferrocenil estireno se observaron las siguientes señales; en 137.1 ppm y en 136.2 ppm dos señales correspondientes a los carbonos ipso aromáticos, en 136.4 ppm se observó la señal del carbono vinílico terminal (CH=), en 131.8 ppm la señal correspondiente a CH= unido al grupo ferrocenílico, en 128.5 ppm, 126.9 ppm, 126.4 ppm y 125.8 ppm se observaron cuatro señales correspondientes al anillo aromático, en 113.1 ppm se observa la señal asignada

al carbono vinílico terminal $\text{CH}_2=$, la señal en 83.3 ppm fue asignada al carbono del ferroceno (Fc_{ipso}), en 69.1 ppm observamos la señal de uno de los ciclopentadienilos del ferroceno (C_5H_5), y finalmente en 66.8 ppm la señal del ciclopentadienilo sustituido del ferroceno (C_5H_4).

En el espectro de infrarrojo, figura 15, podemos observar una banda en 3055 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del sistema vinílico terminal así como también se pueden observar las bandas en 1437 cm^{-1} - 696 cm^{-1} correspondientes a los vinilos sustituidos.

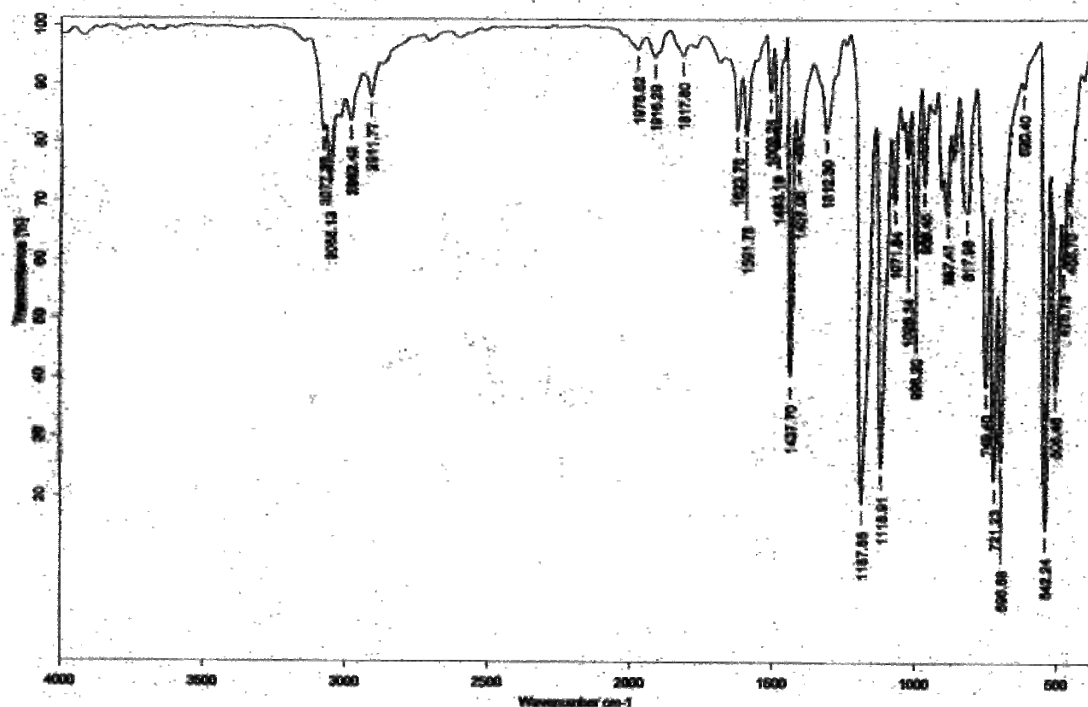
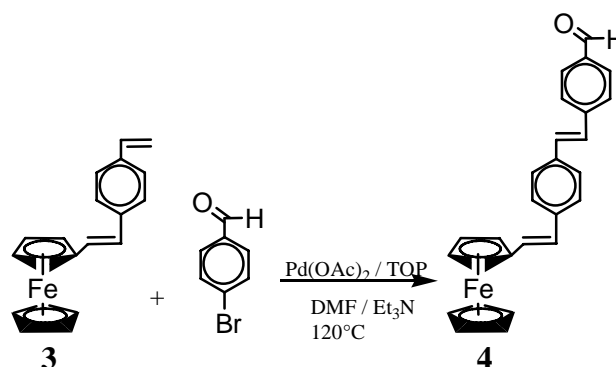


Figura 15. Espectro de Infrarrojo del 4-vinilferrocenil estireno

En el espectro de espectrometría de masas de impacto se observó un pico con una relación carga masa de 314, el cual corresponde a la masa del compuesto número **3**.

Una vez que el compuesto **3** fue caracterizado en su totalidad se procedió a realizar la síntesis del aldehído **4** siguiendo la metodología mostrada en el esquema 28.



Esquema 28

El 4-bromo benzaldehído, tri-*o*-tolil fosfina, 4-vinilferrocenil estireno, se les adicionó una mezcla de disolventes DMF/trietilamina (4:1) y acetato de paladio (II) como catalizador. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, agitación constante a 120 °C por 48 hrs. Pasado este tiempo se evaporaron los disolventes al vacío a 80°C. El producto fue purificado por cromatografía en columna en alumina obteniéndose el compuesto **4** como un sólido de color rojo, p.f. 268-270°C y un rendimiento de 47.2%.

El compuesto **4** fue caracterizado inicialmente por RMN de ^1H en donde se observó un singulete en 9.98 ppm correspondiente al protón del aldehído, en 7.87 ppm y 7.60 ppm dos dobletes correspondientes a cuatro protones del anillo aromático del aldehído, en 7.50 ppm y 7.12 ppm dos señales anchas correspondientes a los protones del anillo aromático intermedio, en 7.29 ppm y en 6.97 ppm dos dobletes correspondientes a los protones vinílicos unidos al grupo ferrocenílico con constantes de acoplamiento de $J = 16.2$ Hz y $J = 15.9$ Hz respectivamente, de igual manera se observan dos señales anchas en 6.68 ppm y 5.94 ppm correspondientes a los protones del grupo vinílico unido al aldehído, finalmente se observan las señales características del grupo ferrocenílico en 5.29 ppm y 5.19 ppm del C_5H_4 y en 4.77 ppm la señal correspondiente al grupo C_5H_5 .

En el espectro de RMN de ^{13}C se observó una señal en 191.4 ppm correspondiente al aldehído, en 143.0 ppm y 135.3 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos ipso aromáticos, 130.8 ppm la señal correspondiente a los carbonos $\text{CH}=\text{}$ unidos al grupo ferrocenilico, en 130.0 ppm los carbonos $\text{CH}=\text{}$ unidos al aldehído, 127.6 ppm, 127.0 ppm y 126.1 ppm se observaron las señales correspondientes a los anillos aromáticos, en 81.3 ppm se observa la señal del carbono

(Fc_{ipso}) del ferroceno, en 69.1 ppm se observa la señal del ciclopentadienilo del ferroceno (C₅H₅), y finalmente en 65.5 ppm la señal del ciclopentadienilo sustituido del ferroceno (C₅H₄).

En el espectro de masas del compuesto **4**, figura 16, se puede observar un pico a 418 m/z correspondiente a la masa de este compuesto.

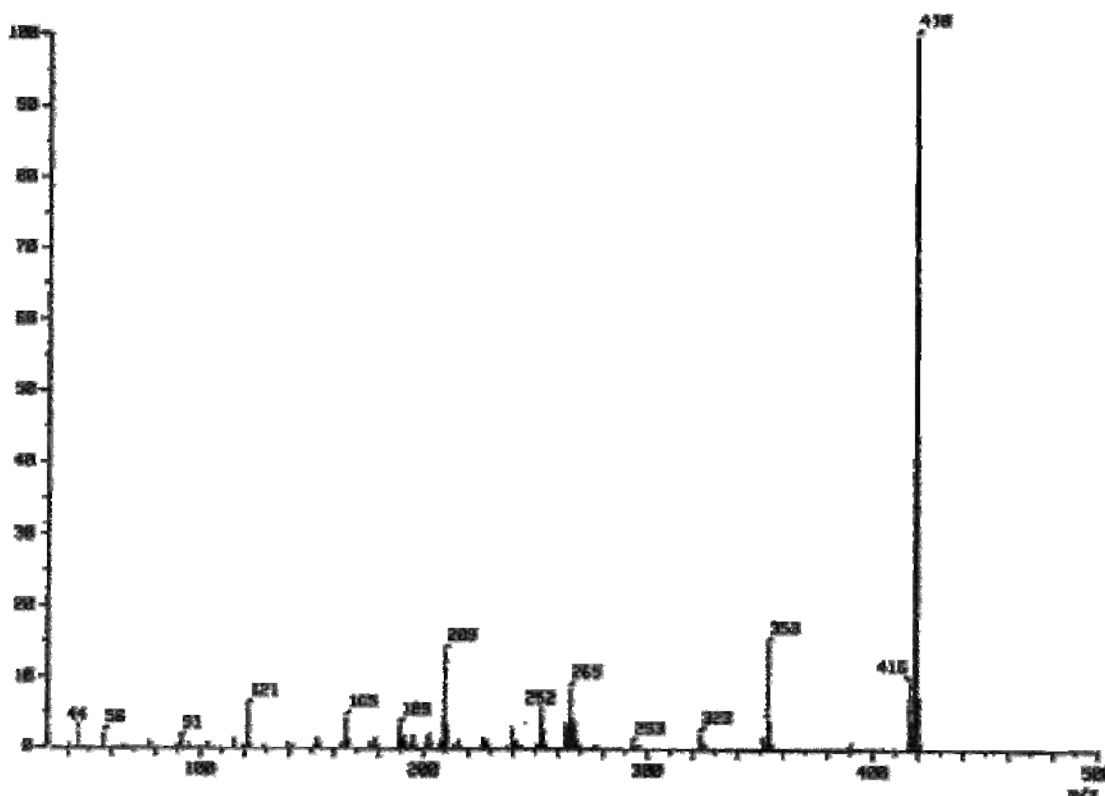
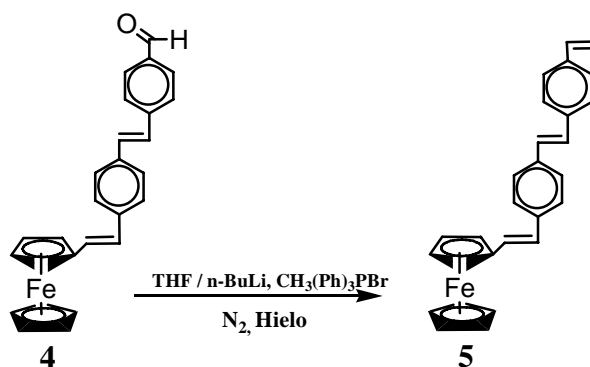


Figura 16. Espectro de Masas de 4-(4-vinilferrocenil)-estirenil benzaldehído

Finalmente el aldehído **4** se le realizó una reacción de Wittig para obtener el sistema conjugado terminal, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción.



Esquema 29

Para la obtención de este compuesto se siguió la metodología mostrada anteriormente, obteniéndose el compuesto **5** como un sólido de color naranja, con un punto de fusión de 264-265 °C y un rendimiento de 75.4%.

Al igual que en los casos anteriores este compuesto fue caracterizado por RMN ^1H en donde se observaron de 7.49 ppm a 7.39 ppm seis dobletes correspondiente a ocho protones de los anillos aromáticos. en 7.09 ppm un singulete que integra para dos protones correspondientes al grupo $\text{CH}=\text{CH}$ vinílico intermedio, en 6.90 ppm y 6.69 ppm se observan dos dobletes que corresponden a los protones del grupo $\text{HC}=\text{CH}$ unido al grupo ferrocénico, con una constante de acoplamiento de 16.2 Hz, en 6.72 ppm se observó un cuadruplete correspondiente al protón vinílico $=\text{CH}$ del grupo vinílico terminal, el grupo vinílico terminal se observa como dos dobletes en 5.75 ppm y 5.25 ppm con constantes de acoplamiento de $J = 17.7$ y 10.8 Hz; finalmente se pueden observar tres series de tripletes: los dos primeros en 4.47 ppm y 4.29 ppm ambos para los protones del C_5H_4 y por ultimo a 4.14 ppm tenemos un singulete que integra para los cinco protones del C_5H_5 .

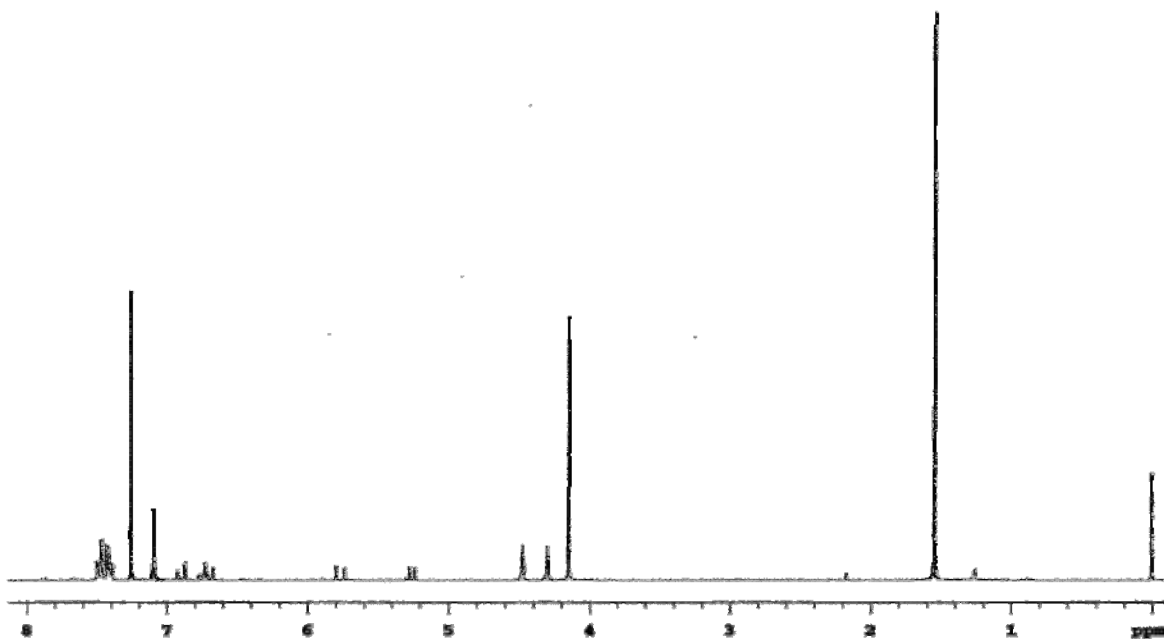


Figura 17. Espectro de ^1H del 4-(4-vinilferrocenil)-estirenil estireno

En el espectro de ^{13}C se observó en 137.2 ppm, 136.9 ppm y 136.7 ppm las señales de los carbonos ipso de los anillos aromáticos, en 136.4 ppm una señal correspondiente al carbono vinílico $\text{CH}=\text{}$ terminal, en 128.3 ppm y 127.6 ppm se observaron los protones del sistema vinílico unido al grupo ferrocénico, en 126.8 ppm

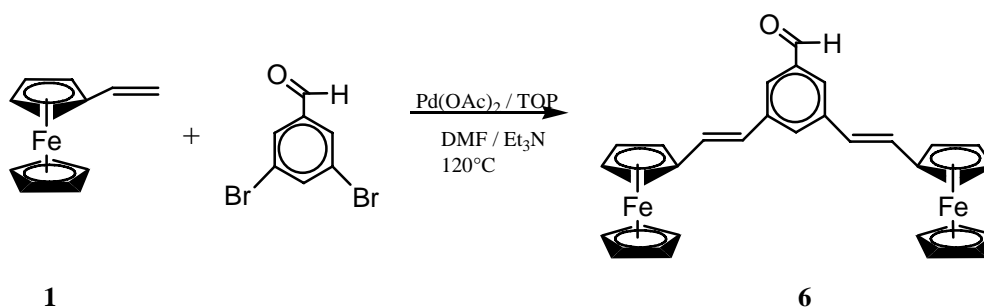
se observó una señal correspondiente a los protones vinílicos de la parte intermedia del sistema conjugado, en 127.0 ppm, 126.5 ppm, 126.5 ppm, 126.0 ppm y 125.0 ppm se observan las señales de los correspondientes carbonos aromáticos de la molécula, una señal en 113.6 ppm del (=CH₂), en 83.7 ppm se observó la señal del carbono *ipso* del ferroceno, en 69.2 ppm la señal del grupo C₅H₅, y por último en 69.1 ppm y 66.8 ppm las señales de los carbonos del C₅H₄.

Con base en los resultados obtenidos por resonancia magnética nuclear de protones, podemos concluir que la síntesis es estereoselectiva ya que se obtiene un solo estereoisómero con una conformación *trans*.

Una vez obtenidos y caracterizados todos y cada uno de los sistemas conjugados con una, dos y tres dobles ligaduras con el grupo ferrocenílico terminal se procedió a realizar la síntesis de los dendrones con diferentes longitudes del sistema conjugado.

Síntesis de Dendrones

La síntesis de los dendrones se inició a partir del vinilferroceno y el 3,5-dibromo benzaldehído empleando la reacción de acoplamiento de Heck de acuerdo con la metodología mostrada en el esquema 30.



Esquema 30

A una mezcla de 3,5-dibromo benzaldehído, tri-*o*-tolil fosfina, vinilferroceno, en DMF/trietilamina (4:1) se adicionó acetato de paladio (II) como catalizador. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, agitación constante a 120 °C por 48 hrs. Después de este tiempo la mezcla de reacción fue evaporada al vacío a 80 °C. El producto fue purificado por cromatografía en columna obteniéndose el compuesto **6** como un polvo de color rojo, con un rendimiento de 60.5 % con un p.f. 159-162 °C

El dendrón de primera generación también caracterizado por resonancia magnética de protones donde se observó la señal debida al aldehído como un singulete en 10.05 ppm, dos singuletes en 7.79 ppm y en 7.65 ppm correspondientes a los protones del anillo aromático, dos dobletes en 7.02 ppm y en 6.75 ppm que integra para cuatro protones vinílicos con una constante de acoplamiento $J = 15.9$ Hz y 16.2 Hz respectivamente, de igual manera se observaron dos singuletes en 4.50 ppm y 4.32 ppm que integran para ocho protones del grupo C₅H₄ y finalmente en 4.16 ppm se observó un singulete que integra para diez protones correspondientes al grupo C₅H₅.

En el espectro de resonancia magnética de ¹³C se observó en 192.6 ppm una señal correspondiente al carbón del grupo O=C-H, en 139.1 ppm y 137.1 ppm las señales de los carbonos ipso aromáticos, una señal en 129.1 ppm asignada a los carbonos de los grupos =CH unidos al ferroceno, en 128.9 ppm, 124.3 ppm, 124.6 ppm las señales de los carbonos del fenilo, en 82.5 ppm se observó la señal de los carbonos

ipso de los ferrocenos. En 69.3 ppm se observó una señal asignada a los grupos C₅H₅, y finalmente se observó una señal en 67.0 ppm que se asignó al grupo C₅H₄.

En el espectro de infrarrojo podemos observar las bandas características de los grupos C=O en 1693 cm⁻¹ así como la banda característica para los grupos CH=CH-Ar a 1632 cm⁻¹.

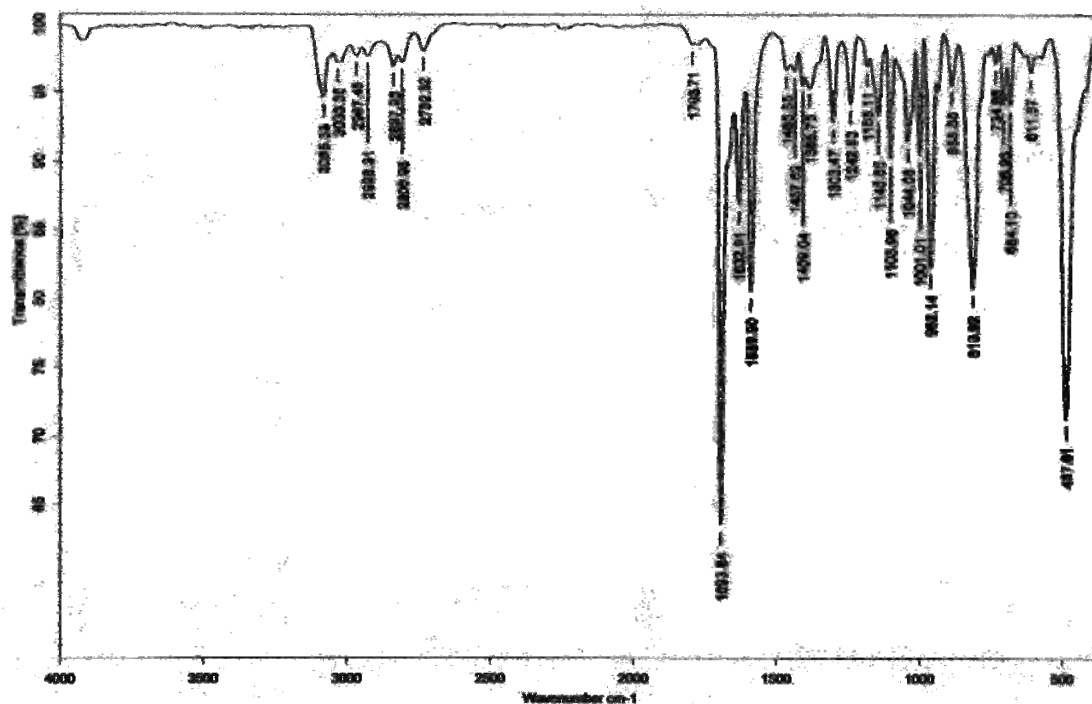
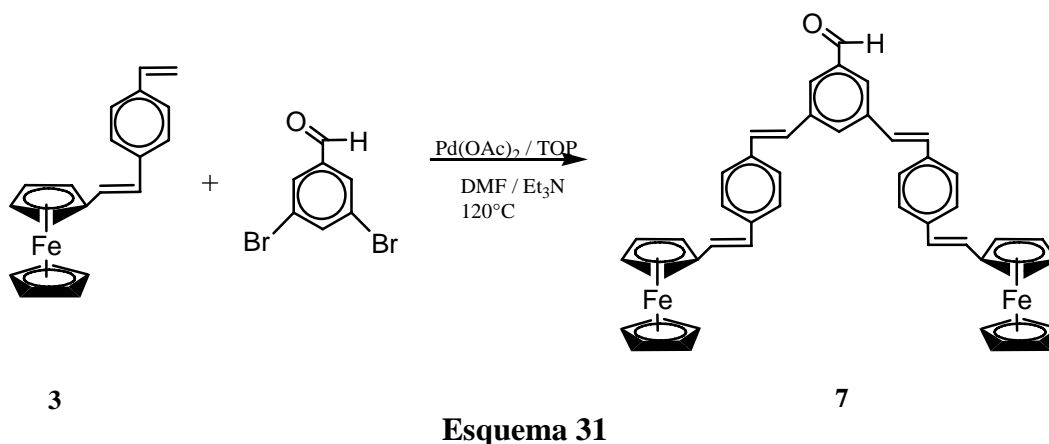


Figura 18. Espectro de IR de 3,5-di(vinilferrocenil)benzalhído

Otro de los compuestos que se sintetizó empleando la misma metodología fue el compuesto **7** empleando el dieno **3**. El compuesto **7** es un polvo de color rojo, p.f. 126-128°C y se obtuvo con un rendimiento de 52.2%.



En el espectro de resonancia magnética de protón ^1H se observaron las siguientes señales; en 9.96 ppm un singulete correspondiente al protón del grupo $\text{O}=\text{C}-\text{H}$, en 7.9-7.84 ppm y en 7.48-7.41 ppm dos multipletes correspondientes a los protones de los fenilos, cuatro dobletes correspondientes a los protones vinílicos en 7.18 ppm, 7.03 ppm, 6.90 ppm y 6.67 ppm con una constante de acoplamiento de 16.1 Hz, para los protones del grupo ferrocénico sustituido. Finalmente se observaron las señales características del grupo ferrocénico en 4.51 ppm, 4.33 ppm y en 4.16 ppm.

En el espectro de RMN de ^{13}C se observó en 190.6 ppm la señal del carbono del aldehído, en 140.5 ppm, 138.1 ppm, 134.6 ppm, en 134.5 ppm las señales de los carbonos de unión (C_{ipso}) aromáticos, en 131.2 ppm y 130.8 ppm los carbonos de los sistemas $\text{CH}=\text{CH}$ unidos a ferroceno, en 127.1 ppm la señal correspondiente al grupo $\text{CH}=\text{CH}$ unido a los fenilos. Los carbonos de los fenilos se observaron en 127.8 ppm, 126.2 ppm, 125.9 ppm, 125.5 ppm, 124.9 ppm y 123.6 ppm, en 83.3 se observaron los carbonos *ipso* del ferroceno, en 69.5 ppm y 67.0 ppm se observaron las señales de los grupos C_5H_5 y C_5H_4 del grupo ferrocénico.

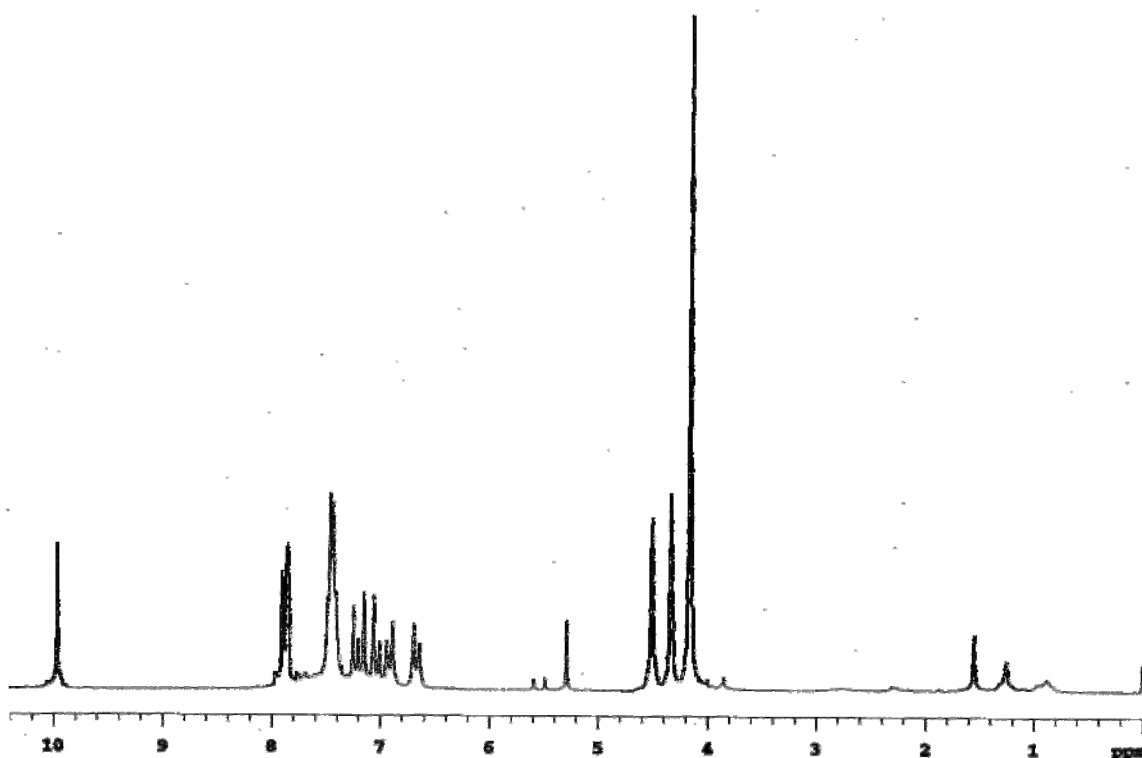
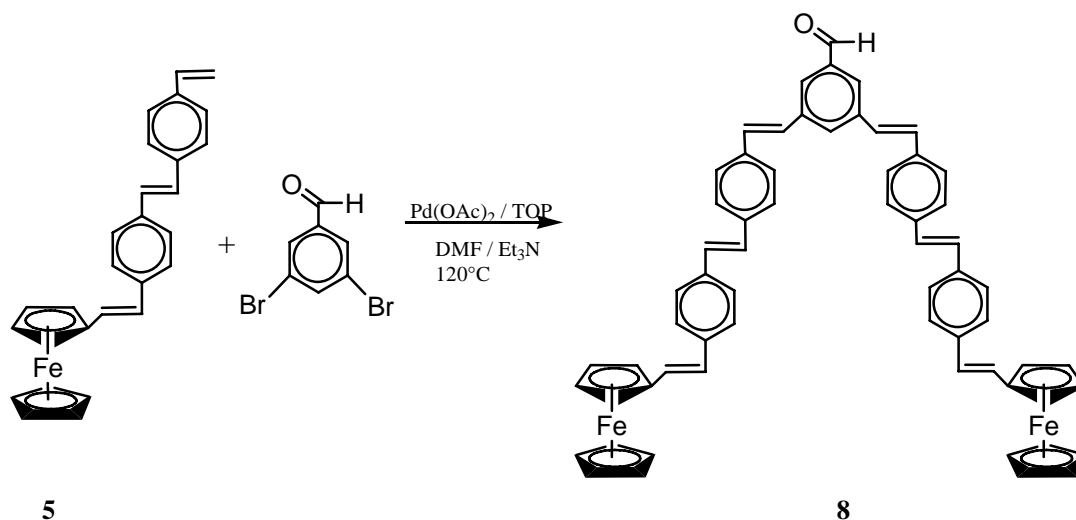


Figura 19. Espectro de ^1H del 3,5-bis[4-vinilferrocenil estireno]benzaldehído

Seguendo la misma metodología de los dos dendrones anteriores se obtuvo el dendrón **8** con la triple ligadura como se muestra en el esquema 32.



Esquema 32

El cual fue un sólido de color naranja, con un punto de fusión 136-137°C y un rendimiento de 45.5%.

El dendrón de tercera generación fue caracterizado por resonancia magnética de protones donde se observaron dos singuletes debidos al protón del aldehído en 9.99 ppm y en 9.98 ppm, seis dobletes en 7.99 ppm, 7.90 ppm, 7.86 ppm, 7.66 ppm, 7.49 ppm, 7.43 ppm correspondientes a los protones de los anillos aromáticos con constantes de acoplamiento de 8.4 y 8.7 Hz. De igual manera se observaron cinco dobletes en 7.20 ppm, 7.13 ppm, 6.93 ppm, 6.90 ppm y en 6.73 ppm correspondientes a los protones vinílicos con una constante de acoplamiento $J = 16.1$ Hz, así como otros tres dobletes a 7.21 ppm, 7.18 ppm, 7.12 ppm, con una constante de acoplamiento $J = 11.1$ Hz, para el grupo vinílico, de igual manera se observaron dos multipletes en 4.47 ppm y 4.30 ppm correspondientes al ciclopentadienilo sustituido C_5H_4 , y finalmente en 4.15 ppm se observó un singulete correspondiente al grupo C_5H_5 .

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C las señales mas importantes se observaron en 191.5 ppm y 190.7 ppm debidas a el carbono del aldehído, en 140.4 ppm, 138.2 ppm, 137.8 ppm, 137.5 ppm y 135.6 ppm las señales de los carbonos *ipso* del dendrón de tercera generación (C_{ipso}); en 135.7-134.6 ppm y de 127-123 ppm se observan las señales de los carbonos de los anillos aromáticos, además en 131-127.2 ppm las señales de los carbonos de los grupos $\text{CH}=\text{CH}$, en 83.3 ppm, 69.2 ppm y 66.9 ppm se observan las señales correspondientes a los grupos C_5H_5 y C_5H_4 de los ferrocenos.

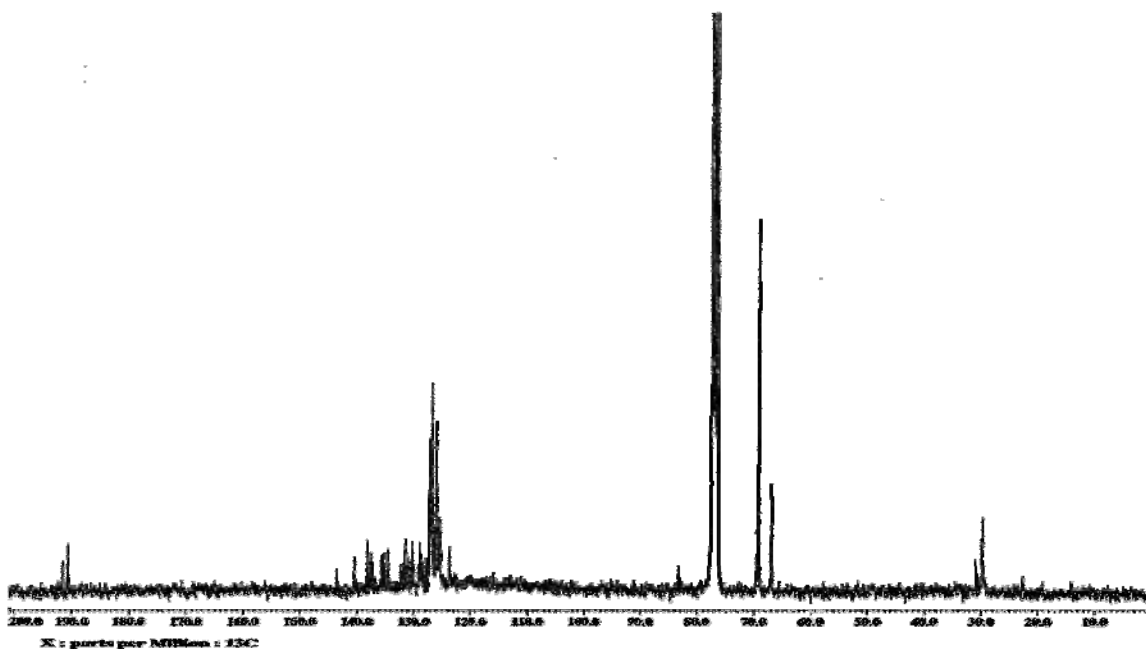
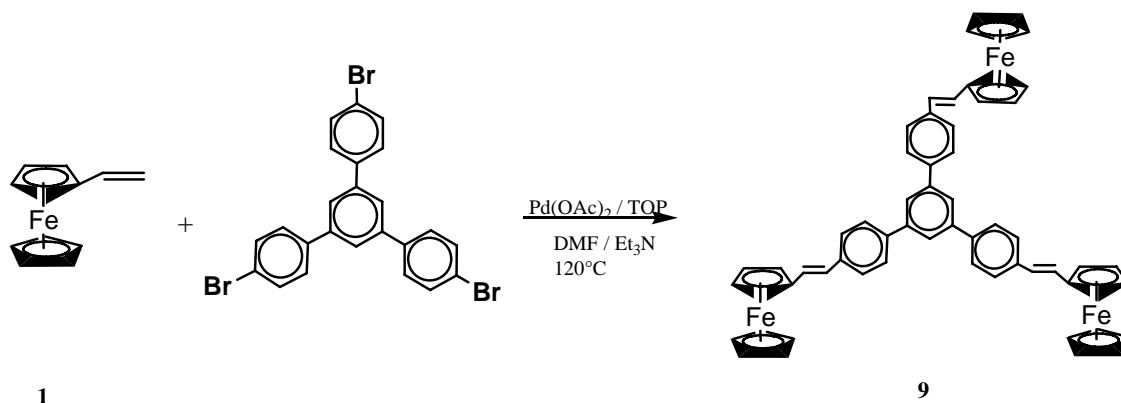


Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C del 3,5-bis[4-(4-vinilferrocenil)-estirenil estireno]benzalhído

Con base en los resultados obtenidos por RMN de ^1H , ^{13}C , UV-vis, FTIR y espectrometría de masas podemos concluir que se obtuvieron los dendrones de primera segunda y tercera generación. Para los dos primeros dendrones se puede concluir que la reacción fue estereoselectiva ya que se obtuvieron únicamente los dendrones con una conformación *trans*, mientras que para el caso del dendrón de la tercera generación por RMN de ^1H se observaron dos singuletes en 9.99 ppm y en 9.98 ppm así como la presencia de dobletes correspondientes a los carbonos vinílicos $\text{CH}=\text{CH}$ con constantes de acoplamiento $J = 11.1$ Hz, se puede concluir que se encuentra presente una mezcla de isómeros, el *cis* y el *trans*, esto también se confirmó por RMN de ^{13}C en donde se observaron dos señales en 191.5 ppm y en 190.7 ppm para el carbono del alhído. Si bien se obtuvo la mezcla de isómeros, y de acuerdo con el tamaño de las señales podemos decir que se encuentran en una relación de 2:1, es decir que el isómero *trans* es mayoritario.

Síntesis de minidendrimeros con sistemas π -conjugados

Como se mencionó anteriormente debido a que no se contó con los centros para unir los dendrones mediante una reacción de Williamson y obtener los dendrimeros. Se decidió obtener minidendrimeros por medio de reacciones de acoplamiento tipo Heck con el 1,3,5-tri(*p*-bromofenil)benceno y obtener los minidendrimeros **9** y **10**.



Esquema 33

Agregando 1,3,5-tri(*p*-bromofenil)benceno, tri-*o*-tolil fosfina, vinilferroceno, una mezcla de disolventes DMF/trietilamina (4:1) y acetato de paladio (II) como catalizador. Se dejó reaccionar en atmósfera de nitrógeno, agitación constante a 120°C por 48 hrs. Pasado este tiempo la mezcla de reacción fue evaporada al vacío a 80°C. Obteniendo así el compuesto **9** como un sólido de color rojo con un rendimiento de 70 %, el cual fue purificado por diferencia de solubilidades con hexano.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protón se puede observar en 7.57 ppm un singulete para los tres protones del centro de la molécula (C_6H_3), en 7.19 ppm un doblete para seis protones de los grupos C_6H_4 con una constante de acoplamiento de $J = 7.5$ Hz, de igual manera en 7.14 ppm se observa otro doblete para seis protones de los C_6H_4 con una constante de $J = 7.5$ Hz, en 6.88 ppm un doblete que integra para tres protones vinílicos con una constante de acoplamiento de $J = 16.2$ Hz, en 6.61 ppm se observa un doblete mas para los tres protones vinílicos restantes con una constante de acoplamiento de $J = 16.2$ Hz; en 4.47 ppm y 4.31 ppm se observa un singulete que integra para seis protones cada singulete correspondiente a los C_5H_4 de los ferrocenos, la señal en 4.15 ppm es un singulete que integra para quince protones de los grupos C_5H_5 pertenecientes a los ferrocenos.

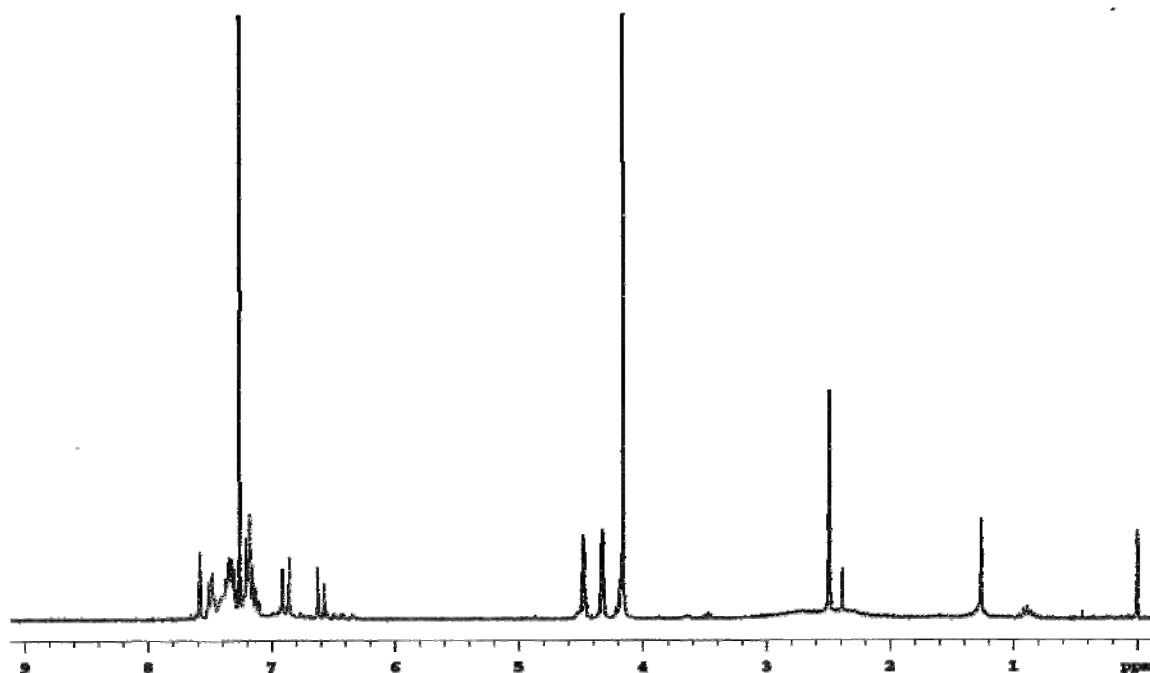
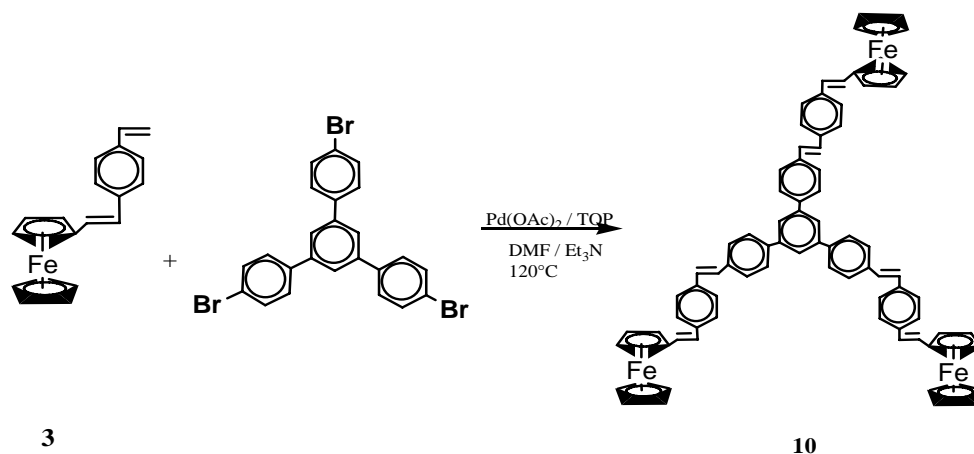


Figura 21. Espectro de ^1H del 1,3,5-tri(*p*-vinilferrocenil fenil) benceno

En el espectro de RMN ^{13}C se observaron en 143.7 ppm, 133.3 ppm, 133.2 ppm, 132.4 ppm, 132.2 ppm y en 125.7 ppm las señales correspondientes a los carbonos aromáticos de unión (Ar_{ipso}), en 132.7 ppm y 124.4 ppm las señales correspondientes a los carbonos vinílicos, en 130.0 ppm, 129.4 ppm, 128.6 ppm y en 128.4 se observaron las señales correspondientes a los aromáticos C_6H_4 , dos señales para carbonos aromáticos (Ar) fueron observadas en 125.9 ppm y 124.3 ppm, finalmente para el ferroceno se observó en 69.3 ppm la señal para los C_5H_5 y en 67.0 ppm la señal para los C_5H_4 .

Para la obtención del dendrímero de segunda generación se siguió la misma metodología del minidendrímero anterior, obteniéndose el compuesto **10** como un sólido de color rojo con un rendimiento de 58%.



Esquema 34

El 1,3,5-tri[*p*-vinilferrocenil] estirenil fenil] benceno fue caracterizado por RMN de ^1H en donde se observó a un rango desde 7.69 ppm hasta 7.33 ppm una señal ancha correspondiente a los protones aromáticos, se observaron cuatro dobletes en 7.14 ppm, 7.04 ppm, 6.92 ppm y en 6.69 ppm correspondientes a los protones vinílicos con constantes de acoplamiento $J = 16.5$ y $J = 16.2$ Hz. Finalmente también se observaron tres singuletes característicos del grupo ferrocénico en 4.49 ppm, 4.31 ppm y en 4.16 ppm para los grupos C_5H_4 y C_5H_5 respectivamente.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C las señales mas importantes que se observaron son las señales de los carbonos vinílicos que se encuentran en 130.0 ppm, 127.8 ppm, 127.4 ppm y en 126.3 ppm. Así como las señales correspondientes al ferroceno que se observan en 69.3 ppm para los C_5H_5 y en 66.9 ppm para los C_5H_4 .

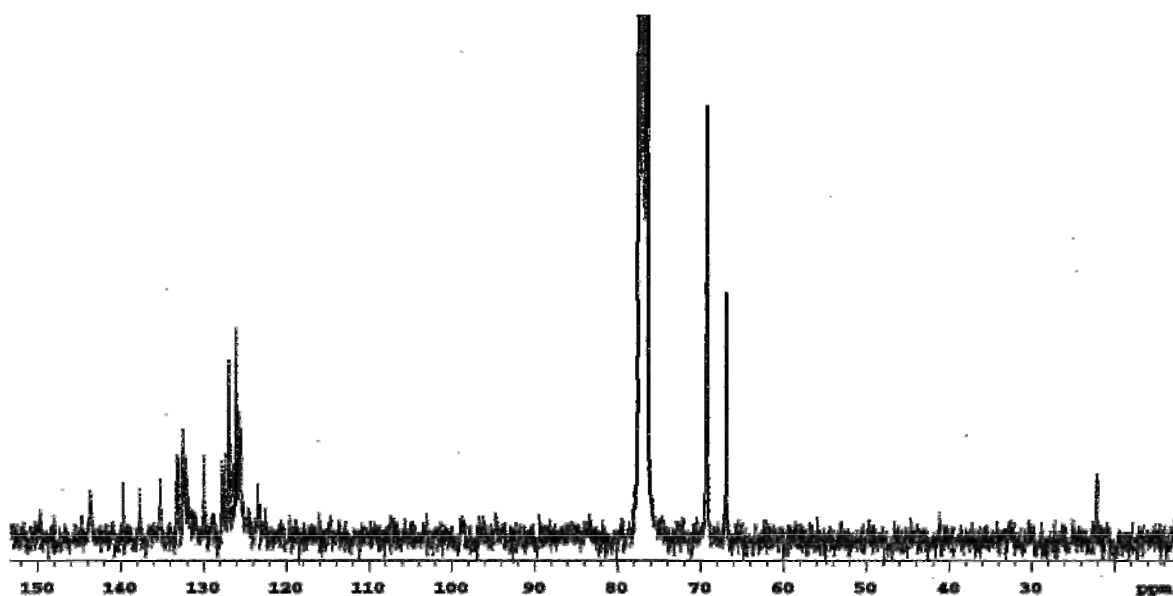


Figura 22. Espectro de ^{13}C del 1,3,5-tri[*p*-vinilferrocenil] estirenil fenil] benceno

Con base en los resultados obtenidos por RMN de ^1H y ^{13}C podemos concluir que se realizó la síntesis de los minidendrimeros con moléculas de ferroceno en la periferia y una molécula de 1,3,5-tri(*p*-bromofenil)benceno como centro. La configuración *trans* del sistema conjugado se conserva en los casos estudiados, teniéndose una reacción estereo selectiva.

A partir de los datos obtenidos por espectroscopia de ultravioleta en donde para el caso de los compuestos vinilferroceno **1**, **3** y **5** se observa la aparición de una nueva banda en 328 nm debida a la presencia de la segunda doble ligadura, y esta misma banda se ve desplazada a 367 nm para el caso del compuesto **5**. Para el caso de los compuestos **3** y **5** la intensidad de las bandas se ve incrementada en función de la longitud del sistema conjugado. Para el caso de los minidendrimeros **9** y **10** se observa un incremento de las bandas de absorción así como en las intensidades conforme se incrementa la conjugación del sistema.

Compuesto	nm
1	442, 274, 245.
3	456, 328, 273, 244.
5	458, 367, 241.
11	459, 314, 262, 231.
12	479, 336, 280, 242, 231.

Tabla 1. Datos de espectro de UV de compuestos 1, 3, 5, 9 y 10

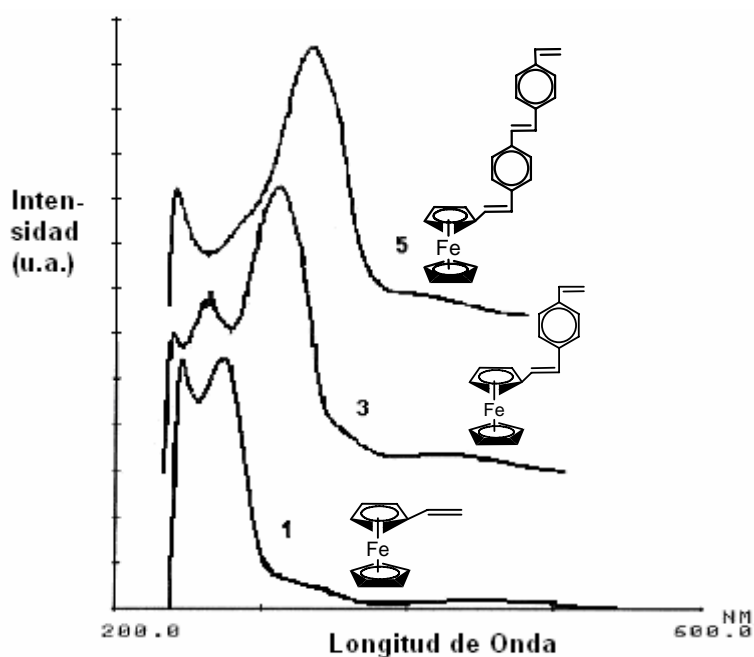


Figura 23. Espectros de UV-vis en CDCl_3 de los compuestos 1,3 y 5

Grafica comparativa de los espectros de UV para los minidendrímeros 1,3,5-tri(*p*-vinilferrocenil fenil) benceno y 1,3,5-tri[(*p*-vinilferrocenil) estirenil fenil]benceno, donde se observa el desplazamiento y la aparición de una nueva banda de absorción para el minidendrímero 10, debido al aumento de la cadena del sistema π conjugado.

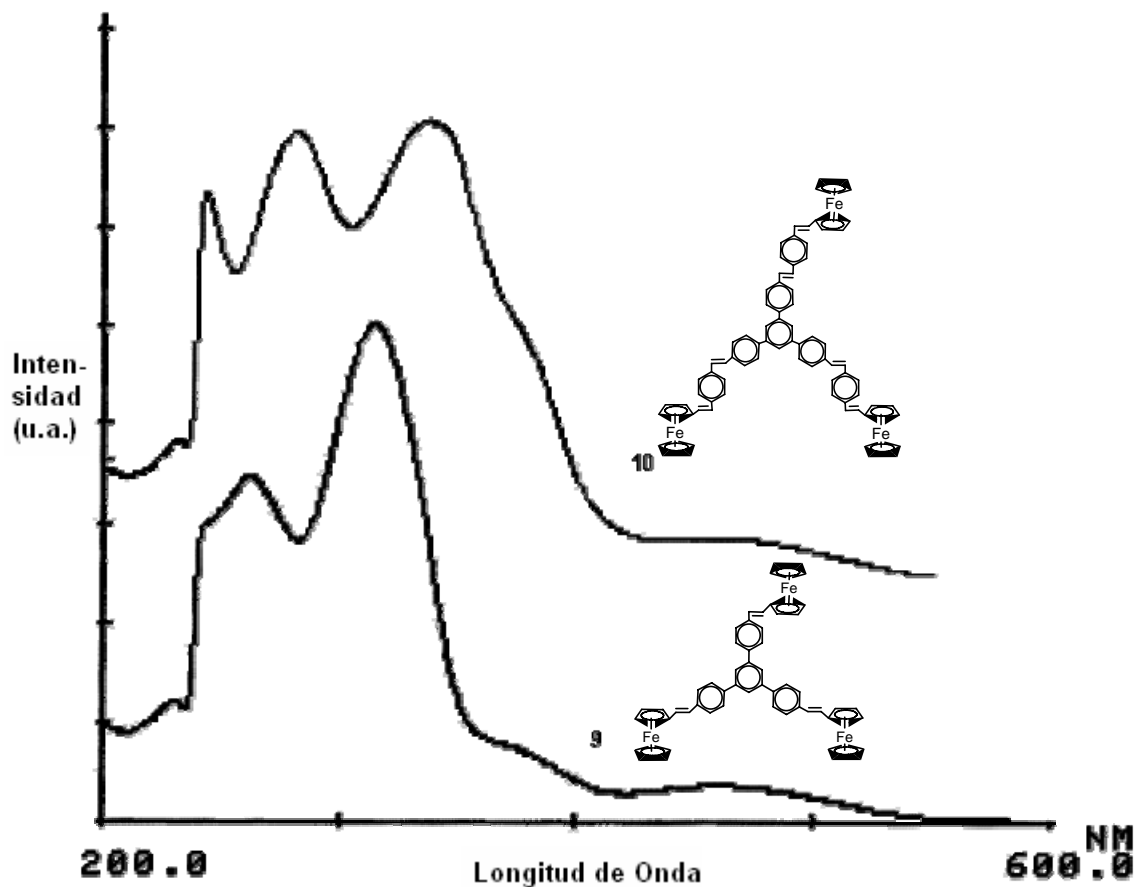


Figura 24. Espectros de UV-vis en CDCl_3 de los compuestos 9 y 10

4. Conclusiones

- 1.- Se realizó la síntesis de sistemas π conjugados de diferentes longitudes con un grupo ferrocenílico en su estructura.
- 2.- Se realizó un acoplamiento de Heck entre los sistemas π conjugados y el 3,5-dibromobenzaldehído, obteniéndose los dendrones de tres diferentes longitudes del sistema π conjugado.
- 3.- Se realizaron los acoplamientos de Heck para la obtención de los minidendrimeros con un grupo ferrocenílico terminal en los sistemas π conjugados y una molécula de 1,3,5-trifenil-benceno como molécula centro.
- 4.- Se confirmó por RMN de ^1H y ^{13}C que la reacción es estereoselectiva ya que se obtiene prácticamente en todos los casos únicamente el isómero *trans*.
- 5.- Se observó por espectroscopía de ultravioleta que conforme aumenta la longitud del sistema π conjugado en todos los compuestos obtenidos, se desplaza el máximo de absorción λ_{max} y aumenta la intensidad de las bandas de absorción.

5. Referencias

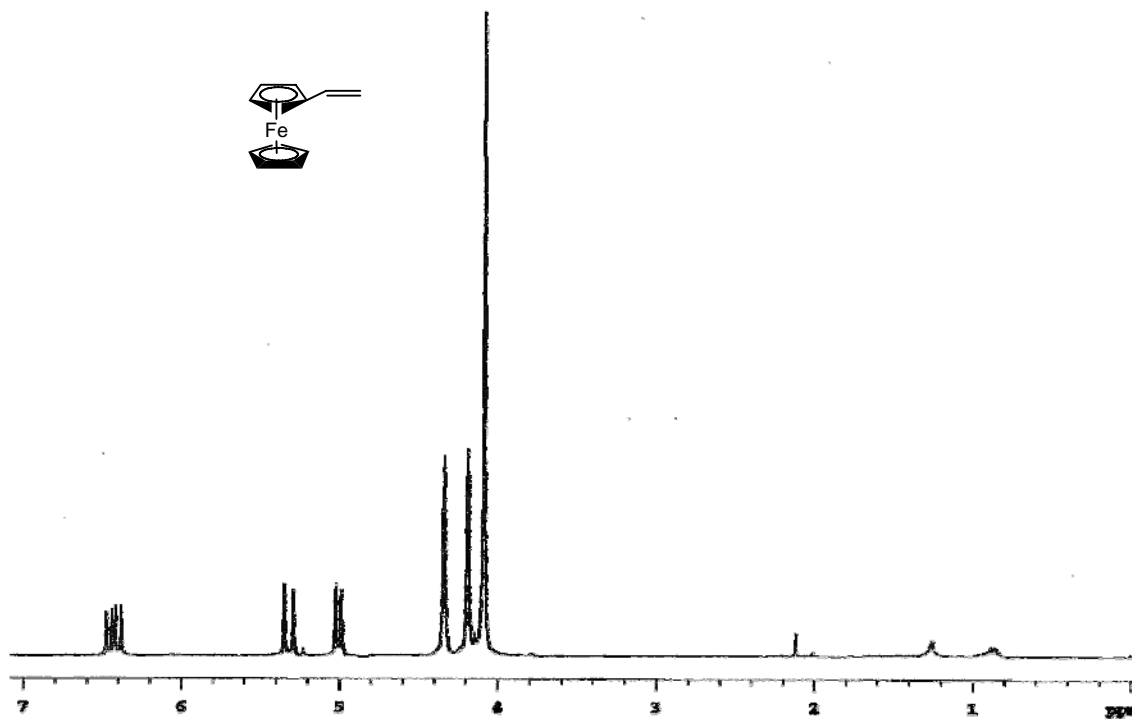
- ¹ Woodward R. B.; Rosenblum M.; Whiting M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3458.
- ² Kealy T. J., Pauson P. L., *Nature.* **1951**, 168, 1039.
- ³ Wilkinson G.; Rosenblum M.; Whiting M. C.; Woodward R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- ⁴ Fischer E., Pfab O., *W. Z. Naturforsch.* **1952**, B7, 378.
- ⁵ Dunitz J. D., Orgel L. E., *Rich. Acta crystallogr. A.* **1956**, 9, 373.
- ⁶ Bohn R.K., Haaland A., *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 470.
- ⁷ Haaland A., Nilsson J. E. *Acta. Chem. Scand.* **1968**, 22, 2653.
- ⁸ Wilkinson G., *Org Síntesis.* **1956**, 36, 31.
- ⁹ Togni A., Hayashi T. (Eds.), *Ferrocene- Homogeneous Catálisis, Organic Síntesis and Materials Science, VCH, New York, 1995.*
- ¹⁰ Togni A., Hayashi T. (Eds.), *Ferrocene- Homogeneous Catálisis, Organic Síntesis and Materials Science, VCH, New York, 1995.*(idem [12])
- ¹¹ a) Klimova E. I., Postnov V. N., Meleshonkova N. N., Zaks A. S., Yushkov V. V. *Khim.-Farm. Zh.* **1992**, 26, 69. b) Klimova E. I., Postnov V. N., Meleshonkova N. N., Zaks A. S., Chukichev E. M. *Khim.-Farm. Zh.* **1992**, 26, 34. c) Klimova E. I., Postnov V. N., Meleshonkova N. N., Martínez M. M., Zaks A. S. *Khim.-Farm. Zh.* **1994**, 28, 33.
- ¹² Iwakura C., Kajiya Y., Yoneyama H., *J. Chem. Soc., Chem Comm.* **1988**, 1019.
- ¹³ Rainer E. Martín, François Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1350.
- ¹⁴ Chiang C. K., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
- ¹⁵ Peng Z., Charavi A. R., Yu L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 119, 4622.
- ¹⁶ Greenham C., Moratti S. C., Bradley D. D. C., Friend R. H., Holmes A. B. *Nature.* **1993**, 365, 628.
- ¹⁷ Kim D. J., Kim S. H., Zyung T., Kim J. J., Cho I., Choi S. K. *Macromolecules.* **1996**, 29, 3657.
- ¹⁸ Heck. Palladium Reagents in Organic Syntheses; *Academic press: New York. 1985*, 179-321.
- ¹⁹ Bozell J. J., Vogt C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 26655.
- ²⁰ Yu G. *Synthetic Metal.* **1966**, 80, 143.
- ²¹ Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., MacKay K., Friend R. H., Burns P. L., Holmes A. B. *Nature.* **1990**, 347, 539.
- ²² Mata J. A., Falomir E., Llusar R., Peris E. *J. of Organomet. Chem.* **2000**, 616, 80-88.
- ²³ Miller E. J., Weigelt C. A., Serth J. A., Rusyid R., Brenner J., Luck L. A., Godlewski M. J.; *J. Organomet. Chem.* **1992**, 440, 91.
- ²⁴ Vögtle, Gestermann F., Hesse S., Schwierz R., Windisch H. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 987- 1041.
- ²⁵ a) Tomalia D. A., Dewald J., Hall M., Martín S., Smith P. *Polym. Sci Jpn. (Kioto)* **1984**, 65; b) Tomalia D. A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martín S., Roeck J., Ryder J., Smith P. *Polym. J.* **1985**, 17, 117-132.
- ²⁶ a) Fréchet J. M. J., Jiang Y., Hawker C. J., Philippides A. E. *Proc. IUPAC Int. Symp. Macromol (Seoul).* **1989**, 19-20.; b) Hawker C. J., Fréchet J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638-7647.
- ²⁷ Bossman A. W., Janssen H. M., Meijer E. W. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665.
- ²⁸ a) Meier H., Lehmann M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 643-645.; b) Lehmann M., Schartel B., Hennecke M., Meier H. *Tetrahedron.* **1999**, 55, 13377-13394.; c) Meier H., Lehmann M., Kolb U. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2462-2469.

- ²⁹ a) Pillow J. N. G., Halim M., Lupton J. M., Burn P. L., Samuel I. D. W. *Macromolecules*. **1999**, 32, 5985-5993.; b) Pillow J. N. G., Burn P. L., Samuel I. D. W., Halim M. *Synth. Met.* **1999**, 102, 1113-1114.
- ³⁰ Oosterom G. E., Reek J. N. H., Kamer P. C. J., van Leeuwen P. W. N. M. *Transition Metal Catalysts Using Functionalized Dendrimers*. *Ang Chem Int. Engl.* **2001**, 40, 1828-1849.
- ³¹ Casado M. C., Cuadrado I., Alonso B., Morán M., Losada J. J. *Electroanalytical Chem.* **1999**, 463, 87-92.

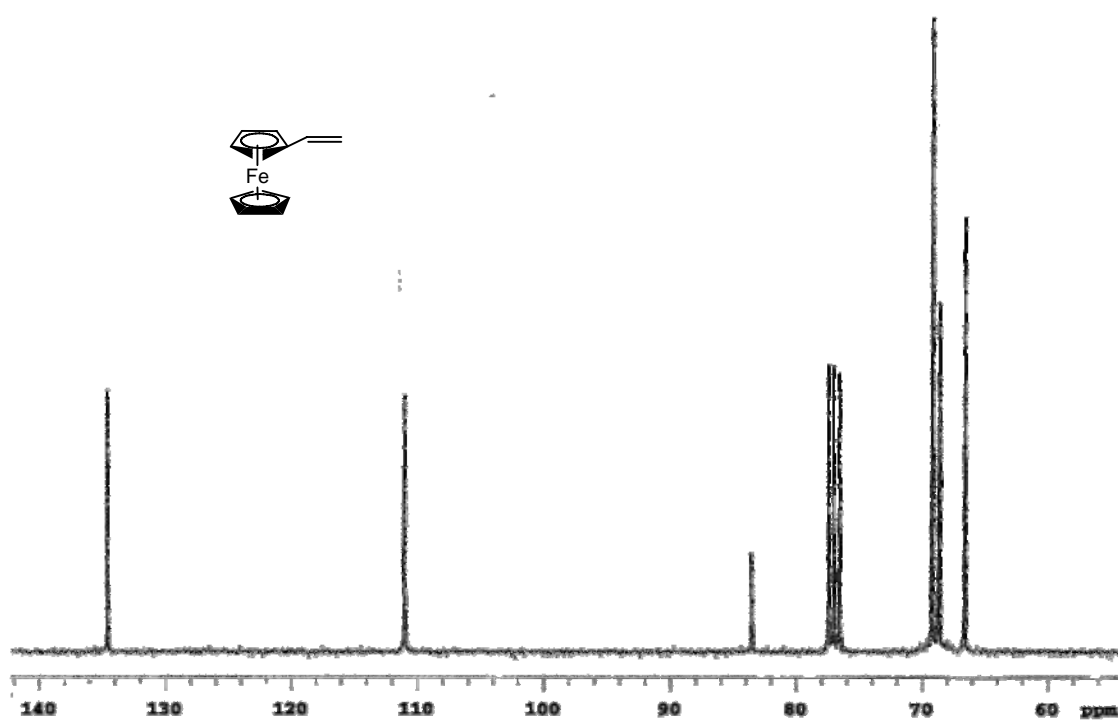
6. Anexos

Vinilferroceno

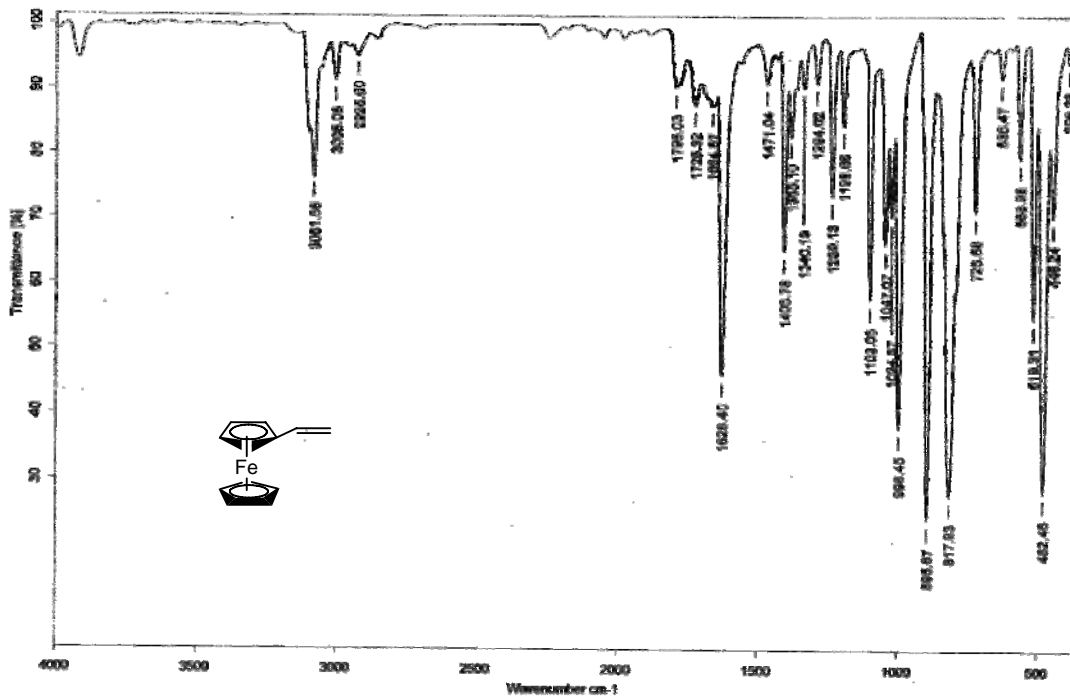
Anexo 1 – RMN ^1H



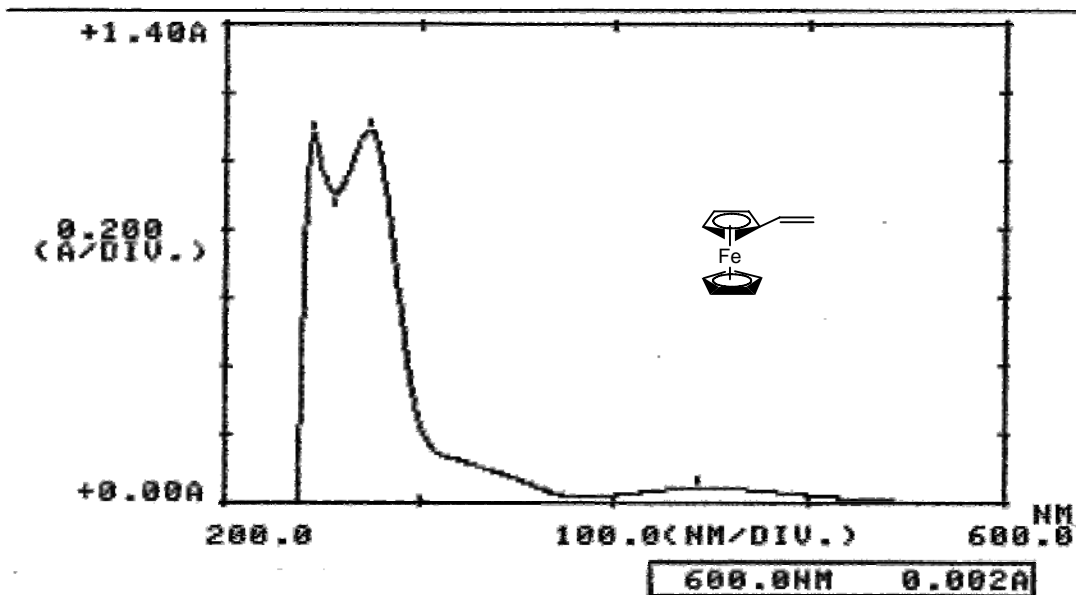
Anexo 2 – RMN ^{13}C



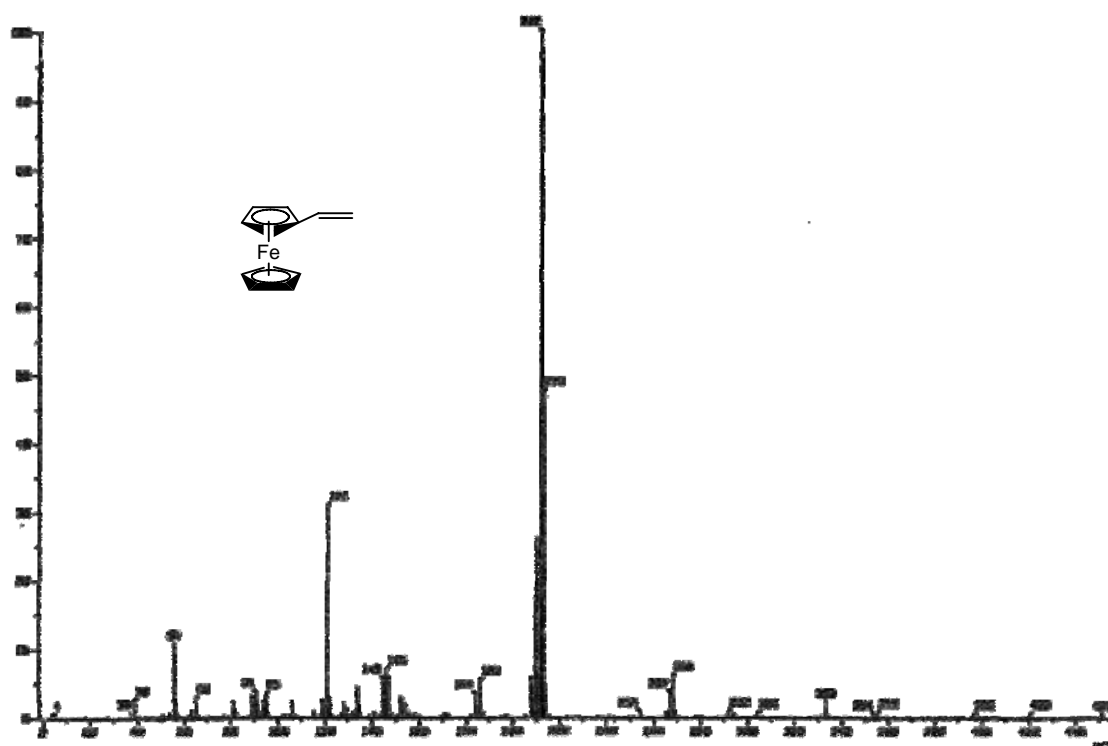
Anexo 3 – IR



Anexo 4 – UV

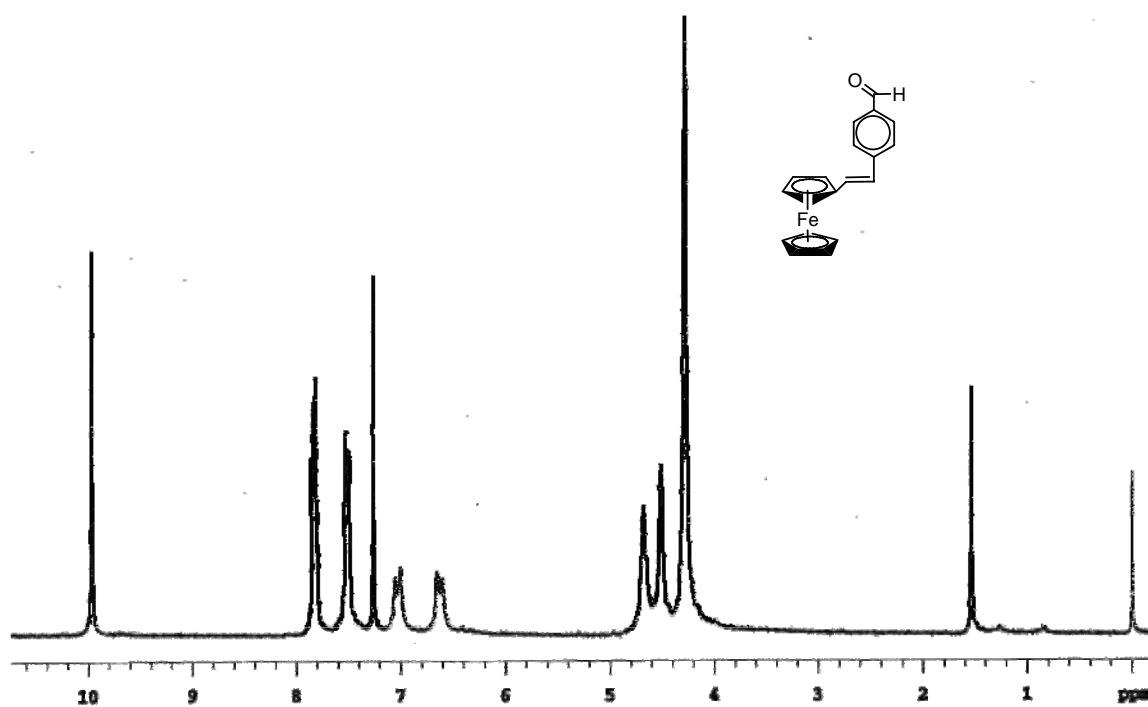


Anexo 5 – EM

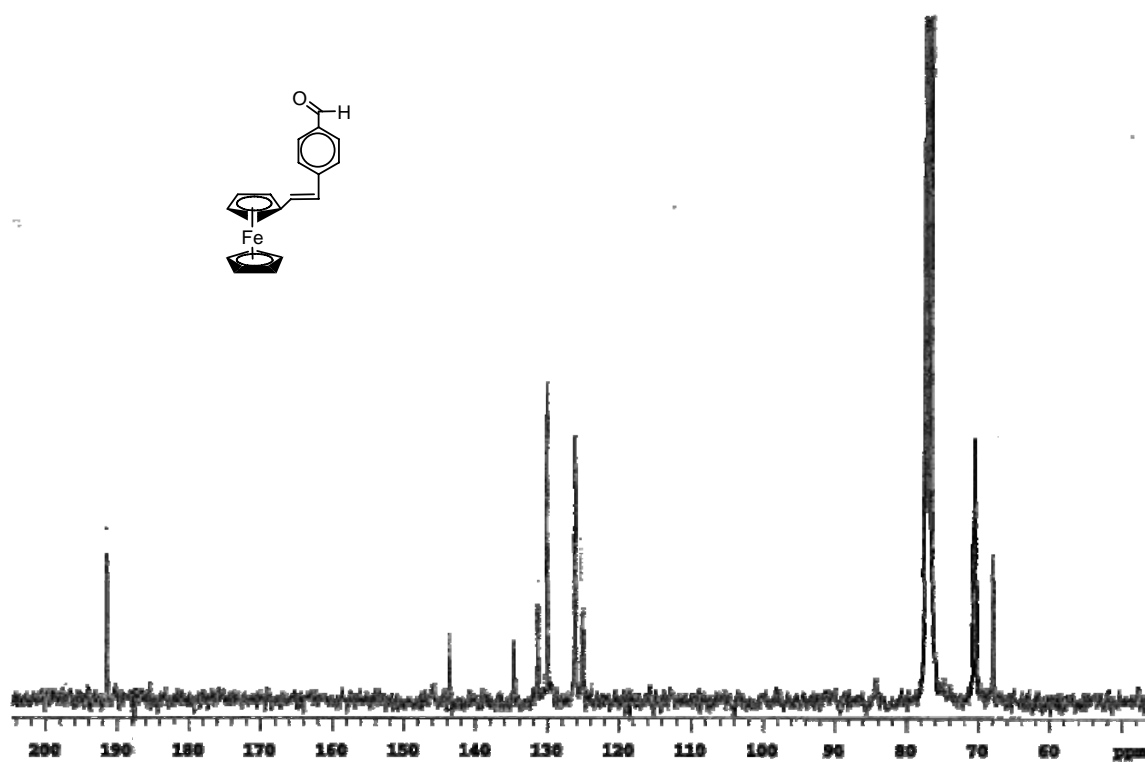


4-vinilferrocenil benzaldehído

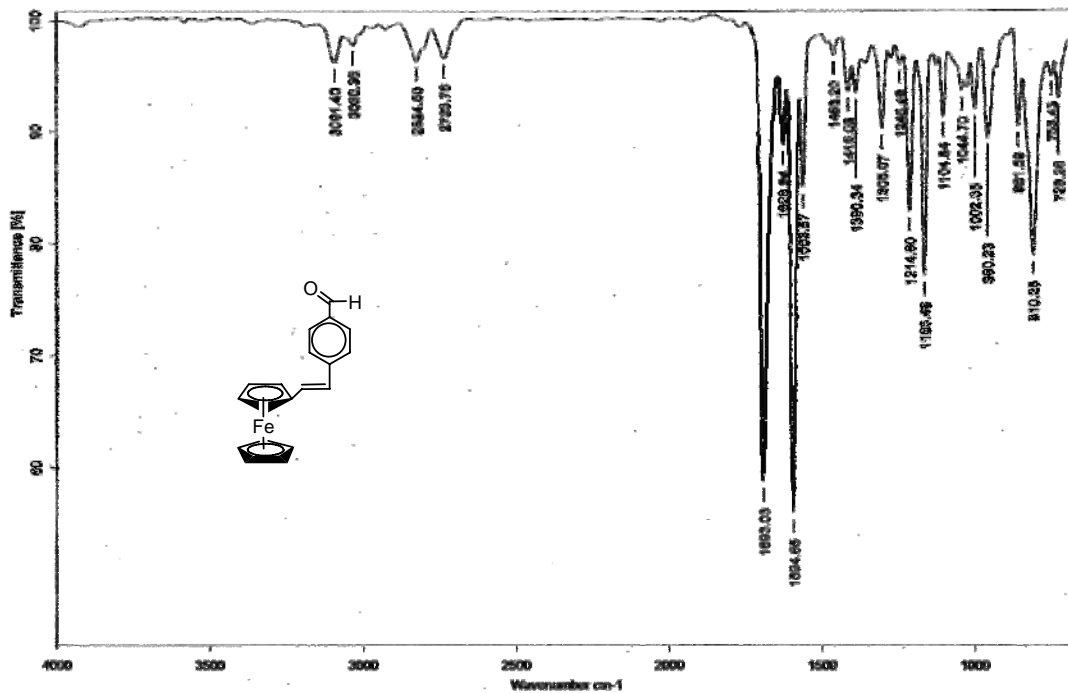
Anexo 6 – RMN ^1H



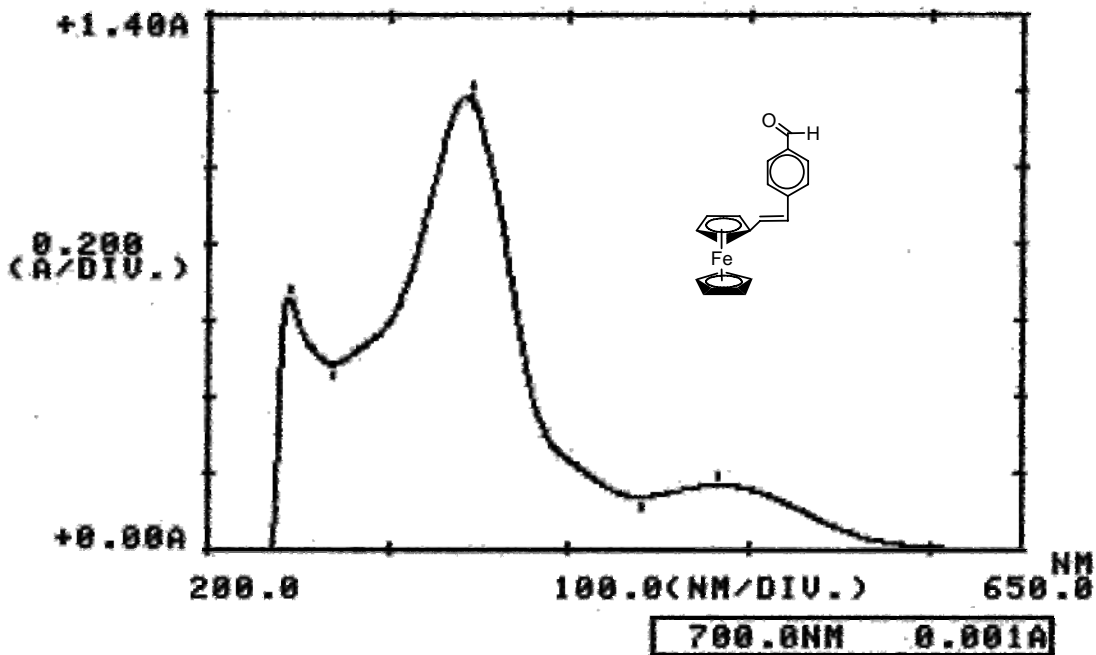
Anexo 7 – RMN ^{13}C



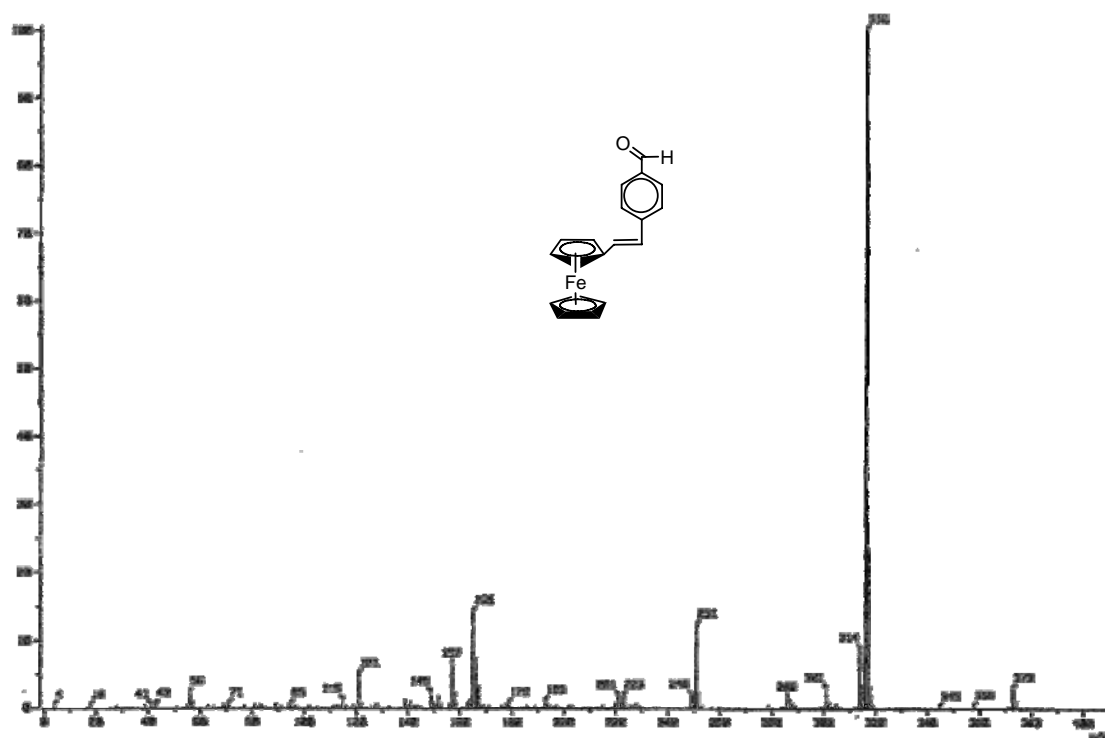
Anexo 8 – IR



Anexo 9 – UV

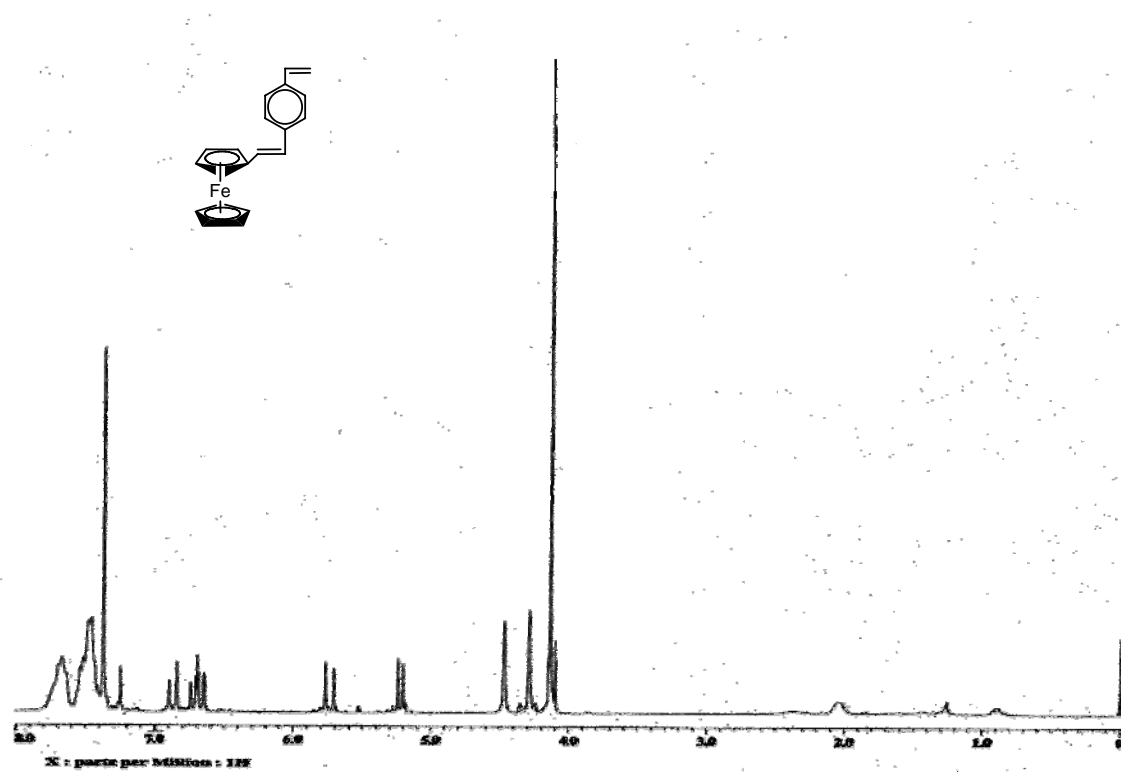


Anexo 10 – EM

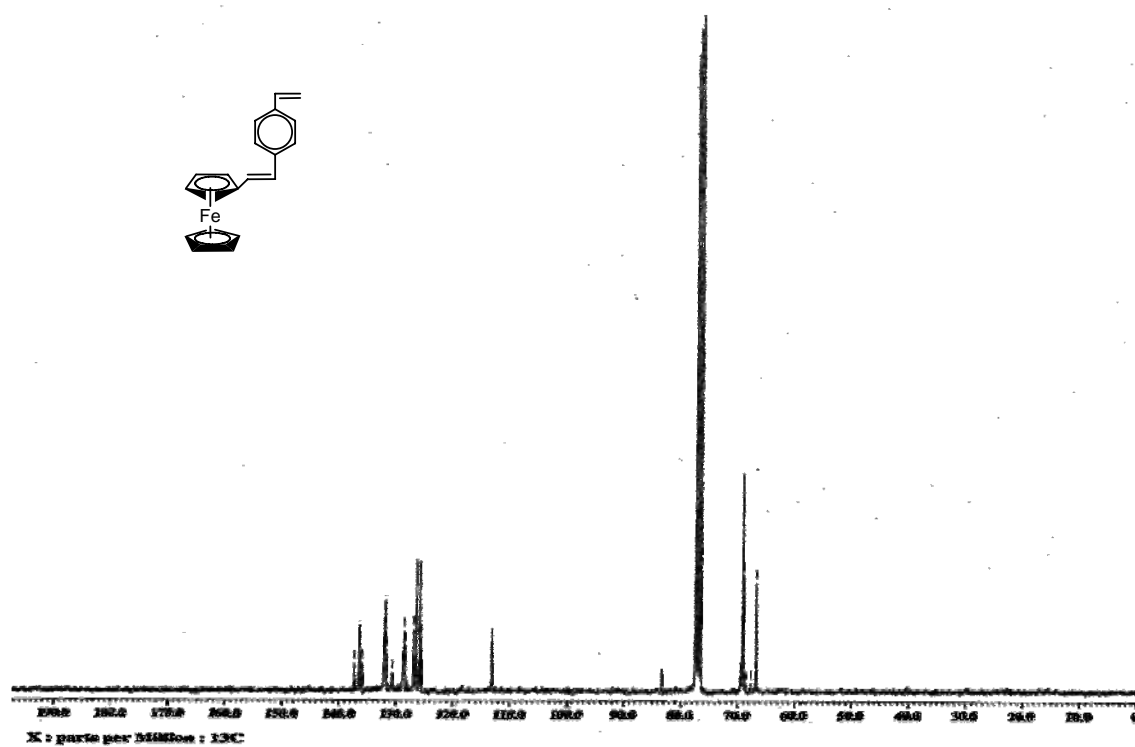


4-vinilferrocenil estireno

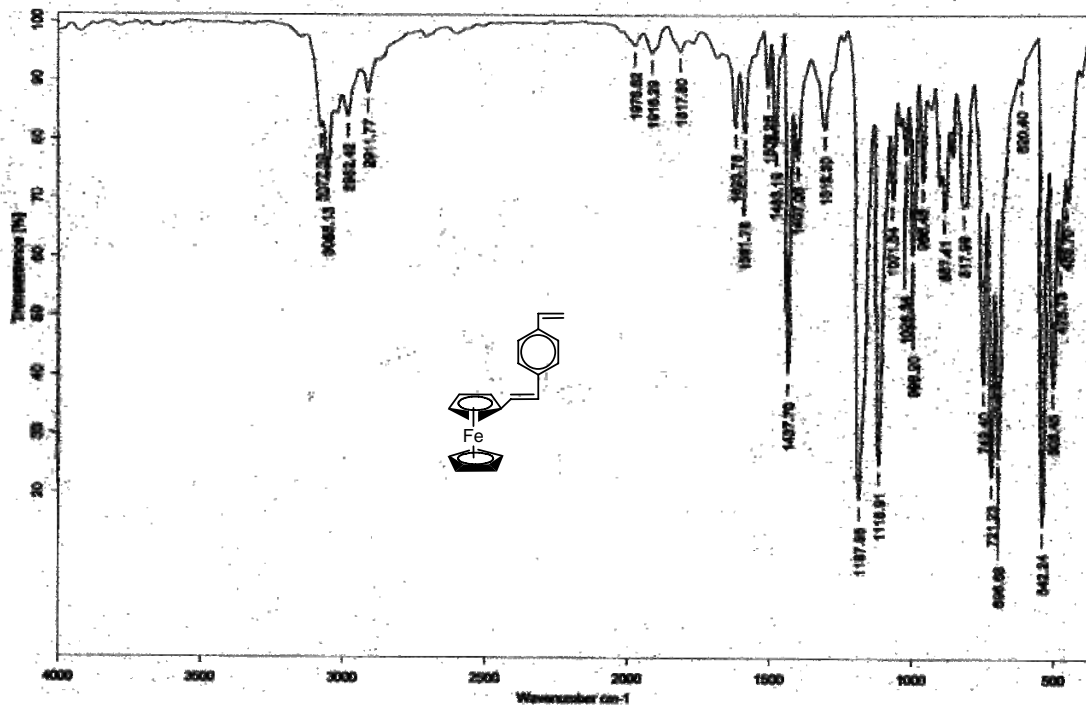
Anexo 11 – RMN ^1H



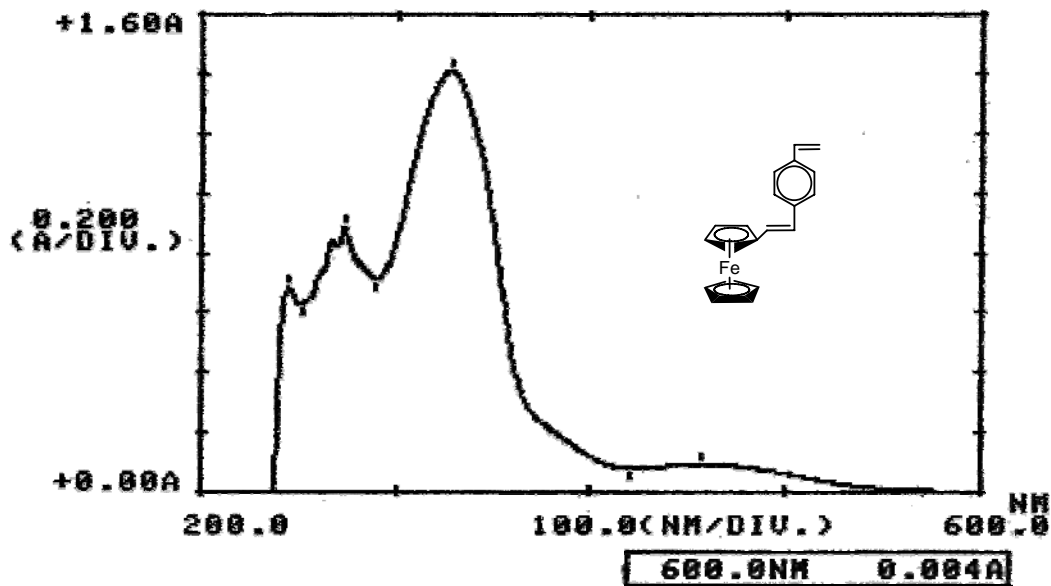
Anexo 12 – RMN ^{13}C



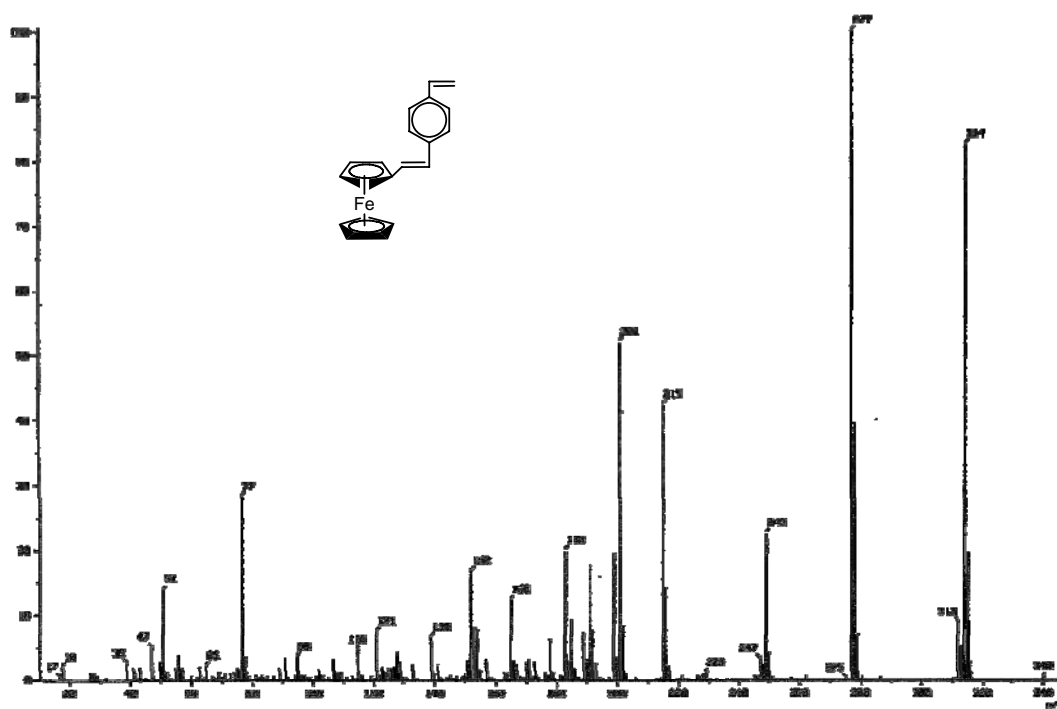
Anexo 13 – IR



Anexo 14 – UV

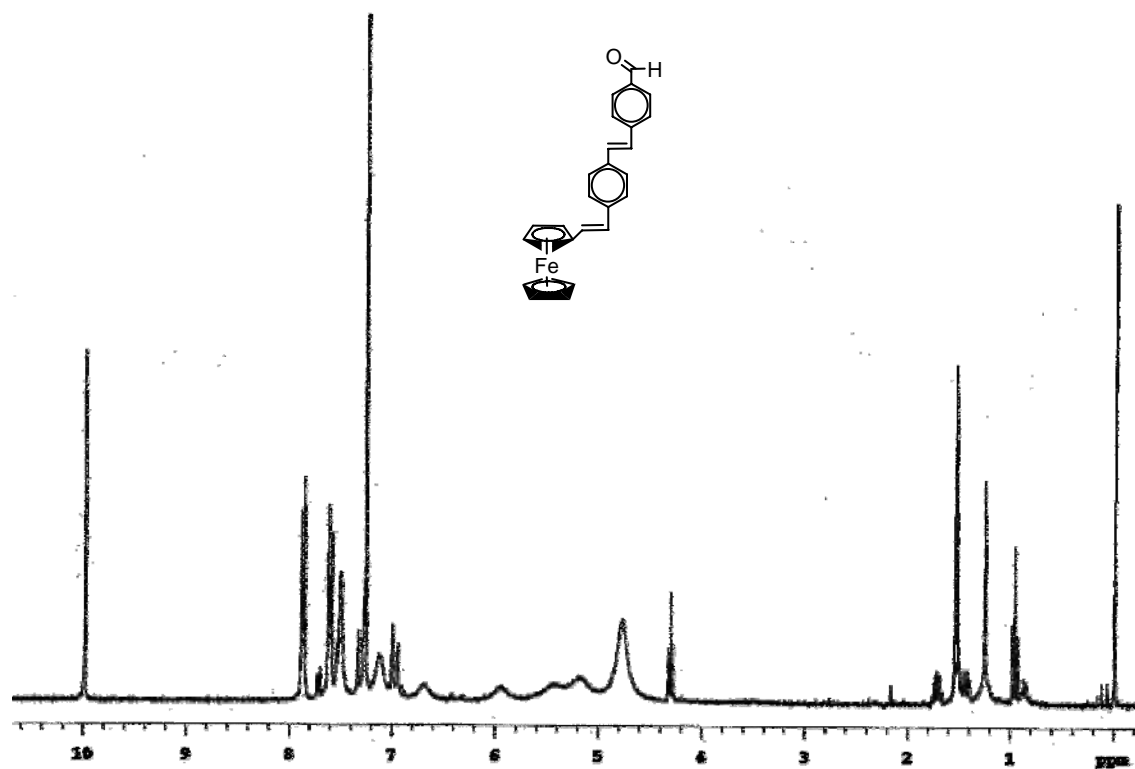


Anexo 15 – EM

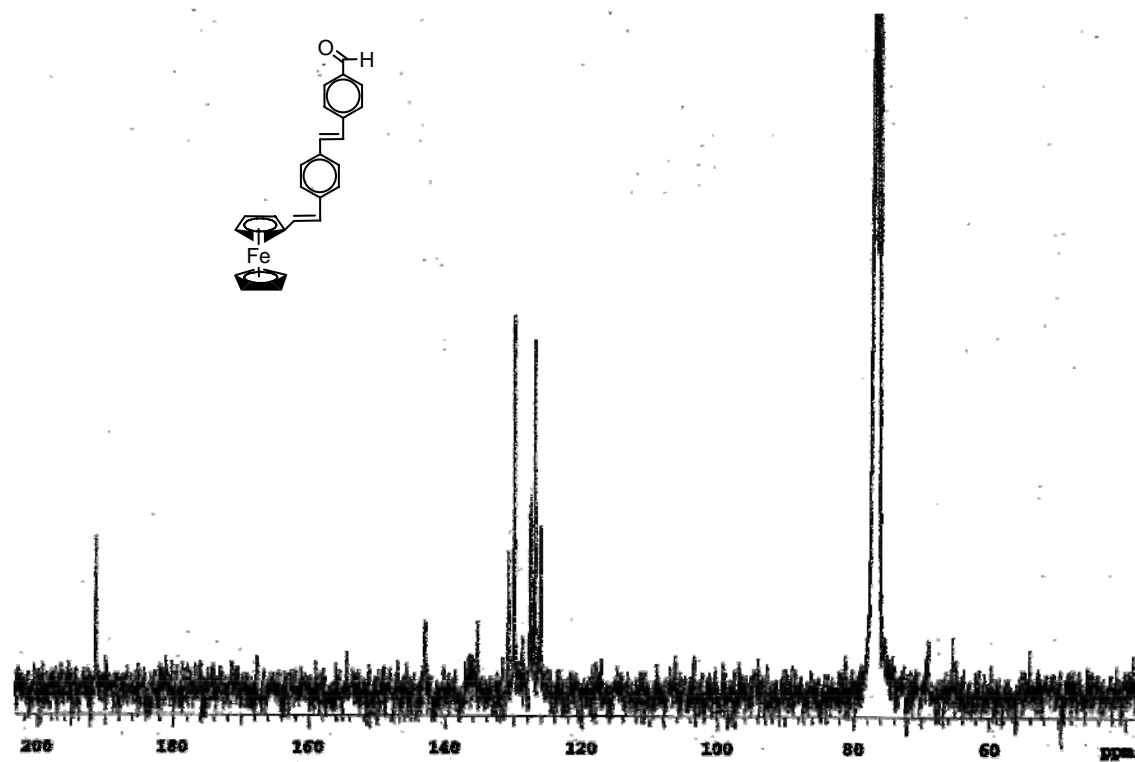


4-(4-vinilferrocenil)-estirenil benzaldehído

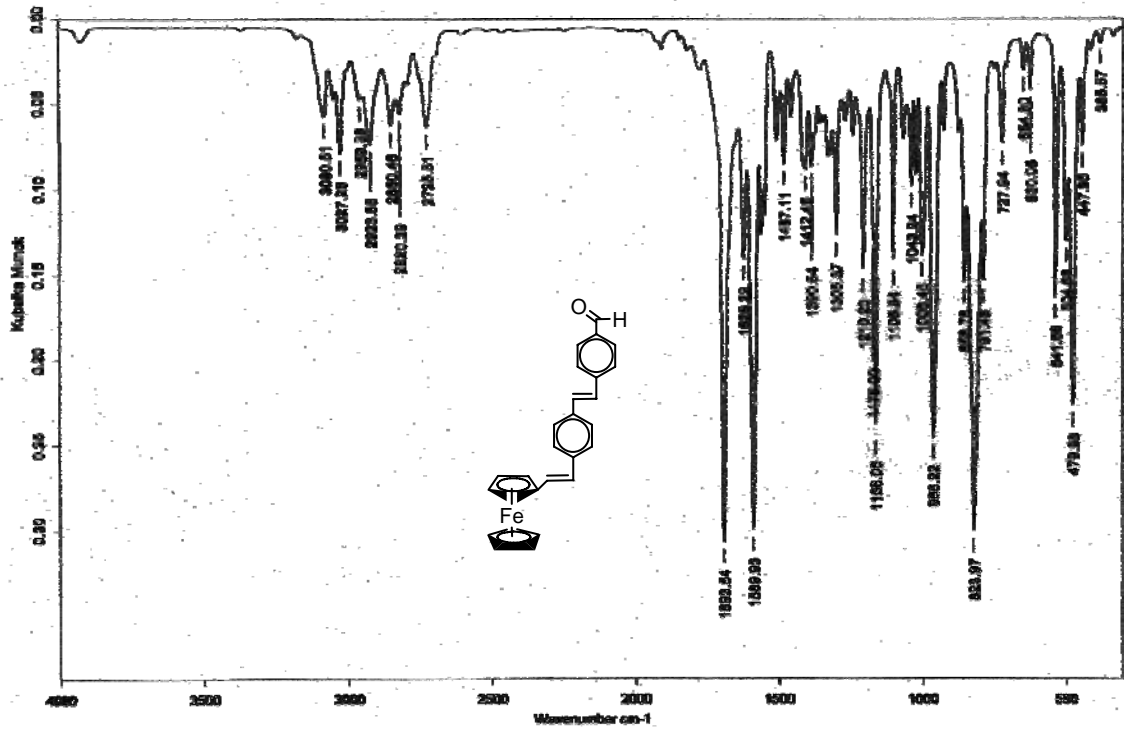
Anexo 16 – RMN ¹H



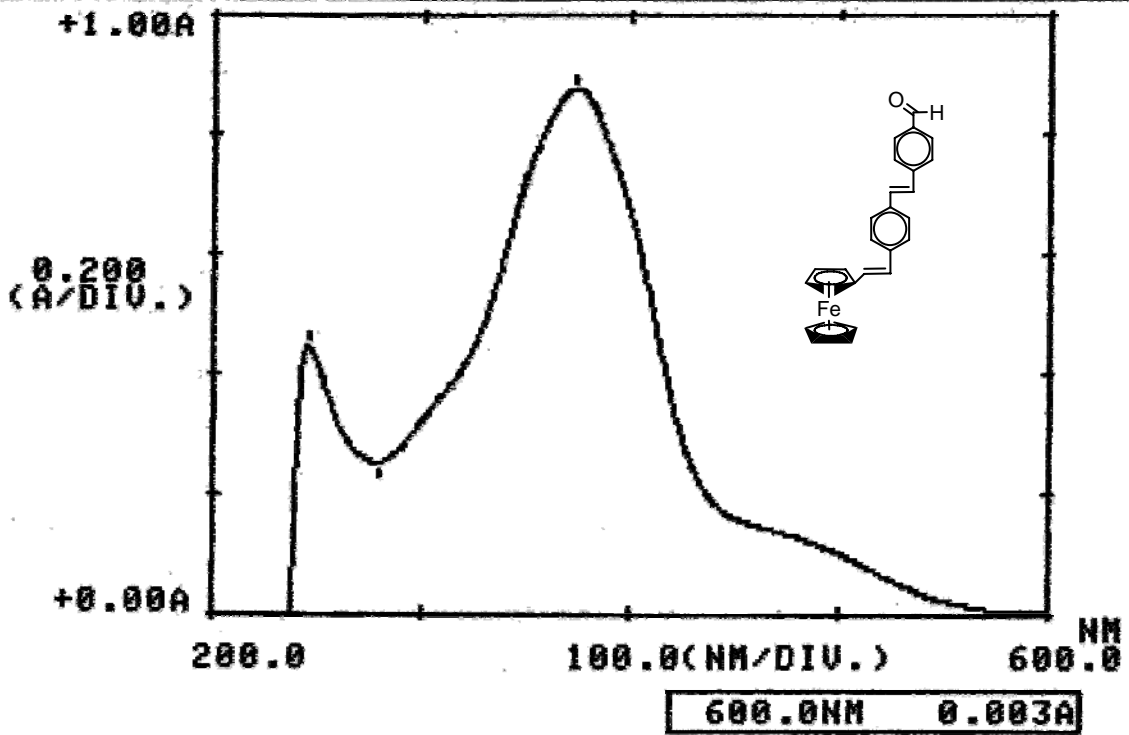
Anexo 17 – RMN ¹³C



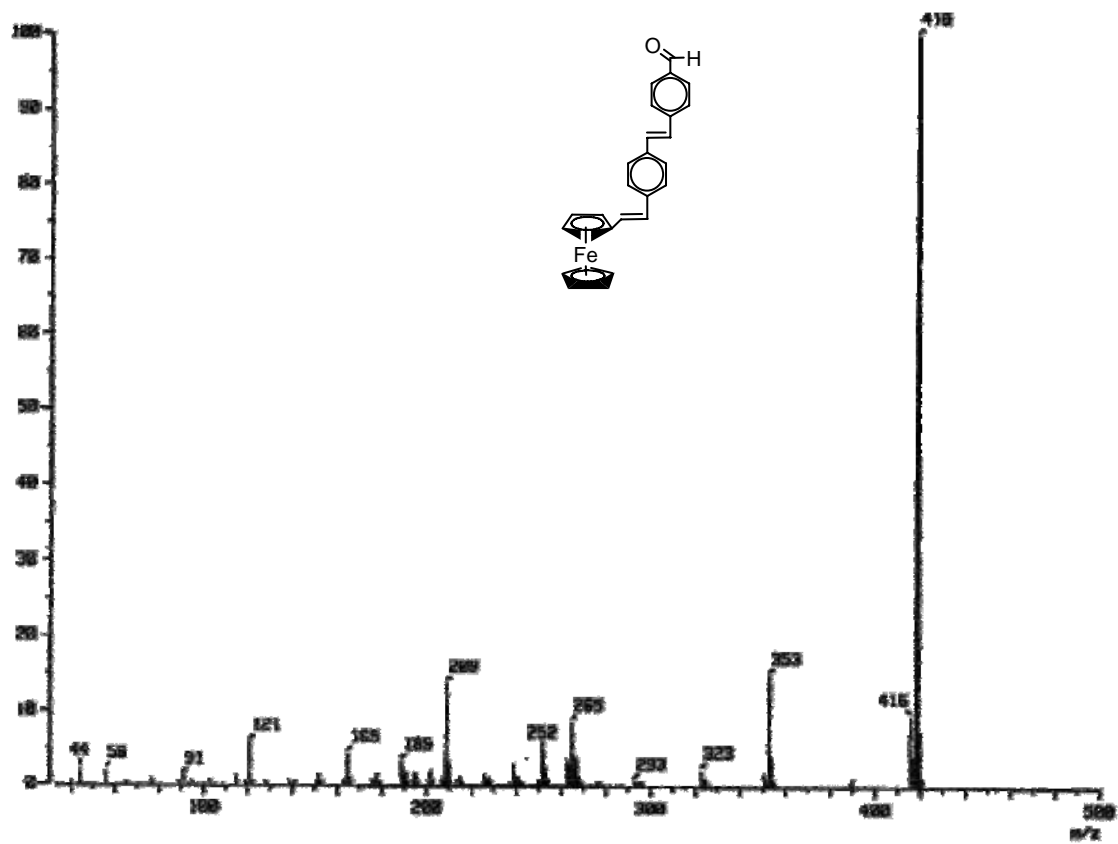
Anexo 18 – IR



Anexo 19 – UV

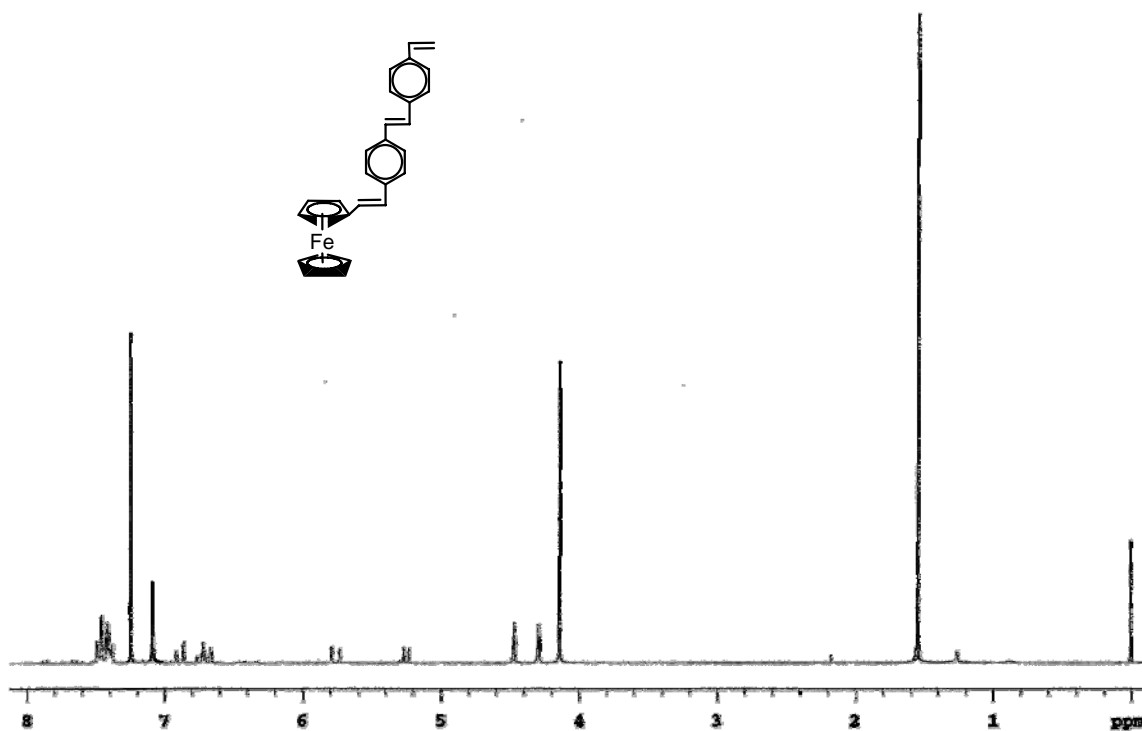


Anexo 20 – EM

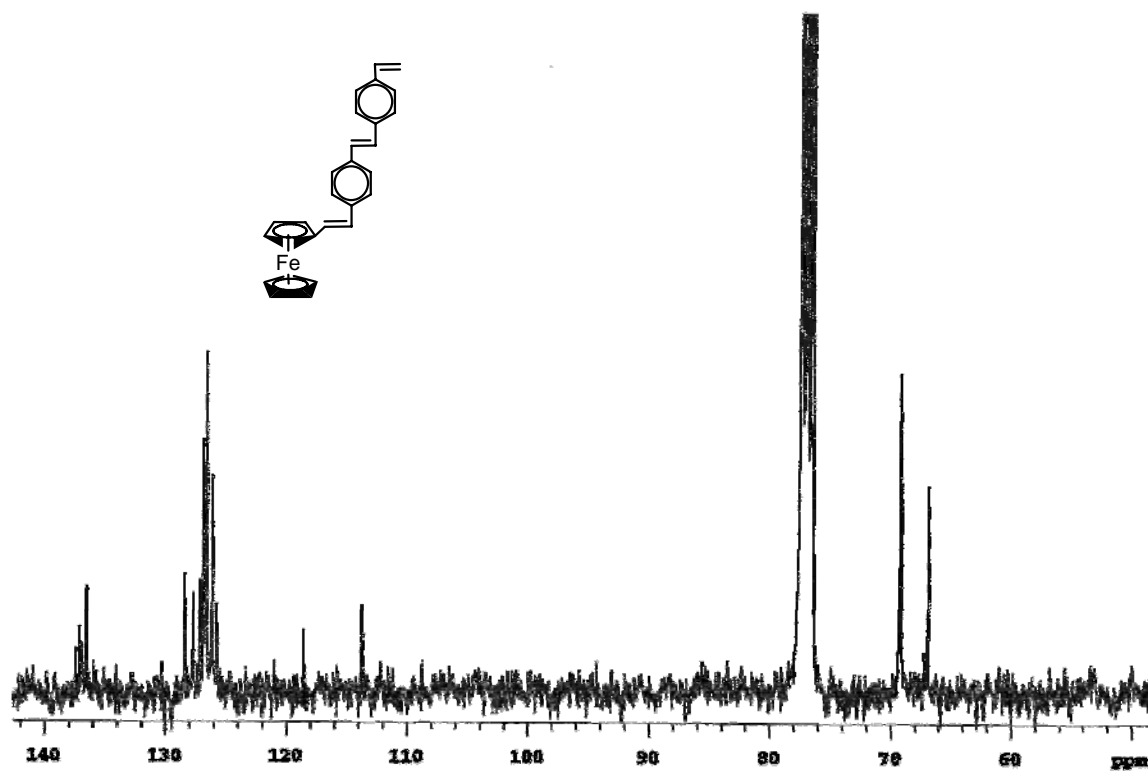


4-(4-vinilferrocenil)-estirenil estireno

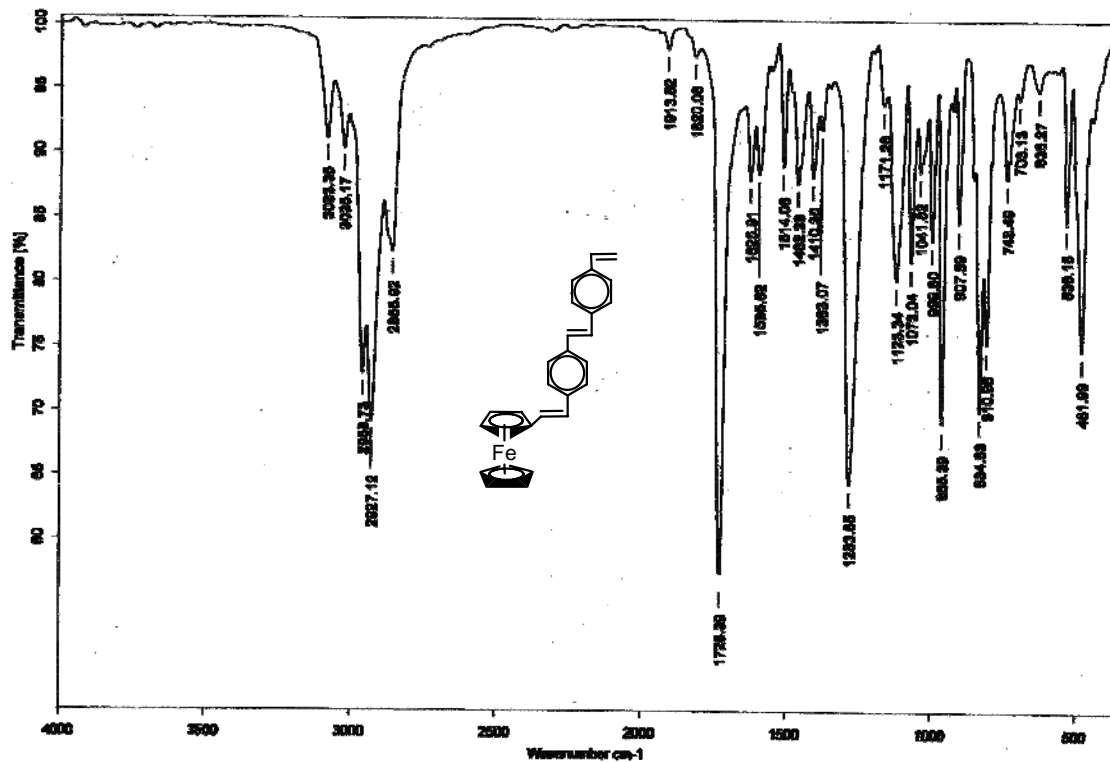
Anexo 21 – RMN ^1H



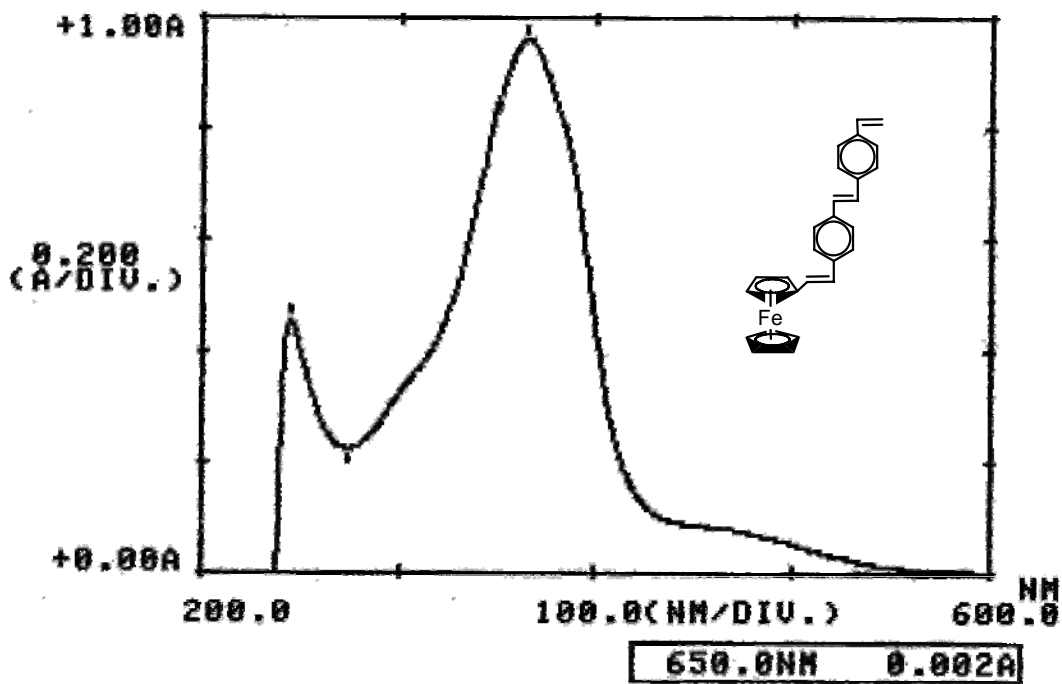
Anexo 22 – RMN ^{13}C



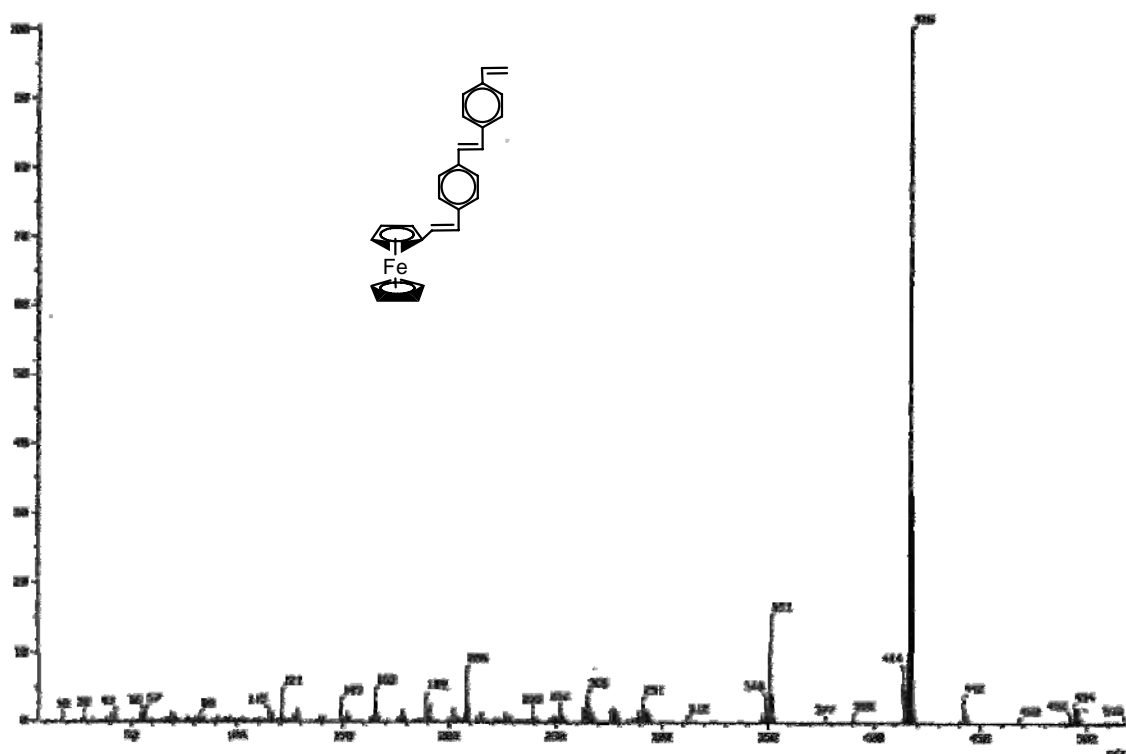
Anexo 23 – IR



Anexo 24 – UV

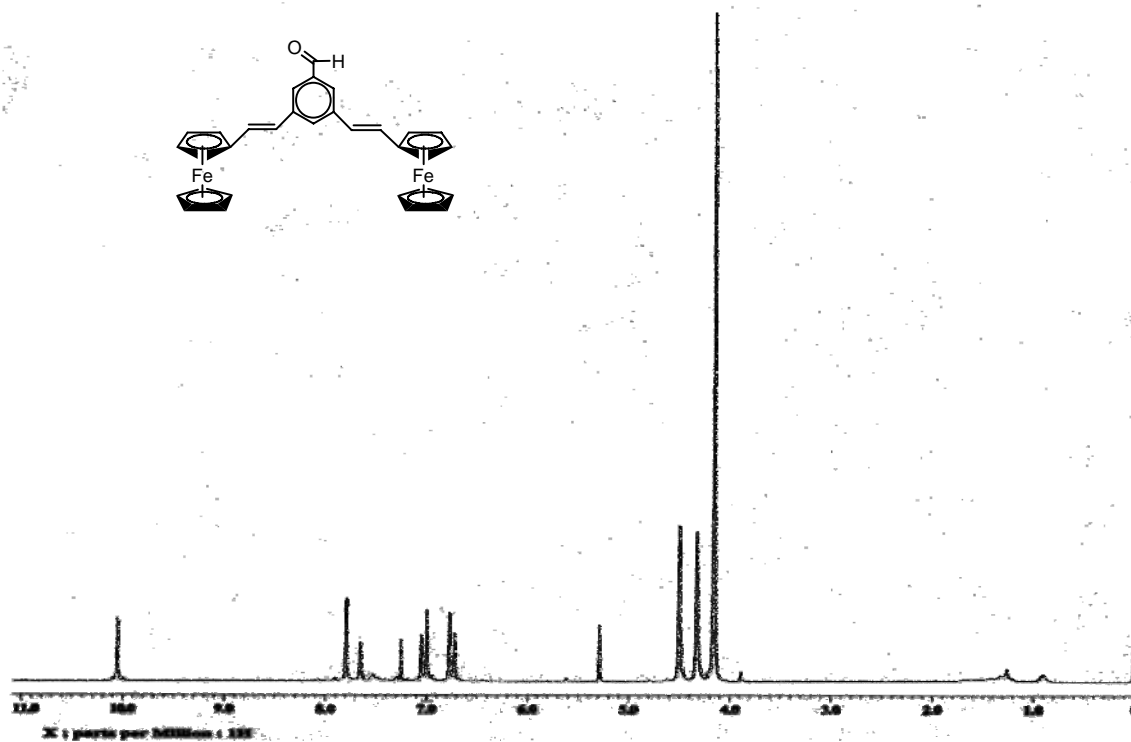


Anexo 25 – EM

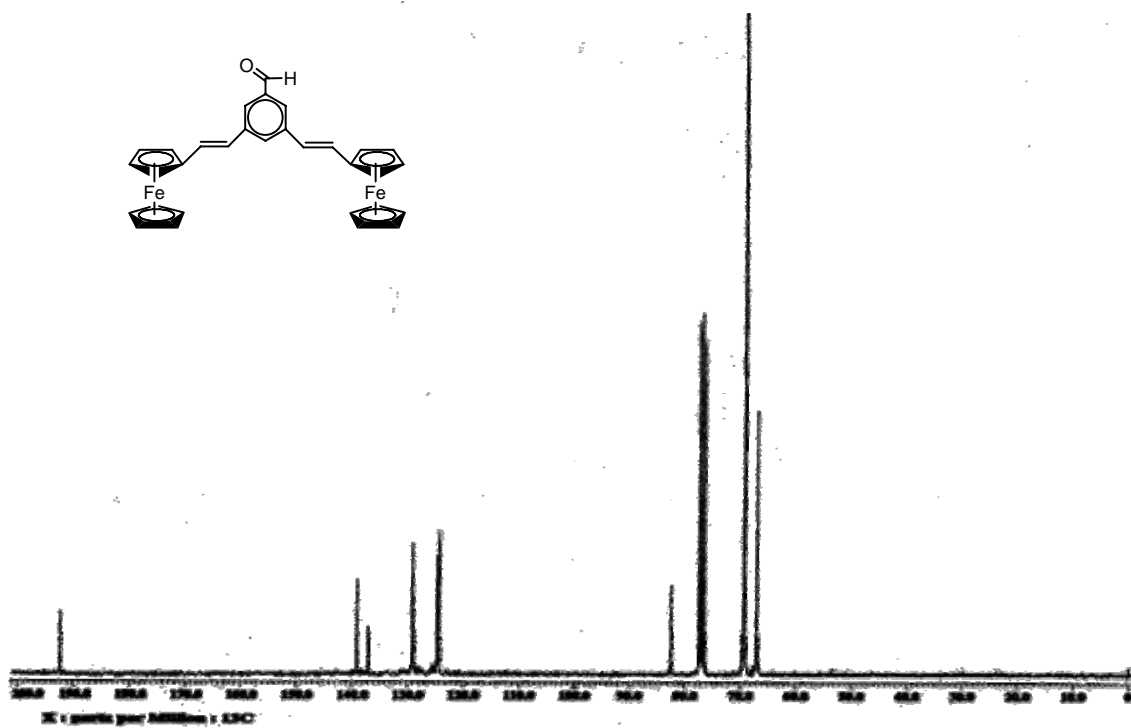


3,5-di(vinilferrocenil)benzalhído

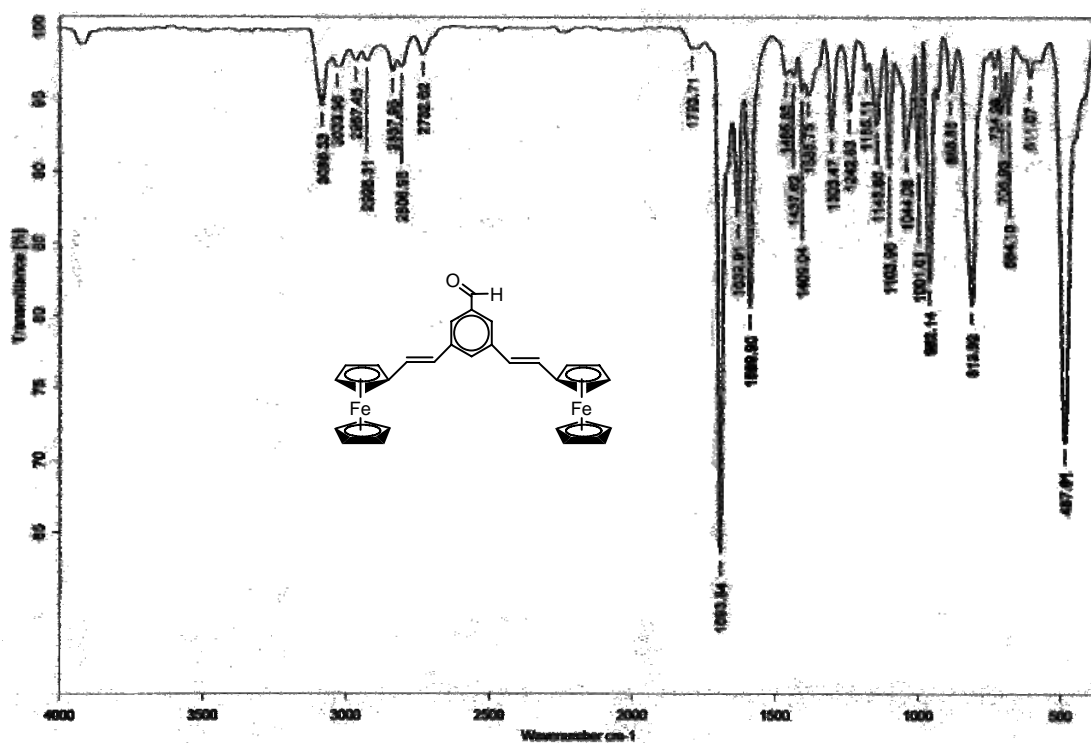
Anexo 26 – RMN ¹H



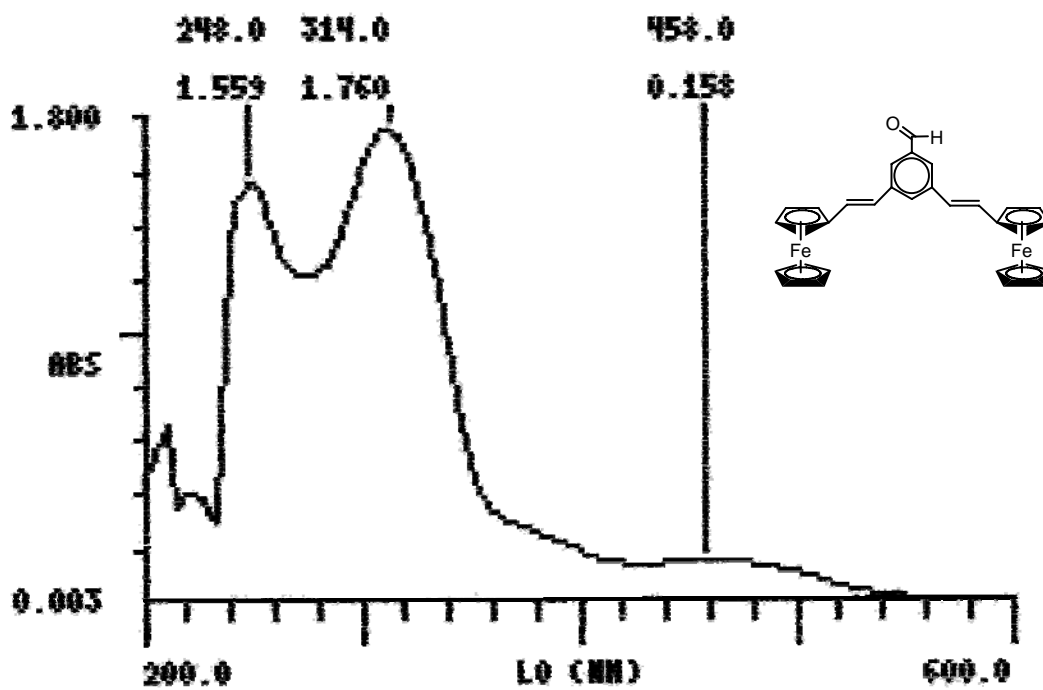
Anexo 27 – RMN ¹³C



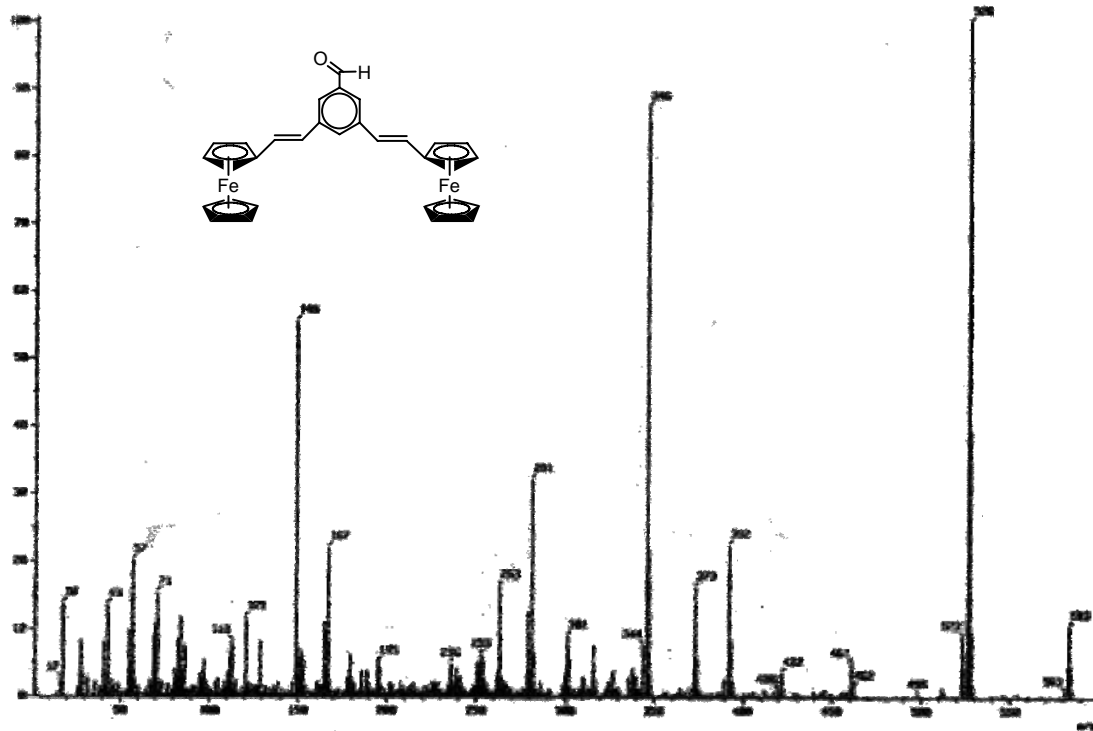
Anexo 28 – IR



Anexo 29 – UV

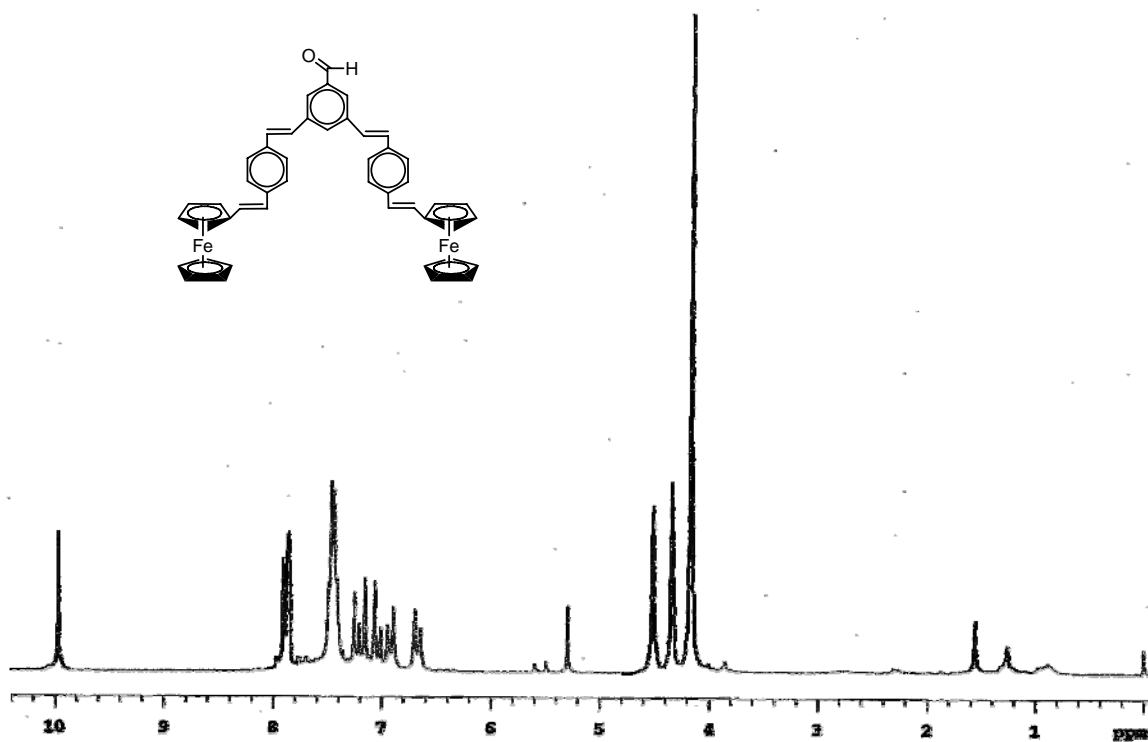


Anexo 30 – EM

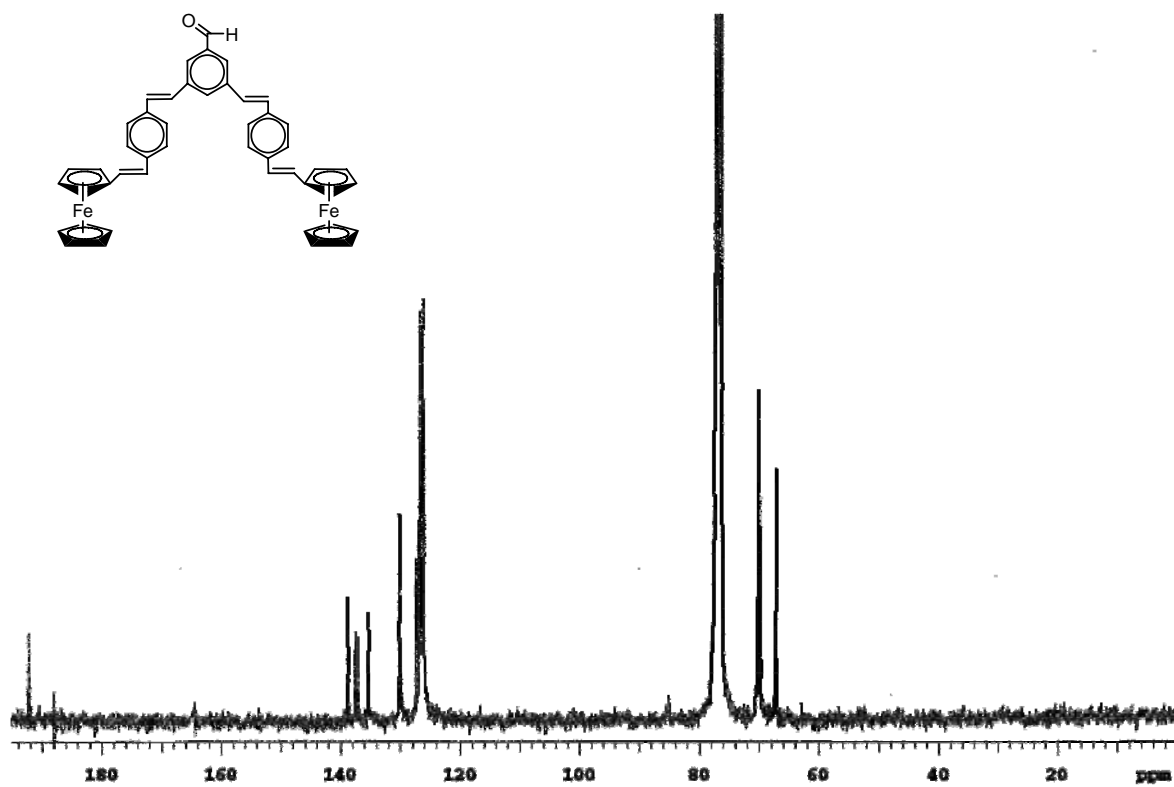


3,5-bis[4-vinilferrocenil estireno]benzalhído

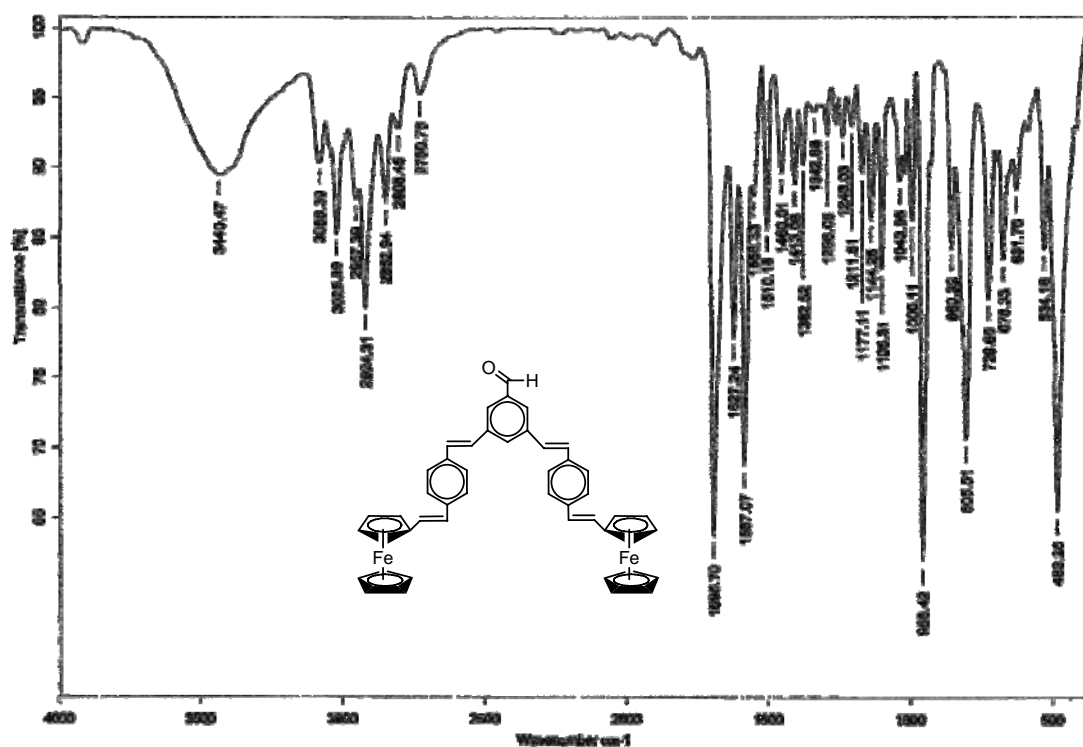
Anexo 31 – RMN ^1H



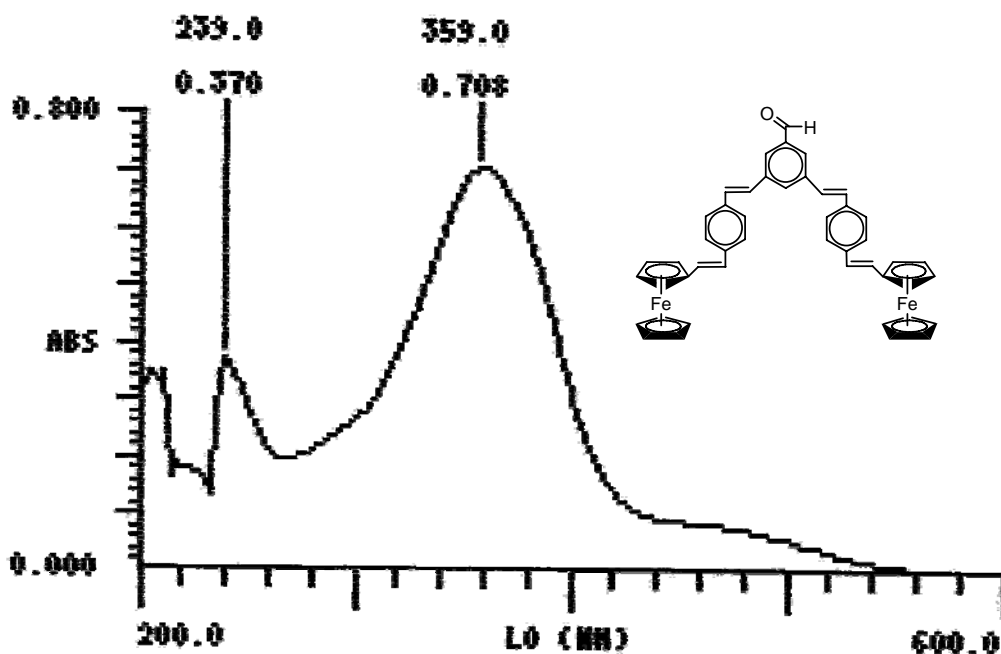
Anexo 32 – RMN ^{13}C



Anexo 33 – IR

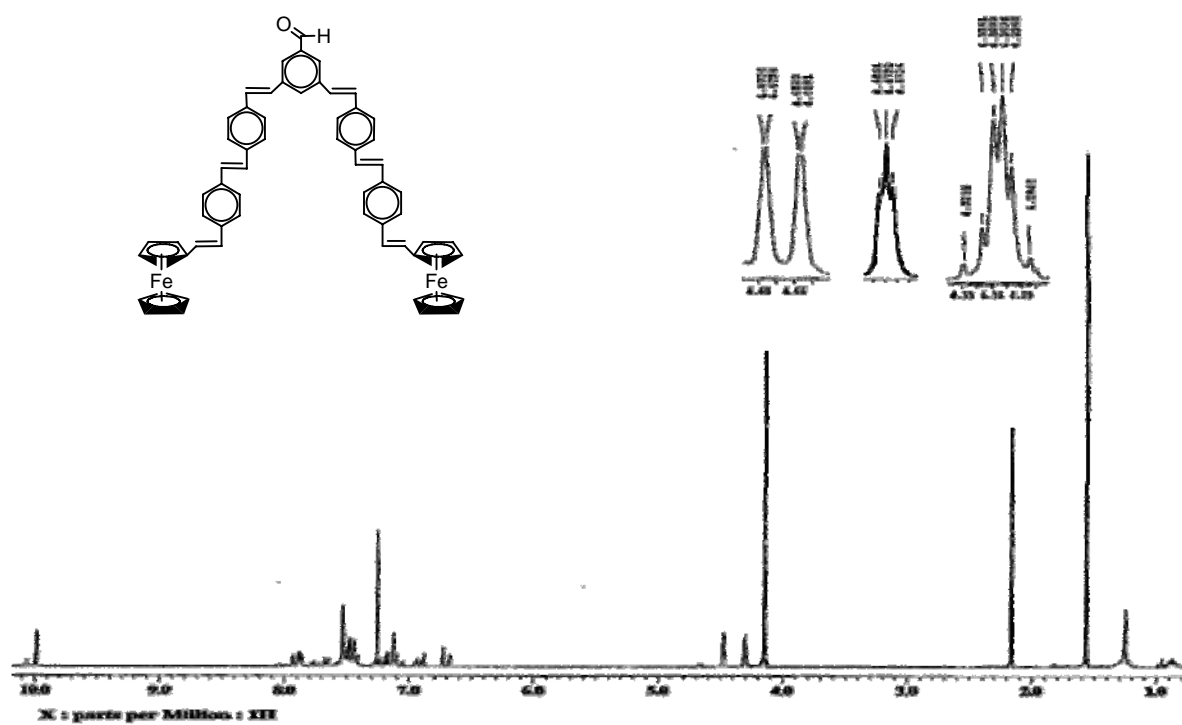


Anexo 34 – UV

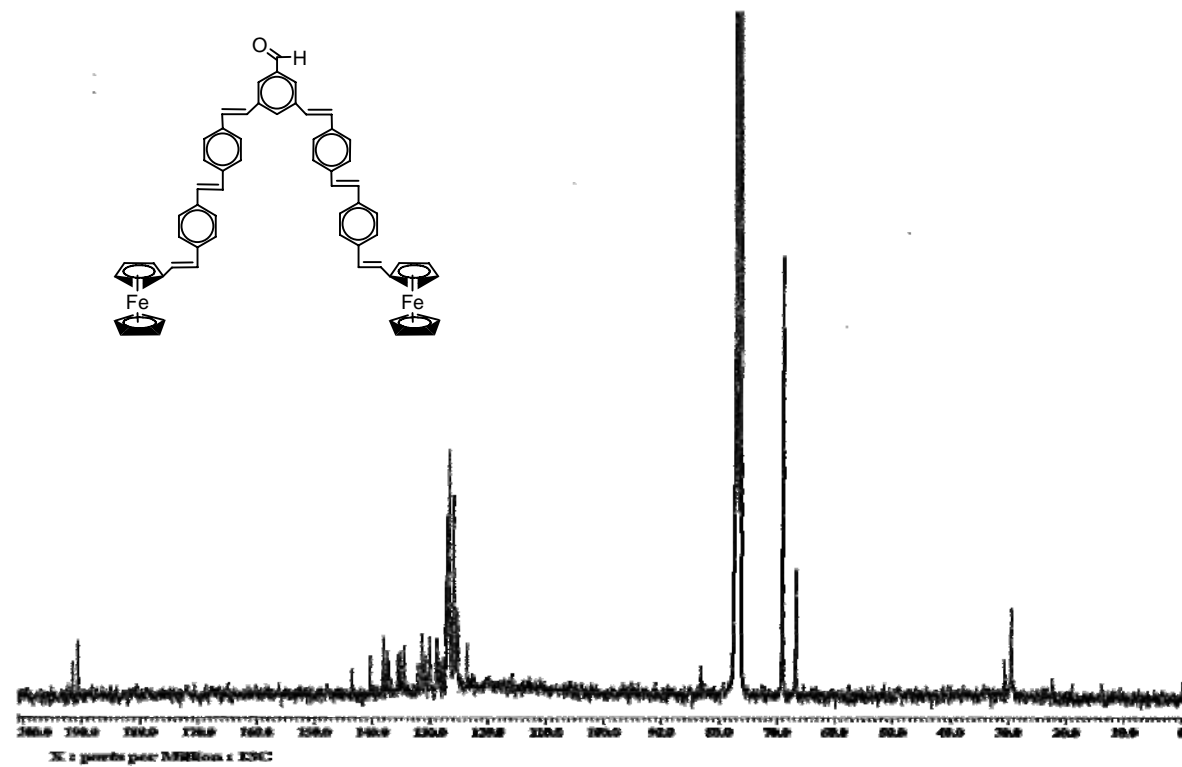


3,5-bis[4-(4-vinilferrocenil)-estirenil estireno]benzaldehído

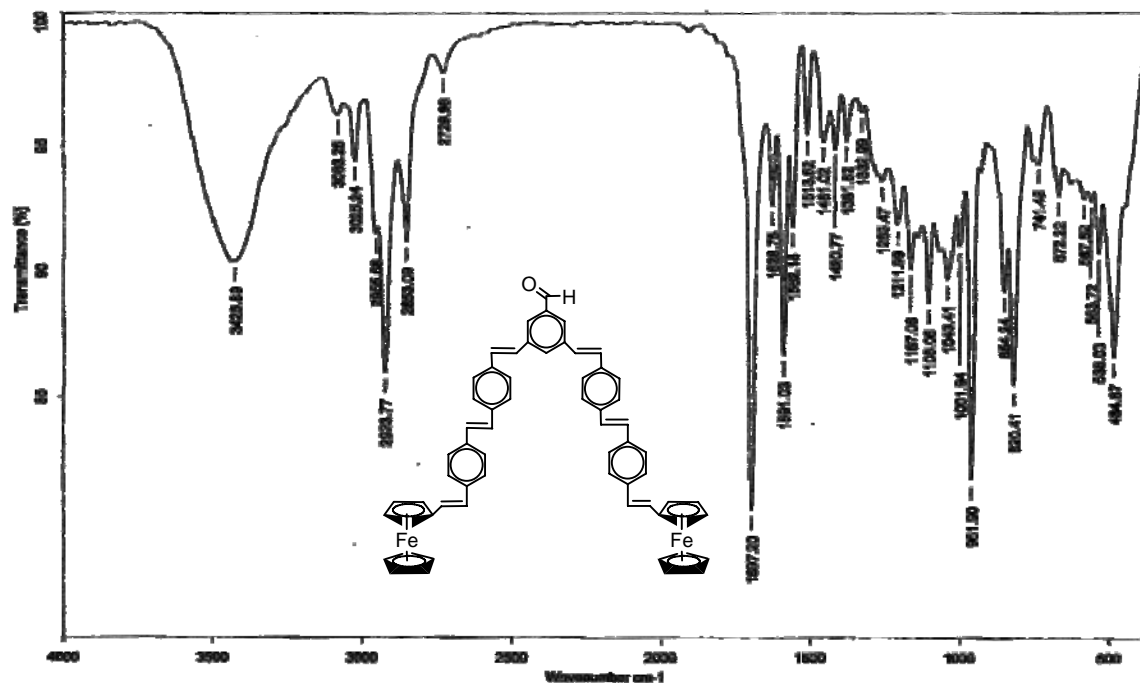
Anexo 35 – RMN ¹H



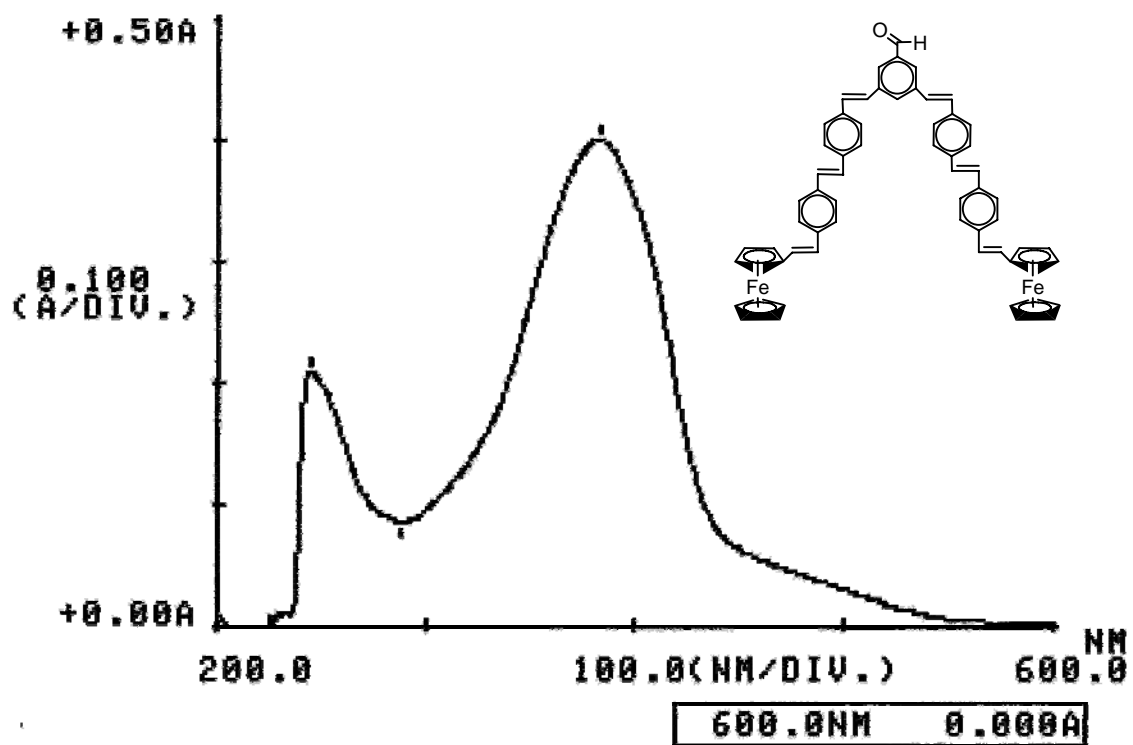
Anexo 36 – RMN ¹³C



Anexo 37 – IR

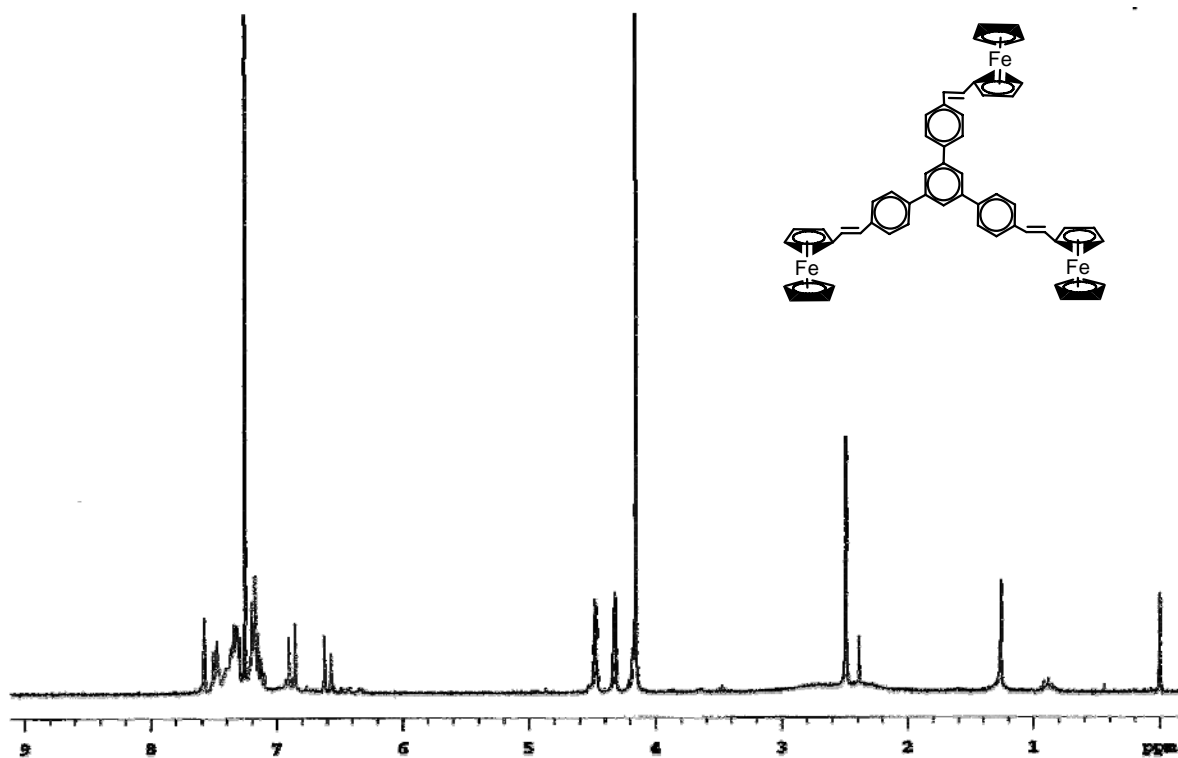


Anexo 38 – UV

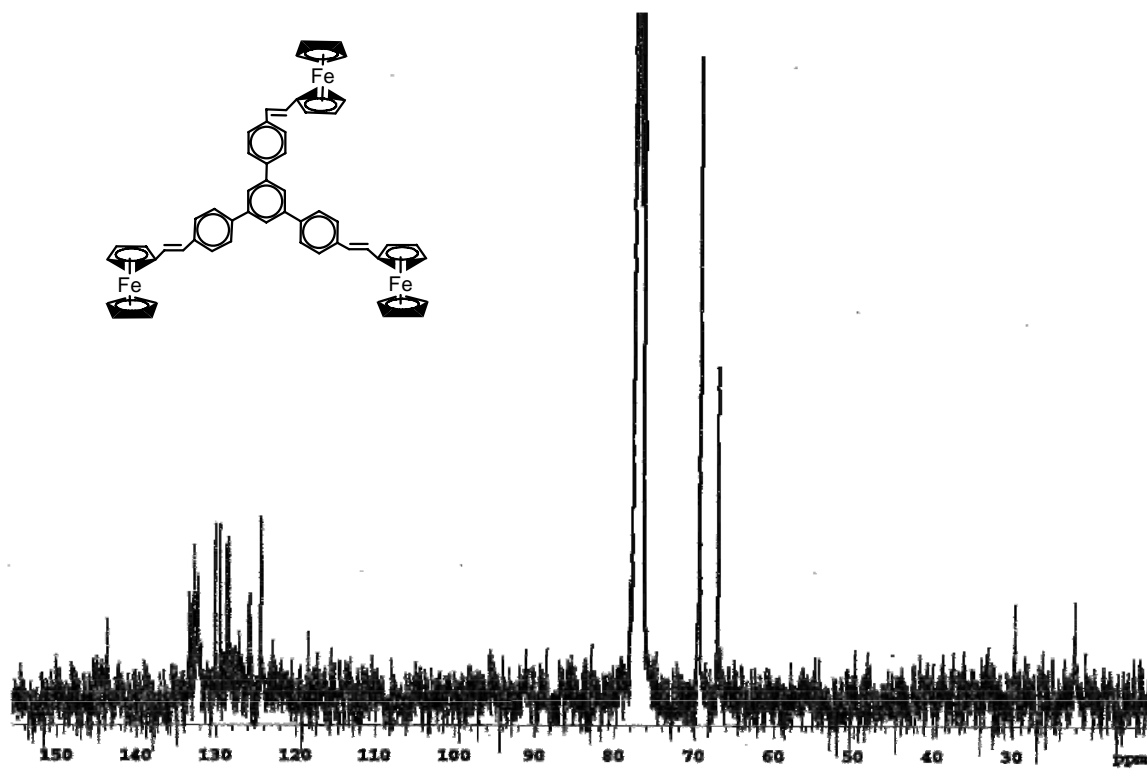


1,3,5-tri(*p*-vinylferrocenyl)benzene

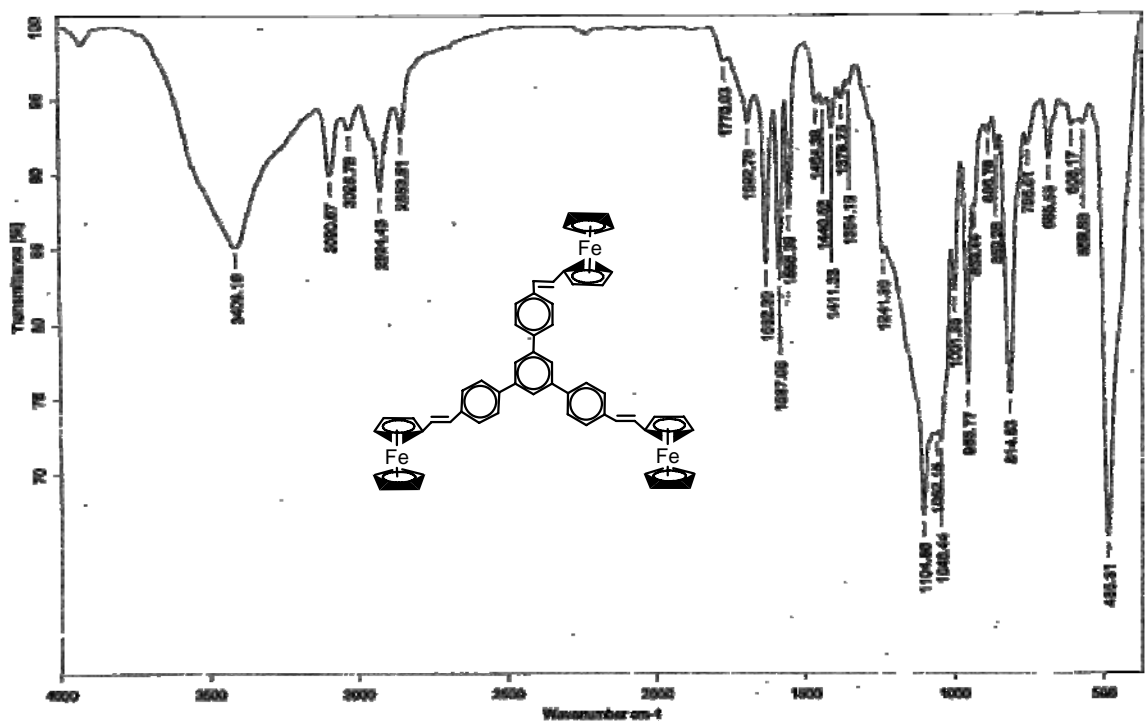
Anexo 39 – RMN ¹H



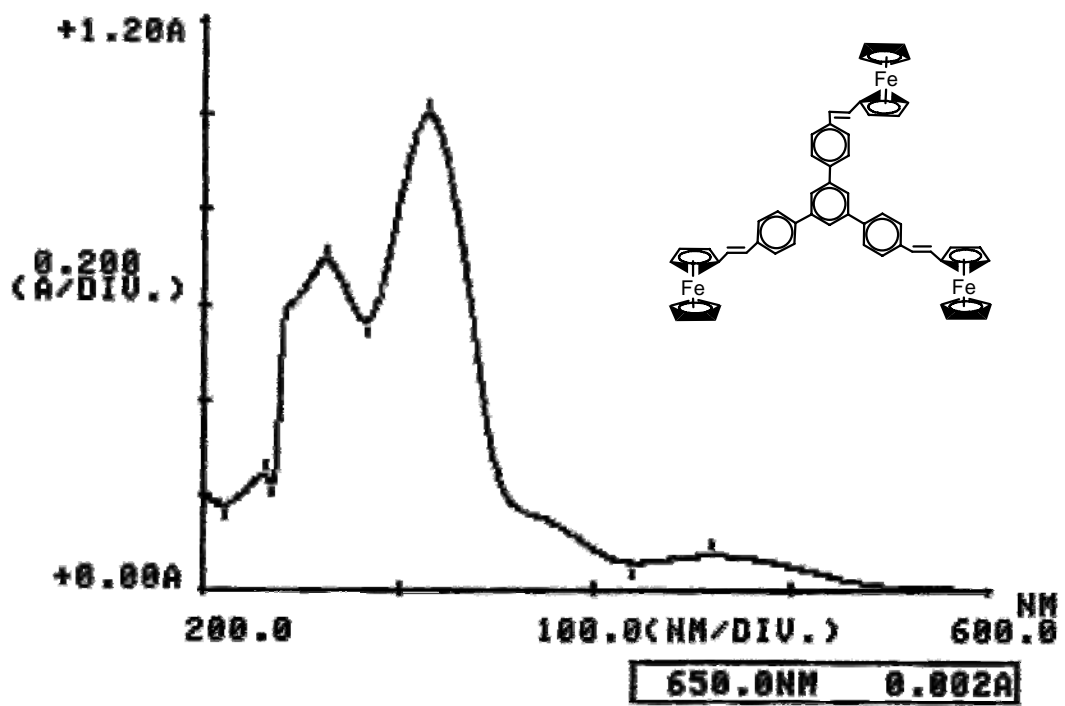
Anexo 40 – RMN ¹³C



Anexo 41 – IR

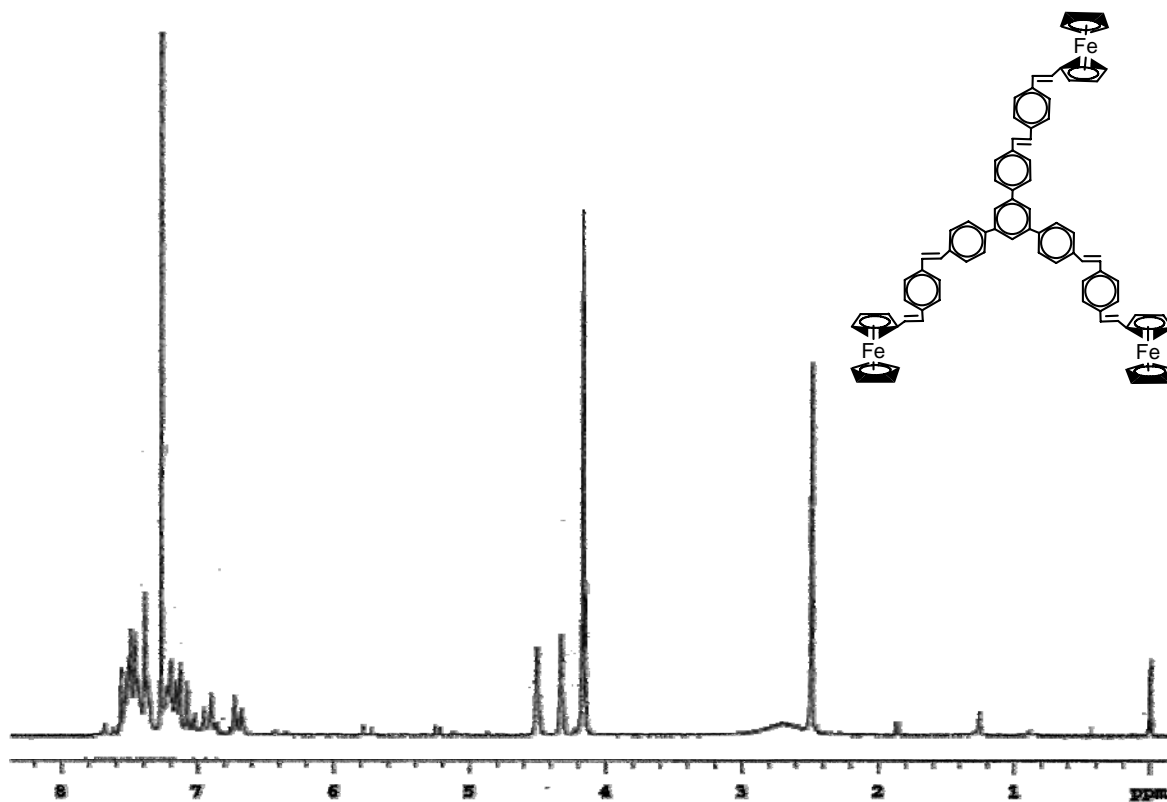


Anexo 42 – UV

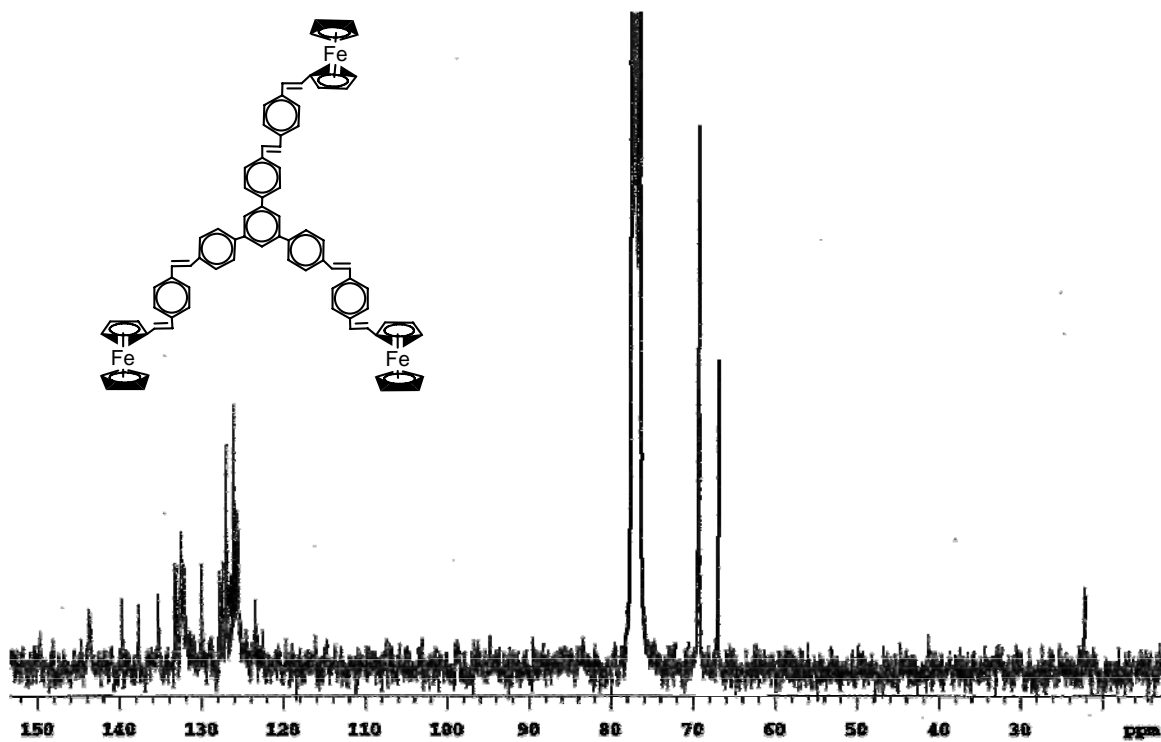


1,3,5-tri[*p*-vinilferrocenil] estirenil fenil] benceno

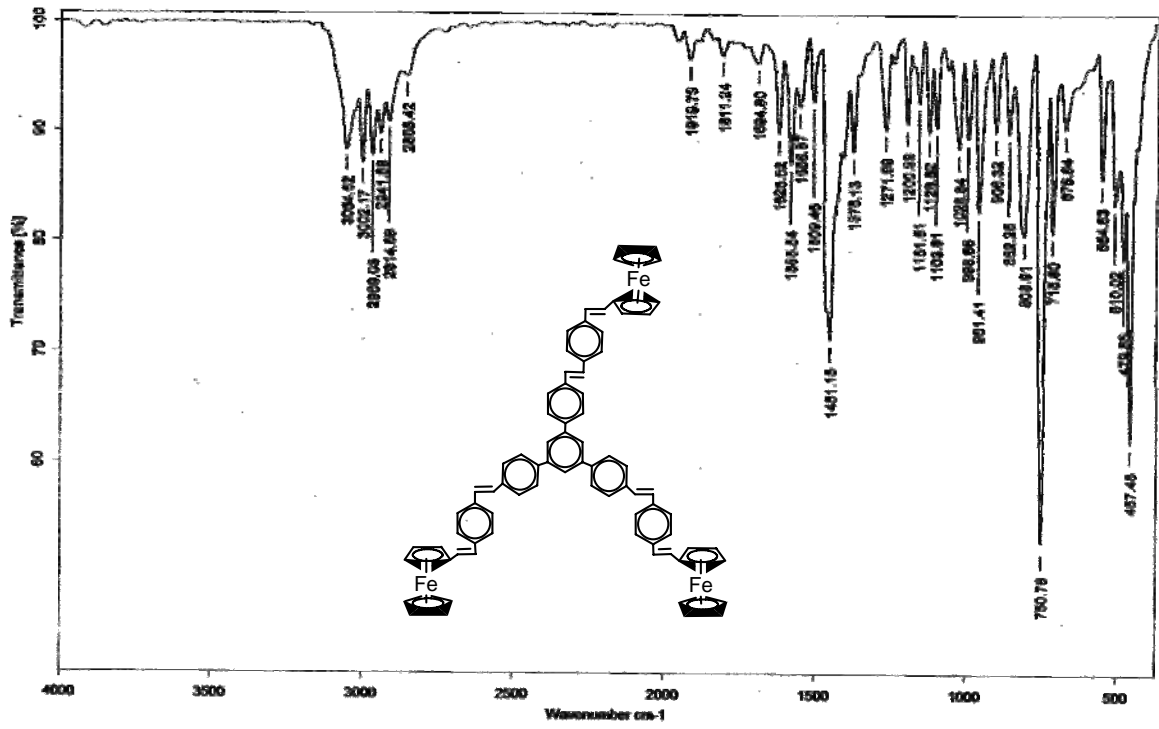
Anexo 43. – RMN ^1H



Anexo 44 – RMN ^{13}C



Anexo 45 – IR



Anexo 46 – UV

