



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**Síntesis de nuevos dendrones tipo “octopus” y su incorporación en películas de
Langmuir-Blodgett**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

RODRIGO JAVIER COCINA ALARCÓN



TUTOR: Dra. María del Pilar Carreón Castro. AÑO: 2007.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Macromoléculas y en el Laboratorio de Langmuir-Blodgett del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de la Doctora María del Pilar Carreón Castro y con el apoyo financiero de la beca de Maestría otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

Agradecimientos

- A la Doctora María del Pilar Carreón Castro por todo su apoyo, por su paciencia, por su confianza y por todo lo que me aportó.
- Al Doctor Manuel Gutiérrez Nava por el apoyo, por el apoyo técnico, por la paciencia y por los consejos que me aportó durante la realización de la síntesis y del trabajo escrito; y, en especial, por su valioso ejemplo.
- Al H. Jurado por sus atenciones y comentarios que ayudaron a enriquecer este trabajo de tesis.
- A la DGAPA proyecto IN102905.
- A los técnicos de RMN, Q. Alejandrina Acosta Huerta, Q. Irene Sara Audelo Méndez, de la Facultad de Química, UNAM, por la determinación de los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C .
- A Jazmín Ariadna Valdez y a Baldemar Jiménez por su apoyo en la realización de los experimentos de Langmuir, de Langmuir-Blodgett y de BAM
- Al Doctor Omar Morales Saavedra por la realización de los experimentos de ONL de SHG y por su curso de ONL.
- A todos los miembros del Laboratorio del Doctor Gustavo García de la Mora por su apoyo, experiencia y amistad; especialmente a la M. en C. Karina Herrera Guzmán.
- A Saúl Trujillo Arias por su apoyo técnico en el Laboratorio de Macromoléculas.
- A Martín Cruz Villafañe del Laboratorio de Computo del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, por su apoyo técnico.
- A la Maestra en Bibliotecología Magdalena Sierra y a la pasante en Bibliotecología María de la Luz Escamilla, por su apoyo en la búsqueda bibliográfica.
- A Berta Milla Elizarraráz, secretaria del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, por todas las atenciones.
- A toda mi familia, novia y amigos.

*Síntesis de nuevos dendrones tipo “octopus”
y su incorporación en películas de Langmuir-Blodgett*

| | |
|---|-----|
| <i>Índice</i> | 2 |
| Abreviaturas y Símbolos | 3 |
| Abstract | 5 |
| Resumen | 6 |
| 1. Introducción | 7 |
| 2. Antecedentes | 9 |
| 2.1 Dendrímeros y Dendrones | 9 |
| 2.1.1 Síntesis de Dendrones | 13 |
| 2.1.2 Métodos de Síntesis | 15 |
| 2.1.2a Síntesis Divergente | 15 |
| 2.1.2b Síntesis Convergente | 17 |
| 2.1.3 Dendrímeros Derivados de poli(bencil éter) | 19 |
| 2.1.4 Ejemplos de Síntesis de Dendrímeros | 20 |
| 2.1.5 Dendrones tipo Octopus | 25 |
| 2.2 Técnica de Langmuir-Blodgett | 26 |
| 2.2.1 Monocapas de Langmuir | 28 |
| 2.2.2 Películas de Langmuir-Blodgett | 35 |
| 3. Objetivos | 46 |
| 4. Metodología | 47 |
| 4.1 Estrategia de síntesis y caracterización de los dendrones tipo octopus | |
| 4.1.1 Descripción general de la síntesis | 49 |
| 4.1.2 Parte experimental: síntesis y caracterización | 51 |
| 5. Resultados y discusión | 61 |
| 5.1 Síntesis de los dendrones tipo Octopus | 61 |
| 5.2 Formación de las monocapas de Langmuir | 87 |
| 5.3 Incorporación de los dendrones tipo octopus en películas de Langmuir-Blodgett | 93 |
| 6. Conclusiones | 99 |
| 7. Perspectivas | 101 |
| Anexo I: Equipos utilizados y condiciones experimentales | I |
| Anexo II: Espectroscopia | V |

Abreviaturas y Símbolos

| | | | |
|--------------------------------|--|----|-------------------|
| 18C6 | Éter 18 corona 6 | | |
| Al | Alifático | | |
| A _L | Decremento en el área ocupada | | |
| A _S | Área cubierta del Sustrato | | |
| BAM | Microscopía de Ángulo de Brewster | | |
| Bz | Benzoilo | | |
| CL | Cristal Líquido | | |
| cm ⁻¹ | Unidades de número de onda | | |
| d | Doblete | | |
| Dinas/cm | Unidades de Presión Superficial | | |
| FT-IR | Infrarrojo acoplado a un sistema de Transformada de Fourier | | |
| G0, G1, G2 | Generación número 0, 1 y 2, respectivamente | | |
| HPLC | Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR) | | |
| IR | Infrarrojo | | |
| <i>J</i> | Constante de acoplamiento | | |
| K ₂ CO ₃ | Carbonato de Potasio | | |
| L | Langmuir | LB | Langmuir-Blodgett |
| m | Multiplete | | |
| MALDI-TOF | Espectrometría de masas de desorción/ionización mediante láser asistida por matriz | | |
| mN/m | Unidades de Presión Superficial | | |
| ONL | Óptica No-lineal | | |
| PAMAM | Dendrímeros de poli(amidoamina) | | |
| P _D | Presión de Depósito | | |
| PPI | Dendrímeros de poi(propileneimina) | | |
| ppm | Partes por millón | | |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear | | |
| RMN ¹ H | Resonancia Magnética Nuclear de Protón | | |
| RMN ¹³ C | Resonancia Magnética Nuclear de Carbono Trece | | |

| | |
|------------------|---|
| RT o τ | Razón de Transferencia |
| s | Singulete |
| SFG | Generación de Suma de Frecuencias |
| SHG | Generación del Segundo Armónico |
| SiO | Óxido de Silicio |
| t | Triplete |
| TBAF | Fluoruro de tetrabutilamonio |
| TBDMS | Terbutildimetil silano |
| TEM | Microscopia de Transmisión Electrónica |
| THF | Tetrahidrofurano |
| THG | Generación del Tercer Armónico |
| δ | Desplazamiento químico |
| γ | Tensión superficial con monocapa |
| γ_0 | Tensión superficial del líquido puro |
| λ_{\max} | Longitud máxima de absorción |
| \emptyset | Aromático |
| Π | Presión superficial |
| $\chi^{(2)}$ | Tensor macroscópico de polarizabilidad de segundo orden |
| ω | Frecuencia |

Abstract

Two families of octopus type dendrons derived from poly(benzyl ether) were synthesized by means of the convergent method proposed by Hawker and Fréchet, synthesizing altogether four of these dendrons, two of generation zero and two of first generation. The variation from a family to another was to increase the length of the aliphatic chain of six to eight carbons. Next, the behavior of these dendrons was studied over the Langmuir Trough. The four dendrons formed stable and reversible monolayers; also, it was observed that the impact of the length of the aliphatic chain on the occupied molecular area prevails as is increased the dendrimeric generation; this was observed with studies of surface pressure-area Isotherms, Hysteresis and Brewster Angle Microscopy. Finally, the incorporation of one of these dendrons was made in Langmuir-Blodgett films, having a reason of transference near one in all the cases. LB films of this dendrón showed to have a high molecular order and an anisotropic adjustment Z type, this was observed with UV-Visible spectroscopy and studies of non-linear optics (Second Harmonic Generation).

Resumen

Se sintetizaron dos familias de dendrones tipo octopus derivados de poli(bencil éter) por medio del método convergente propuesto por Hawker y Fréchet, sintetizando en total cuatro de estos dendrones, dos de generación cero y dos de primera generación –para esto se utilizaron dos métodos de activación, la bromación mostró ser el método más adecuado, sobre la cloración. La variación de una familia a otra fue incrementar el largo de la cadena alifática de seis a ocho carbonos. Posteriormente se estudio el comportamiento de estos cuatro dendrones sobre la cuba de Langmuir. Los cuatro dendrones formaron monocapas estables y reversibles; así mismo, se observó que el impacto del largo de la cadena alifática sobre el área molecular ocupada prevalece conforme se incrementa la generación dendrimérica; esto se observó con estudios de Isotermas de presión superficial-área, de Histéresis y de Microscopia de Ángulo de Brewster. Por último, se realizó la incorporación de uno de estos dendrones en películas de Langmuir-Blodgett, teniendo una razón de transferencia cercana a uno en todos los casos. Las películas LB de este dendrón mostraron poseer un alto orden molecular y un arreglo anisotrópico tipo Z, esto se observó con espectroscopia UV-Visible y con estudios de óptica no-lineal (Generación del Segundo Armónico).

1.- Introducción

En la actualidad la nanotecnología está concentrando gran atención del mundo ya que se le considera una nueva frontera científica, con implicaciones estratégicas en el desarrollo de la ciencia ya que impactará en muchas áreas, tales como la medicina, el medio ambiente, la electrónica, la óptica y en el desarrollo de nuevos materiales.¹

La nanotecnología puede entenderse como el diseño, creación y aplicación de materiales funcionales, dispositivos electrónicos, y sistemas moleculares; a través del control de la materia a una escala de longitud nanométrica; así como el estudio de nuevos fenómenos y propiedades (físicas, químicas, biológicas, etc.) a esta escala.²

De esta nueva corriente de investigación se esperan obtener materiales con una enorme precisión tanto en su composición, como en sus propiedades, a partir del ensamblaje átomo por átomo³, molécula a molécula, o monocapa a monocapa; lo cual implica, necesariamente, una manipulación mucho más precisa de las propiedades finales del material. Para esto existen principalmente dos aproximaciones, una en la que los materiales y los dispositivos son

¹ Manolakos, D.E.; *Nanotechnol. Perceptions*, **2005**, 1, pp. 31. Liu, H.; Webster, T.J., *Biomaterials*, **2007**, 28, pp. 354–369. Mamalis, A.G., *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 181, pp. 52–58.

² Uskokovic, V. Nanotechnologies: What we do not know. *Technol. Soc.*, **2006**, doi:10.1016/j.techsoc.2006.10.005.

³ Drexler, K.E. *Engines of creation: the coming era of nanotechnology*. New York: Anchor; 1986.

construidos desde pequeños componentes (moléculas) ensamblados, y otro en el que los materiales y los dispositivos son construidos con unidades más grandes controladas por algún proceso externo⁴.

Actualmente se desarrollan un gran número de estructuras entre las que destacan los dendrímeros y los dendrones⁵, los cuales poseen una gran cantidad de aplicaciones potenciales, como resultado de su estructura molecular hiper-ramificada tridimensional y completamente monodispersa; los cuales pueden ser construidos mediante métodos iterativos de síntesis.

Por otra parte, la técnica de Langmuir-Blodgett⁶ consiste en la formación de monocapas delgadas formadas a partir de moléculas anfifílicas, en la interfase agua/aire, seguida de la transferencia de estas monocapas a un sustrato sólido para formar las películas de Langmuir-Blodgett (películas LB). Presentándose como un método viable para la preparación de películas ultradelgadas con una morfología perfectamente controlada.

⁴ Mamalis, A.G., *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 181, pp. 52–58. Uskokovic, V. Nanotechnologies: What we do not know. *Technol. Soc.*, **2006**, doi:10.1016/j.techsoc.2006.10.005.

⁵ Grayson, S.M. and Fréchet, J.M.J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3819-3867.

⁶ Schwartz, D.K., *Surface Science Reports*, **1997**, 27, pp. 241-334. Zasadzinski, J.A.; Viswanathan, R.; Madsen, L.; Garnaes, J.; Schwartz, D.K., *Science*, **1994**, 263, p. 1726.

2. Antecedentes

2.1 Dendrímeros y dendrones

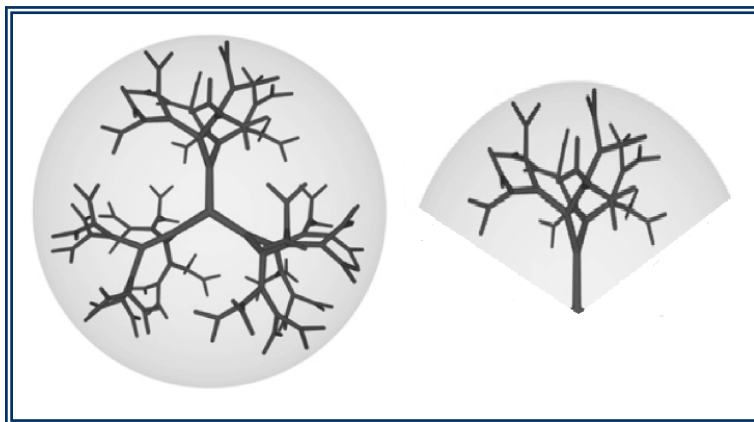


Figura 1: Principales arquitecturas dendriméricas: Dendrímero (a la derecha) y Dendrón (a la izquierda).

Los dendrímeros y los dendrones (Figura 1) –con sus estructuras tridimensionales– son los dos tipos de moléculas hiper-ramificadas más importantes que existen en la actualidad, ya que poseen una arquitectura molecular bien definida que los hace atractivos para una gran cantidad de aplicaciones. Por lo anterior, representan unas piezas clave en el desarrollo ulterior de la química macromolecular⁷, en especial porque en los últimos años se ha descubierto que las propiedades de estas macromoléculas altamente ramificadas pueden diferir considerablemente de las de los polímeros convencionales⁸.

⁷ Grayson, S.M. and Fréchet, J.M.J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3819-3867.

⁸ Caminade, A.M; Laurent, R.; Majoral, J.P. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2005**, 57, pp. 2130– 2146. Wooley, K. L.; Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J. *Polymer* **1994**, 35, 4489-

En la actualidad se conocen básicamente cuatro clases de arquitecturas macromoleculares: lineal, entrecruzada, ramificada y dendrímica (Figura 2).

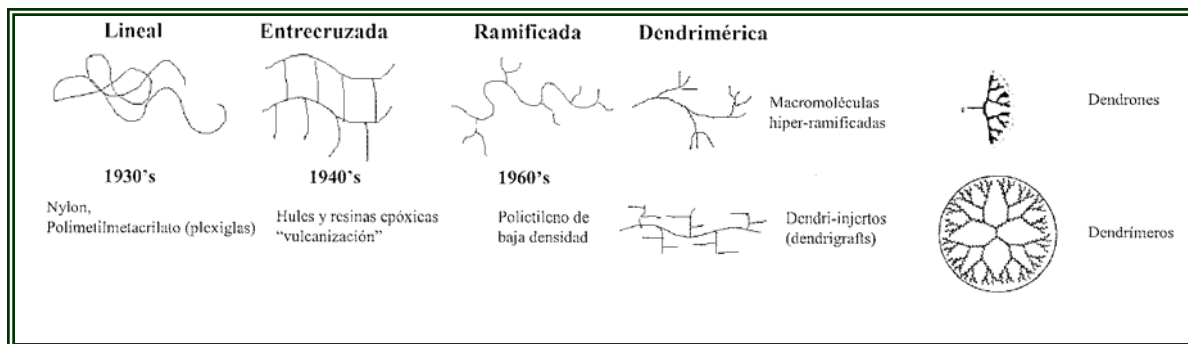


Figura 2: Principales arquitecturas macromoleculares.

La arquitectura dendrímica es una de las topologías más encontradas en la naturaleza (Figura 3), se pueden mencionar innumerables ejemplos de este tipo de patrón estructural, por ejemplo: patrones luminosos, las raíces de los árboles y plantas, los sistemas vascular y neuronal del cuerpo humano, etc.

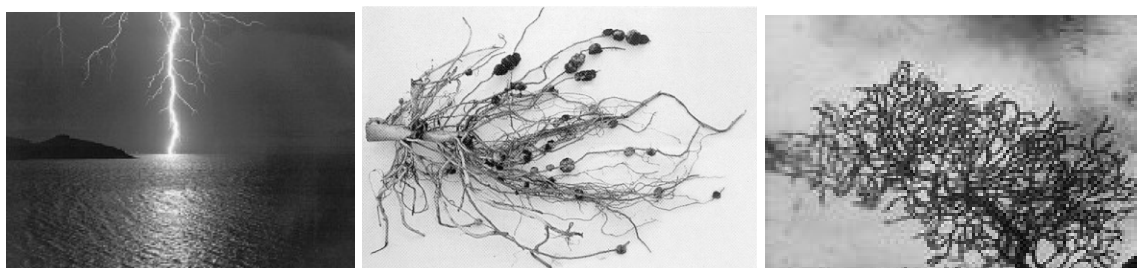


Figura 3: Dendrones en la naturaleza (Rayo, Raíz, Neuronas).

4495. Hawker, C. J.; Malmström, E.; Frank, C. W.; Kampf, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9903-9904. Hawker, C. J.; Farrington, P. J.; Mackay, M. E.; Wooley, K. L.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4409-4410. Tomalia, D. A.; Naylor, A. M.; Goddard, W. A., III *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138-175.

La topología dendrímica se ha reconocido como una cuarta gran clase de arquitectura macromolecular, debido a que estos compuestos exhiben nuevas propiedades dentro de este rubro, ya que las conformaciones posibles de estos compuestos son mucho más compactas. Su arquitectura altamente ramificada da lugar a una serie de propiedades interesantes que contrastan con las de sus homólogos poliméricos lineales⁹; como son: mayor solubilidad, viscosidades intrínsecas muy bajas y, una de sus mayores ventajas, es que pueden ser obtenidas moléculas monodispersas con altos pesos moleculares¹⁰. Dentro de la arquitectura dendrímica (Figura 4) se pueden encontrar macromoléculas hiper-ramificadas, dendrigrafts (dendri-injertos), dendrones (arquitectura arbórea) y dendrímeros (arquitectura globular).

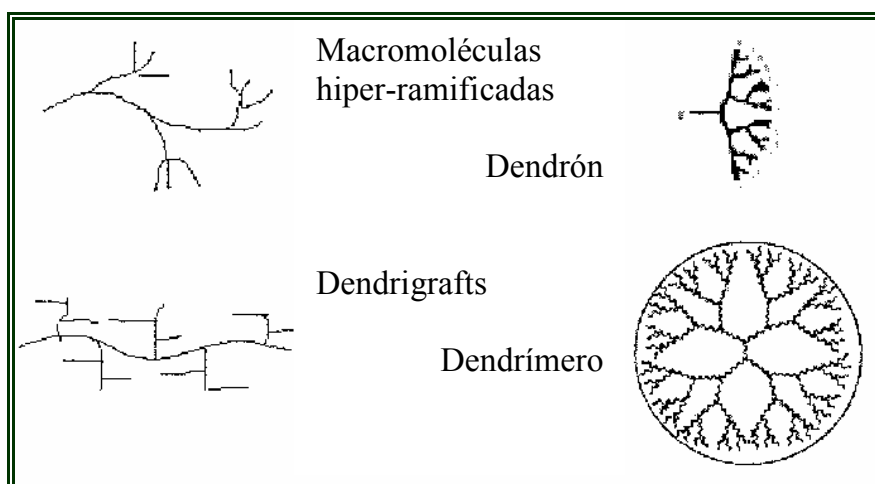


Figura 4: Arquitecturas dendrímicas.

⁹ Grayson, S. M.; Frechet, J. M. J, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3819-3867. Gehringer, L; Guillon, D; and Donnio, B., *Macromolecules* **2003**, 36, 5593-5601. Vo̊gtle, F. In *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Synthesis and Perspectives*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.

¹⁰ Sivanandan, K.; Sandanaraj, B.S.; Thayumanavan, S. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 2937-2944.

Los dendrímeros, a diferencia de los polímeros lineales, son compuestos hiper-ramificados, fractales, de tamaño tridimensional de forma y topología definida; es decir, poseen una nanoestructura precisa dado que se forman mediante un método iterativo de síntesis que permite el control exacto sobre el número de ramificaciones, de tal manera que el número de pasos sintéticos condiciona su tamaño exacto. A pesar de ser un desafío sintético debido al gran número de etapas de síntesis, un aspecto importante en la construcción, es el potencial para diseñar su arquitectura y orientar sus propiedades con dominios funcionales discretos, que le confieran características físicas y químicas únicas que los hace atractivos nanomateriales con una gran cantidad de aplicaciones potenciales finales; siendo, estas propiedades, dominadas por los grupos funcionales en la superficie molecular¹¹.

Los dendrímeros pueden ser usados en campos muy variados. Por ejemplo, se han desarrollado nuevos colorantes para la impresión que, mediante estos polímeros hiper-ramificados, se adhieren tan bien como los colorantes tradicionales sobre transparencias de plástico de diferente estructura química gracias a su superficie cubierta de una gran cantidad de grupos funcionales. De gran interés son también las posibilidades que ofrecen los dendrímeros en el campo de la medicina, por ejemplo como vehículo de transporte para dirigir un

¹¹ Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6959-6960. Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 74. Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F. *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*; VCH: Weinheim, 1996.

fármaco de manera directa y exacta al sitio del cuerpo donde debe actuar (drug targeting). Otra posible aplicación de los dendrímeros es su uso como catalizador. Allí se aprovecha la gran cantidad de grupos reactivos que puede contener cada molécula del dendrímero, lo cual se refleja en una elevada actividad superficial.

2.1.1 Síntesis de dendrones

La primera síntesis de dendrímeros de la cual se tiene reporte fue realizada por Vögtle a finales de los setentas (1978)¹² mediante un método iterativo (Figura 5), en el que se construyeron derivados de aminas de bajo peso molecular con una síntesis en cascada en dos pasos (adición tipo Michael seguida de una reducción).

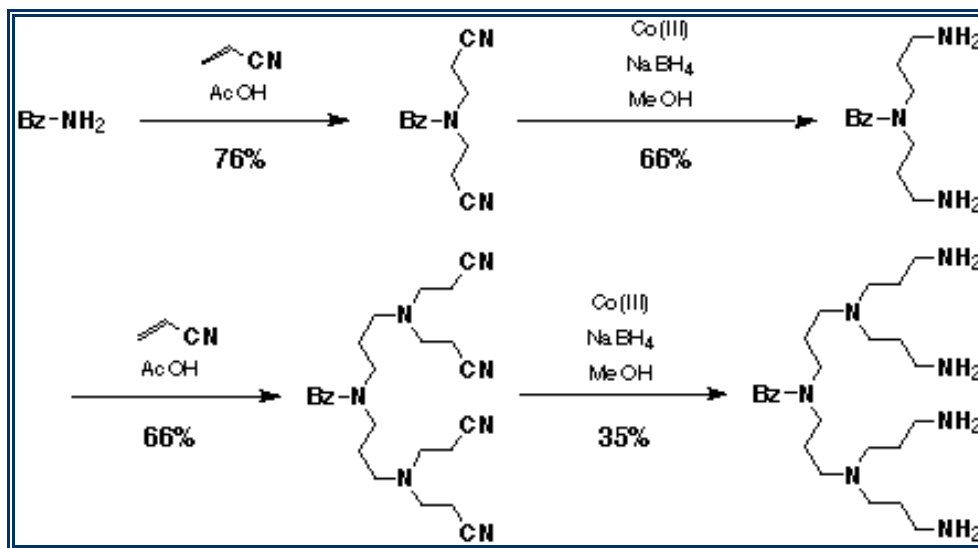


Figura 5: Síntesis de Vögtle.

¹² Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F., *Synthesis*, **1978**, 155-158.

Posteriormente, a mediados de los ochenta –y más aún durante la década pasada¹³ –, con la optimización de la síntesis del poly(amidoamina) PAMAM¹⁴ (uno de los dendrímeros comerciales más importantes), cuando se produjo un creciente interés en la química dendrímeros hiper-ramificados ante las propiedades tan particulares y disímiles que demostraron tener con respecto a los polímeros¹⁵.

La síntesis de dendrímeros y dendrones está basada en el concepto de un crecimiento repetitivo y secuencial mediante la sucesión de reacciones que permita la multiplicación del número de unidades repetitivas y funciones terminales que conlleva a un crecimiento en la generación dendrímica, conforme se incrementan los puntos de ramificación¹⁶.

La generación dendrímica (Figura 6) está determinada por el número de puntos de ramificación que tiene el dendrón en su estructura. El primer punto de ramificación se define como la generación cero.

¹³ Astruc, D.; and Chardac, F. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2991-3023.

¹⁴ Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J. R.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym. J., Tokyo*, **1985**, 17, 117. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J. R.; Hall, V.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Macromolecules*, **1986**, 19, 2466. Maiti, P. K.; Cüagin, T.; Wang, G.; Goddad, W. A., III. *Macromolecules*, **2004**, 37, 6236.

¹⁵ Maus, M.; Mitra, S.; Lor, M.; Hofkens, J.; Weil, T.; Herrmann, A.; Mullen, K. and De Schryver, F.C., *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 3961-3966

¹⁶ Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F. *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*; VCH: Weinheim, Germany, 1996. Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. *J. Comprehensive Polymer Science, 2nd Supplement*; Pergamon: Oxford, England, 1996; pp 140-206.

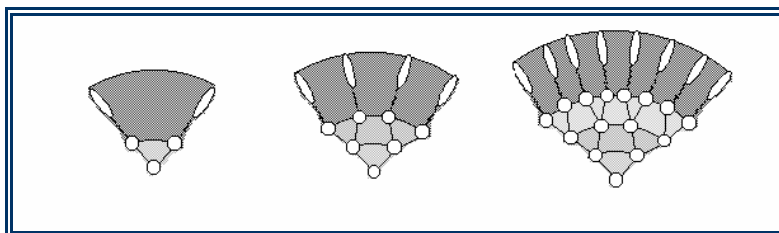


Figura 6: Incremento de la generación en un dendrón G0, G1, G2 (de izquierda a derecha).

Existen dos metodologías básicas para la obtención de los dendrones: la divergente, que parte de un grupo iniciador, y la convergente, en esta metodología se inicia la síntesis con los compuestos periféricos.

2.1.2 Métodos de Síntesis

2.1.2a Síntesis Divergente

La estrategia divergente (Figura 7) es la alternativa más general y requiere especies bifuncionales, se basa en los trabajos iniciales de Tomalia¹⁷ y Newkome¹⁸, así como en el modelo de trabajo de Vögtle. En esta síntesis el dendrímero crece desde un núcleo polifuncional hacia la periferia. Haciendo que el número de grupos terminales crezca de manera exponencial conforme se incrementa el número de generaciones.

¹⁷ Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym. J.* **1985**, 17, 117-132. Tomalia, D. A.; Dewald, J.; Hall, M.; Smith, P. *Polym. Sci. Jpn. (Kioto)* **1984**, 65.

¹⁸ Newkome, G. R.; Yao, Z.; Baker, G. R.; Gupta, V. K., *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003-2004.

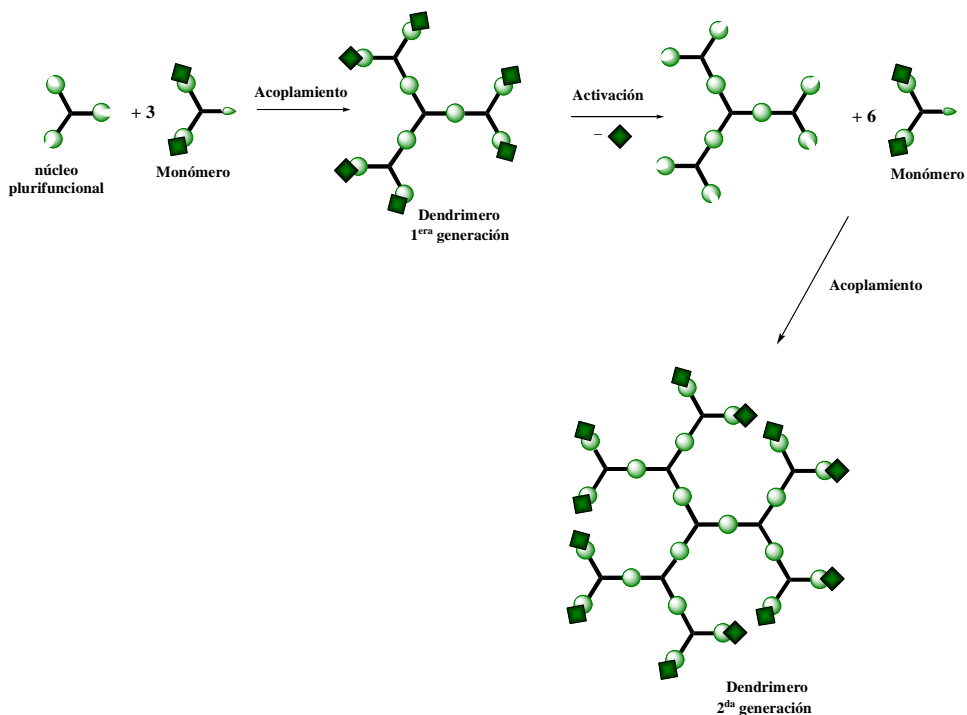


Figura 7: Aproximación divergente.

La construcción del dendrimerio es iniciada mediante una reacción de acoplamiento entre un monómero de base y un núcleo plurifuncional, lo que permite obtener un dendrimerio de primera generación, sobre el cual todos los grupos funcionales o centros reactivos colocados en la periferia se encuentran selectivamente protegidos. Por lo que para poder preparar la segunda generación del dendrimerio es necesario activar todos y cada uno de estos grupos mediante una reacción de activación, obteniéndose así un dendrimerio de primera generación activado. En una etapa posterior, este dendrimerio activado puede reaccionar con más moléculas del monómero de base obteniéndose un dendrimerio de segunda generación no activado. Si esta secuencia iterativa de reacciones de acoplamiento

y activación, es repetida sucesivamente, puede llegarse a sintetizar dendrímeros de generaciones más grandes.

2.1.2b *Síntesis Convergente*

En 1989-1990 Hawker y Fréchet¹⁹ introdujeron otra estrategia de síntesis, la síntesis convergente (Figura 8) –con la síntesis de los derivados de poli(aril éter). Esta estrategia es la alternativa inversa a la estrategia divergente. En este método, la síntesis de las ramificaciones se inicia a partir de un monómero de base que contiene un punto focal o centro reactivo no activado, el cual mediante una reacción de acoplamiento con un grupo terminal permite obtener un dendrón de 1^a generación no activado. La activación (desprotección selectiva) del punto focal de este dendrón de 1^a generación, permite obtener el dendrón activado. Si este dendrón activado reacciona con otra molécula de monómero, se obtiene un nuevo dendrón de 2^a generación no activado, el cual puede ser nuevamente activado y reaccionar con más moléculas de monómero para formar un dendrón de 3^a generación. Si este proceso iterativo de reacciones de acoplamiento y activación es repetido sucesivamente, se puede llegar a preparar dendrones de generaciones más grandes. Finalmente, estos dendrones pueden ser unidos a una unidad central “plurifuncional” obteniéndose así dendrímeros de estructura globular.

¹⁹ Hawker, C.J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647. Hawker, C.J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc. Commun.* **1990**, 1010-1013.

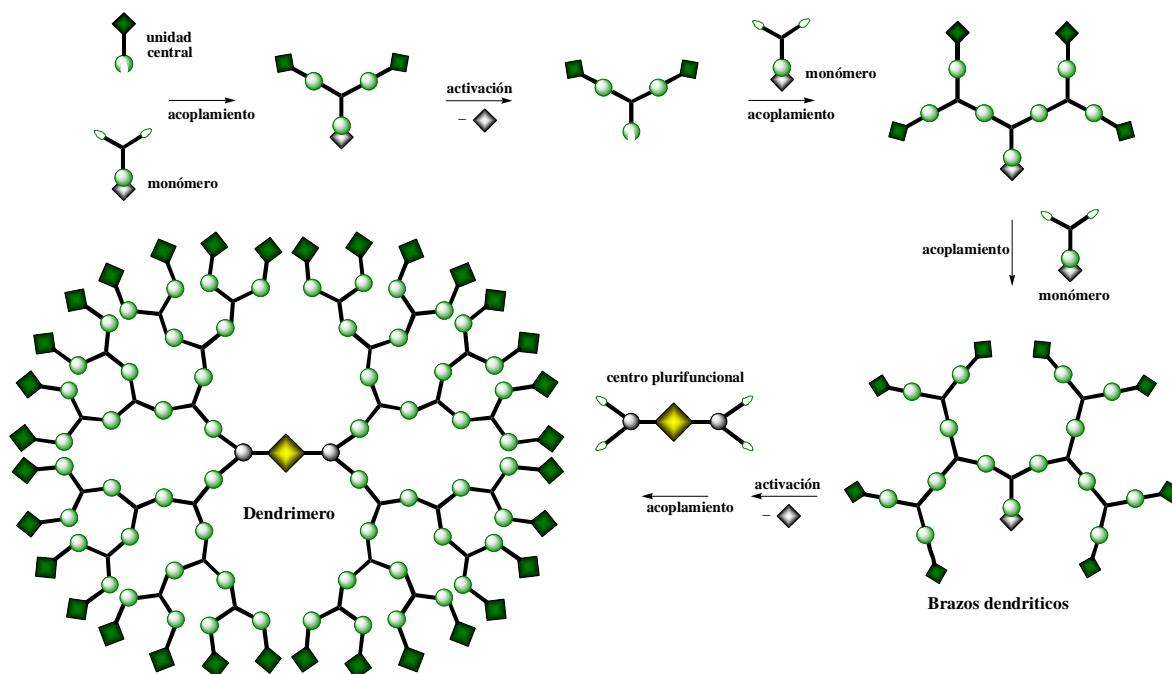


Figura 8: Aproximación convergente.

Las ventajas de este método son que disminuye exponencialmente el requerimiento de materia prima de un paso a otro, se logran obtener generaciones más altas en un menor número de pasos; aun cuando requiere un mayor trabajo de diseño el método divergente posee la versatilidad necesaria para introducir diferentes grupos funcionales de un paso a otro, además prevalece la monodispersidad de una generación a otra conforme aumenta la generación dendrímica; pero la mayor ventaja es que implica un número reducido de reacciones por molécula durante los acoplamientos.

2.1.3 Dendrímeros derivados de poli(bencil éter)

Los derivados del de poli(bencil éter) son los compuestos dendriméricos rígidos más estudiados en la actualidad, por su facilidad de síntesis. La síntesis convergente de estos derivados (Figura 9), fue desarrollada por Hawker y Fréchet en 1989-1990, la ruta de síntesis hace uso del 3,5-dihidroxibencil alcohol como monómero y fue diseñada para incorporar la eficiencia del acoplamiento de Williamson²⁰ que se da entre un fenolato nucleofílico y un bromuro bencílico activado²¹.

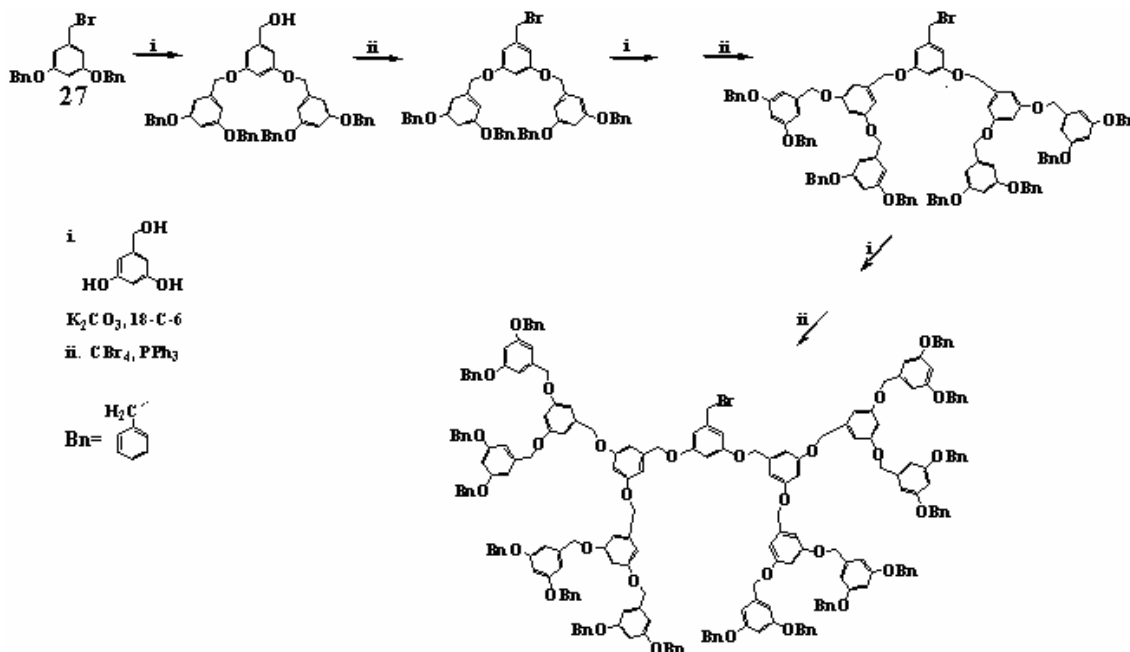


Figura 9: Síntesis de Hawker y Fréchet.

²⁰ Jayaraman, M.; Fréchet, J.M.J, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 12996-12997. Grayson, S.M.; Jayaraman, M.; Fréchet, J.M.J., *Chem. Commun.*, **1999**, 1329-1330.

²¹ Grayson, S.M.; Fréchet, J.M.J., *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3819-3867.

En esta síntesis los dos grupos fenólicos son acoplados a un bromuro bencílico, en presencia de un exceso de carbonato de potasio, con éter 18 corona 6 como catalizador, en acetona a reflujo, para obtener los dos enlaces tipo éter, de la segunda generación del bencil alcohol. Posteriormente la función bencílica se activa para el siguiente acoplamiento con una reacción con tetrabromuro de carbono y trifenil fosfina para obtener el dendrón bromado. El acoplamiento se repite utilizando 2 equivalentes de este dendrón bromosustituido y un equivalente del monómero, para obtener la tercera generación del alcohol bencílico. Repeticiones sucesivas del acoplamiento de Williamson y de la bromación llevan a la obtención de las siguientes generaciones.

2.1.4 Ejemplos de síntesis de dendrímeros

En los últimos años se han reportado un gran número de trabajos sobre la síntesis de dendrímeros basados en el uso de estos dos métodos, por ejemplo los trabajos realizados por W. Zhang y E. Simanek, quienes empleando el método divergente reportaron la síntesis de un dendrímero de 3^a generación con un peso molecular mayor a 5000 g/mol (Figura 10).²² La síntesis de este dendrímero fue realizada a partir de adiciones secuenciales de un monómero de base sobre una unidad central (de tipo etilendiamina). Zhang y Simanek, observaron que conforme pasaban de una generación a otra del dendrímero, la purificación de este

²² Zhang, W.; Simanek, E. E. *Org. Lett.*, **2000**, 2, 843-845.

se dificultaba debido al incremento del número de estructuras defectuosas (no deseadas) como resultado de un acoplamiento incompleto de los grupos funcionales ubicados en la periferia.

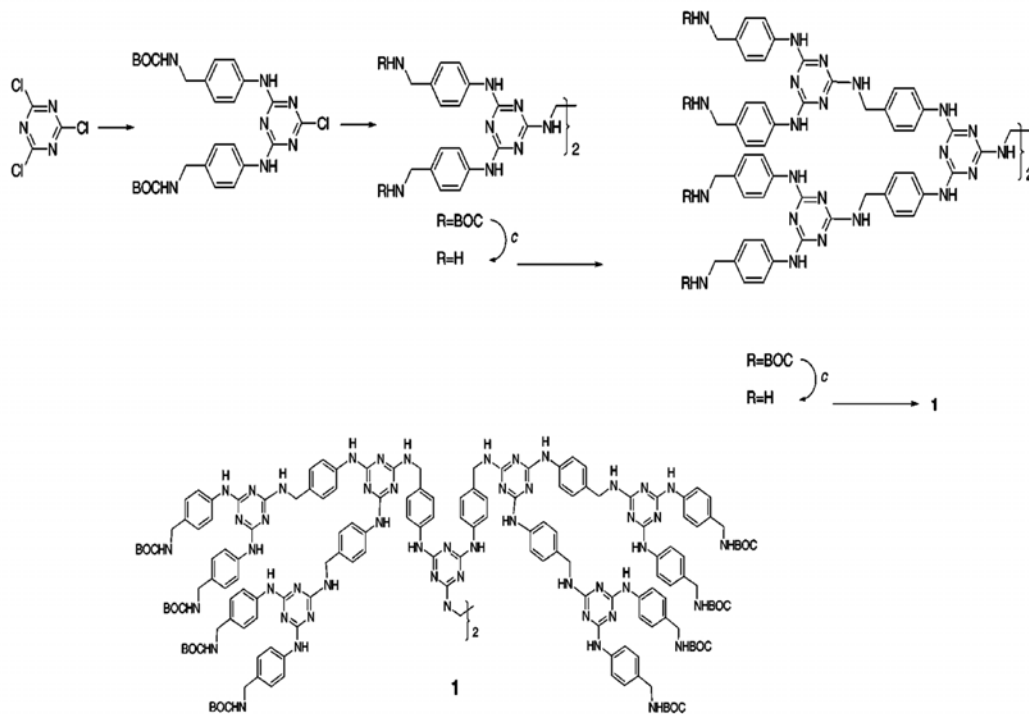


Figura 10: Síntesis de dendrímeros por método divergente.

Por otra parte, Moore y colaboradores utilizaron el método convergente para la síntesis de dendrones a partir de poli-arilalquinos y fenilacetileno (Figura 11).²³ Los dendrones de tipo poli-fenilacetileno resultaron ser insolubles en disolventes orgánicos tales como: CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF, etc. Por lo que fue necesario

²³ Vögtle, F.; Gestermann, S.; Hesse, R.; Schwierz, H.; Windisch, B. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 987-1041.

incorporar grupos terminales (en la periferia) de tipo 4-ter-butilfenilo y 3,5-di-ter-butilfenilo, para incrementar su solubilidad.

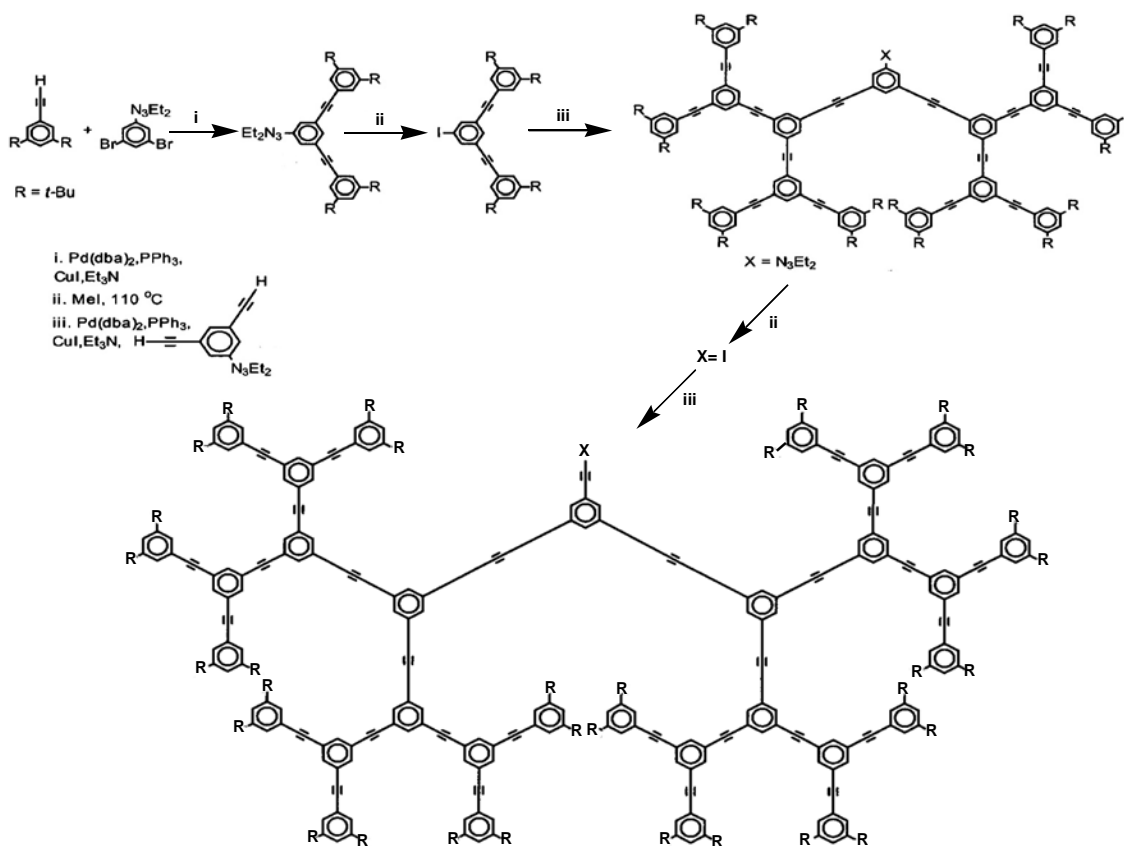


Figura 11: Síntesis de dendrímeros de tipo poli(aril alquino).

Por medio del método convergente, el grupo de Meier²⁴ desarrolló la síntesis de dendrímeros conjugados de poli(aril-alquenos) mediante un acoplamiento de tipo Horner-Wadsworth-Emmons, entre un benzaldehído y un monómero (de tipo bis-fosfonato) (Figura 12).

²⁴ Meier, H.; Lehmann, M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 643-645. Lehmann, M.; Schartel, M.; Hennecke, M.; Meier, H.; *Tetrahedron*, **1999**, 55, 13377-13394. Meier, H.; Lehmann, M.; Kolb, U.; *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 2462-2469.

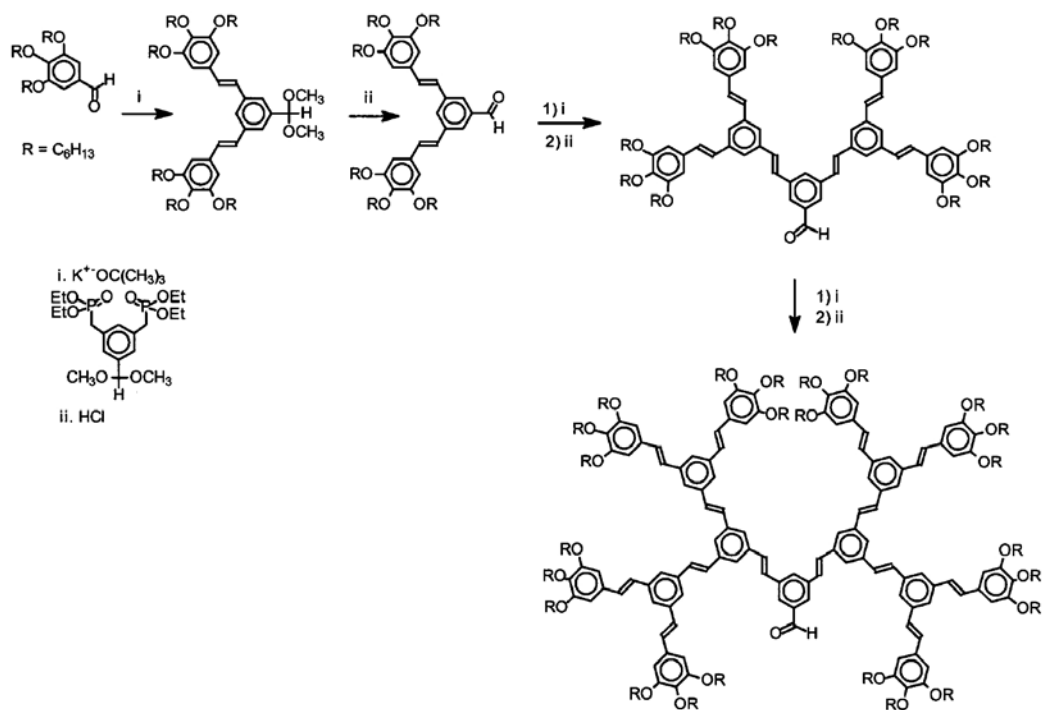


Figura 12: Síntesis de dendrímeros conjugados de poli(aril alquenos).

Una de las primeras síntesis de copolímeros dendriméricos fue reportada por Hawker y Fréchet²⁵, ésta fue realizada mediante el acoplamiento convergente de un dendrón de tipo poli(bencil éter) presintetizado con un monómero de tipo poli(bencil éster), seguida de un acoplamiento con un núcleo trifenólico (Figura 13).

²⁵ Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8405-8413.

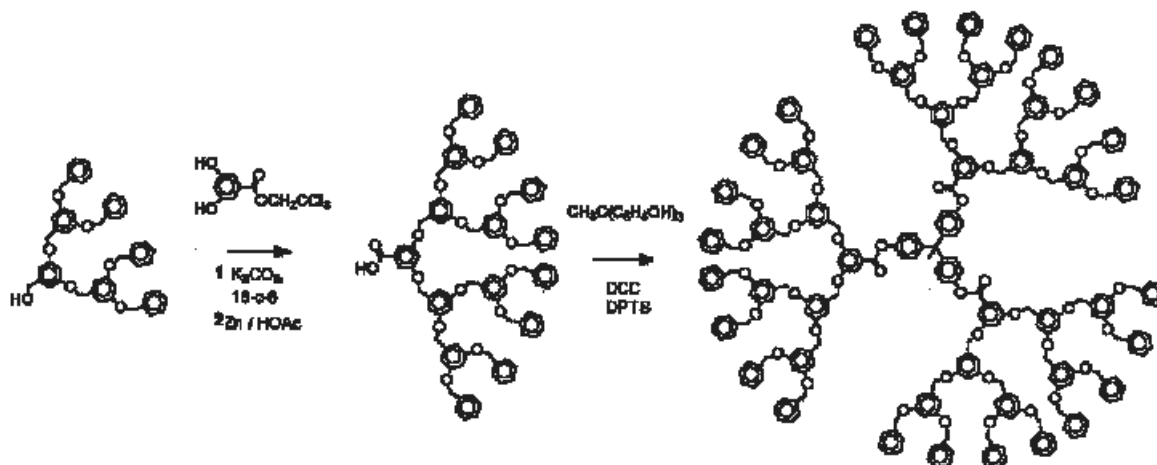


Figura 13: Síntesis de un copolímero dendrimérico.

Meijer y colaboradores²⁶, llevaron a cabo la síntesis de dendrímeros mediante la funcionalización de poli(propilenoimina) con sistemas (π -conjugados) derivados de oligo *p*-fenilenvinileno (Figura 14). Los cuales debido a su carácter anfifílico fueron utilizados para la preparación de películas de tipo Langmuir-Blodgett.

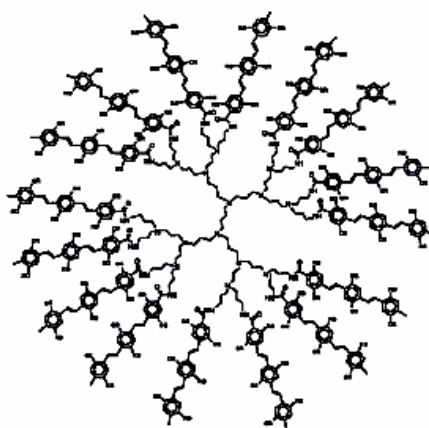


Figura 14: Dendrímero de poli(propilenoimina) conteniendo grupos de tipo oligo(*p*-fenilenvinileno) en la periferia.

²⁶ Schenning, P.H.J.A.; Peeters, E.; Meijer, E.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 4489-4495.

2.1.5 *Dendrones tipo octopus*

Poco se ha hecho en el área de síntesis orgánica de este tipo de moléculas, y la mayoría se ha enfocado al estudio de los fenómenos de auto-ensamblaje de este tipo de compuestos, que en general han tenido la característica de ser cristales líquidos (CL). Los dendrímeros tipo octopus pueden incluir espaciadores internos o sólo espaciadores que conectan el grupo aromático exterior con el interior también rígido. Los dendrímeros tipo octopus (Figura 10) son compuestos constituidos, en general, por segmentos mesogénicos (rígidos) y espaciadores alifáticos, que los hace especialmente distintos de los dendrímeros derivados de poli(bencil éter), al poseer grupos rígidos en la periferia y no cadenas alifáticas que faciliten su disolución. Los dendrones tipo octopus (Figura 15) son compuestos que contienen grupos funcionales rígidos en su exterior, conectados con el interior, que también consiste en grupos rígidos, por medio de cadenas policarbonadas, flexibles, que pueden dar lugar, o no, a compuestos tipo cristal líquido. Lo anterior depende tanto del grupo rígido que se introduzca, como del largo de la cadena hidrocarbonada.

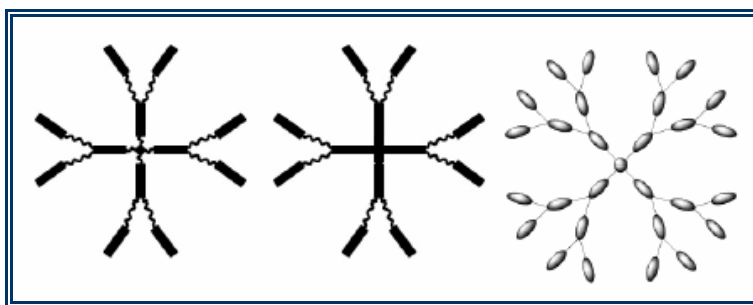


Figura 15: Representación esquemática en 2D de dendrímeros tipo octopus.

2.2 *Técnica de Langmuir Blodgett*

En 1891, Agnes Pockels²⁷ estableció las bases de la experimentación en monocapas y desarrolló junto con Irving Langmuir una cuba (Figura 16) con la finalidad de determinar la contaminación superficial del agua como una función del área de la superficie disponible por diferentes aceites.

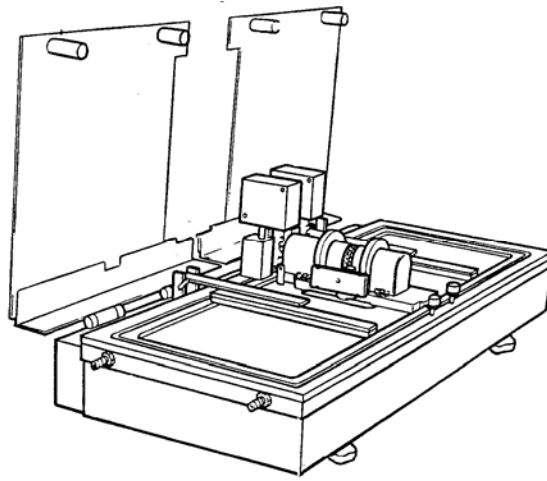


Figura 16: Cuba de Langmuir.

En 1915, Irving Langmuir, estudiando compuestos puros, profundizó sus estudios en los fenómenos que ocurrían a nivel molecular y la orientación de las moléculas de compuestos puros en la superficie del agua depositada sobre la cuba. Gracias a su trabajo, la investigación en este campo cobró nueva fuerza ya que corroboró que las películas que producía eran de una molécula de espesor. Sus trabajos brindaron información acerca del tamaño y la forma de moléculas

²⁷ Roberts, G., *Langmuir-Blodgett films*, New York. Plenum, c1990. pp. 1-9. Dynarowicz-Łatkaa, P.; Dhanabalan, A.; Oliveira Jr, O., *Advances in Colloid and Interface Science*, **2001**, 221-293.

orgánicas cuando no había técnicas que lo permitieran. Posteriormente, en 1934, Katharine Blodgett publicó un breve artículo²⁸ en el que explicaba detalladamente como se podían depositar las monocapas de Langmuir (L) en soportes de vidrio para formar multicapas.

Cuba de Langmuir

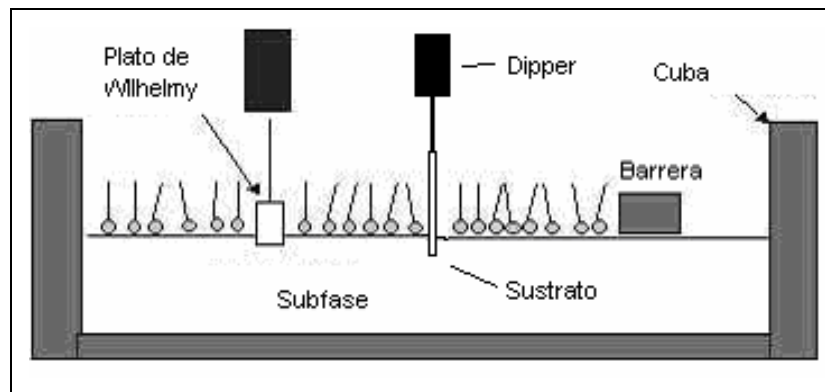


Figura 17: Representación esquemática de la Cuba de Langmuir que incluye al plato de Wilhelmy, una barrera móvil y un elevador (dipper) que se utiliza para transferir las monocapas a un sustrato sólido.

La cuba de Langmuir (Figura 17), que es usualmente rectangular, es una base hecha de un material hidrofóbico (teflón), sobre la que se deposita alguna subfase líquida (por lo general agua), que cuenta con unas barreras móviles, también de teflón, con las que se controla el área disponible en la superficie del agua y con ello la presión ejercida en la monocapa. Es importante señalar que el término monocapa de Langmuir (o flotante) se refiere exclusivamente a aquella que se ha formado en la interfase agua-aire.

²⁸ Blodgett, K.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1934**, 56, p. 495. Roberts, G., *Langmuir-Blodgett films*, New York. Plenum, c1990. pp.9-15.

2.2.1 Monocapas de Langmuir

El proceso para formar las monocapas de Langmuir se inicia al esparcir con una microjeringa sobre la superficie una solución de algún compuesto anfifílico disuelto en algún disolvente volátil e inmiscible en agua (CHCl_3). La monocapa se distribuye a lo largo de toda la superficie disponible de manera espontánea y en cuestión de algunos minutos se evapora el disolvente cubriendo toda el área disponible. Una vez que se ha evaporado el disolvente, las barreras se comprimen para disminuir la superficie acuosa disponible para las moléculas; y, así formar la monocapa de Langmuir sobre la interfase agua-aire (Figura 18).

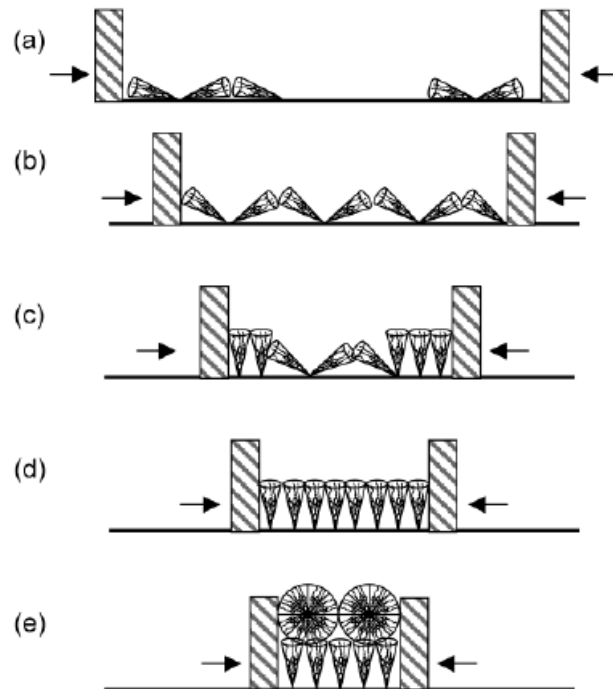


Figura 18: Compresión de las barreras móviles de la Cuba de Langmuir para formar la monocapa de Langmuir de un dendrón. Regiones bidimensionales²⁹:
a) fase gaseosa; b) líquido extendido; c) líquido condensado; d) sólido; e) colapso.

²⁹ Yoon, Dong Ki; Jung, Hee-Tae, *Langmuir*, **2003**, 4, 1158.

Cuando el área disponible para la monocapa es grande, al igual que la distancia entre las moléculas, las interacciones son débiles; en este caso el compuesto que conforma la monocapa sobre la interfase agua/aire puede ser visualizado como un gas en dos dimensiones (Figura 18 a) debido a las casi nulas interacciones de las moléculas entre sí, y a que tienden a ocupar toda el área disponible sobre el agua en la cuba de Langmuir. Por lo tanto, bajo estas condiciones la monocapa tiene un pequeño efecto sobre la tensión superficial del agua. Sin embargo, al disminuir la superficie de área disponible por medio del sistema de barrido las moléculas del compuesto disperso empiezan a interactuar cada vez más entre sí en plena interfase, pasando por un estado en que el comportamiento de las moléculas se asemeja al de un líquido en dos dimensiones, pasando primero por una zona de líquido extendido y después por una de líquido condensado (Figura 18 b y c), mas, conforme se aumenta la presión de las barreras se llega hasta un estado sólido (Figura 18 d), en el que las moléculas están perfectamente alineadas; no obstante, si se sigue aumentando la presión ejercida por las barreras, la monocapa colapsa (Figura 18 e) y la presión superficial cae abruptamente.³⁰

³⁰ Dynarowicz-Łatkaa, P.; Dhanabalan, A.; Oliveira Jr, O., *Advances in Colloid and Interface Science*, **2001**, 221-293. Roberts, G., *Langmuir-Blodgett films*, New York. Plenum, c1990. Ullman, A., *An introduction to ultrathin films from Lagmuir-Blodgett to Self-Asembly*, Academic Press Inc., 1991. pp. 339–363.

La presión superficial (Π) está dada por la siguiente relación:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma$$

donde γ_0 es la tensión superficial del líquido puro y γ es la tensión superficial con la monocapa de Langmuir (con el compuesto anfifílico). La cual tiene las siguientes unidades: Din/cm o mN/m.

Isotermas de presión superficial-área

La determinación de las isotermas de presión superficial (Π)-área (Figura 19) es la técnica básica para caracterizar a las monocapas de Langmuir³¹, consiste en unas gráficas del cambio en la presión superficial Π (una medida de la disminución de la tensión superficial) en función del área (A) disponible para cada molécula sobre la superficie. Esta técnica da información de primera mano de la formación de la monocapa, del área molecular, de la fase de la monocapa, del comportamiento en el colapso, de la compresibilidad, de la interacción de las especies en la subfase con la monocapa, de la estabilidad de la monocapa y del nivel de mezclado en monocapas mixtas.

³¹ Ullman, A., *An introduction to ultrathin films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press Inc., 1991. pp. 339-363.

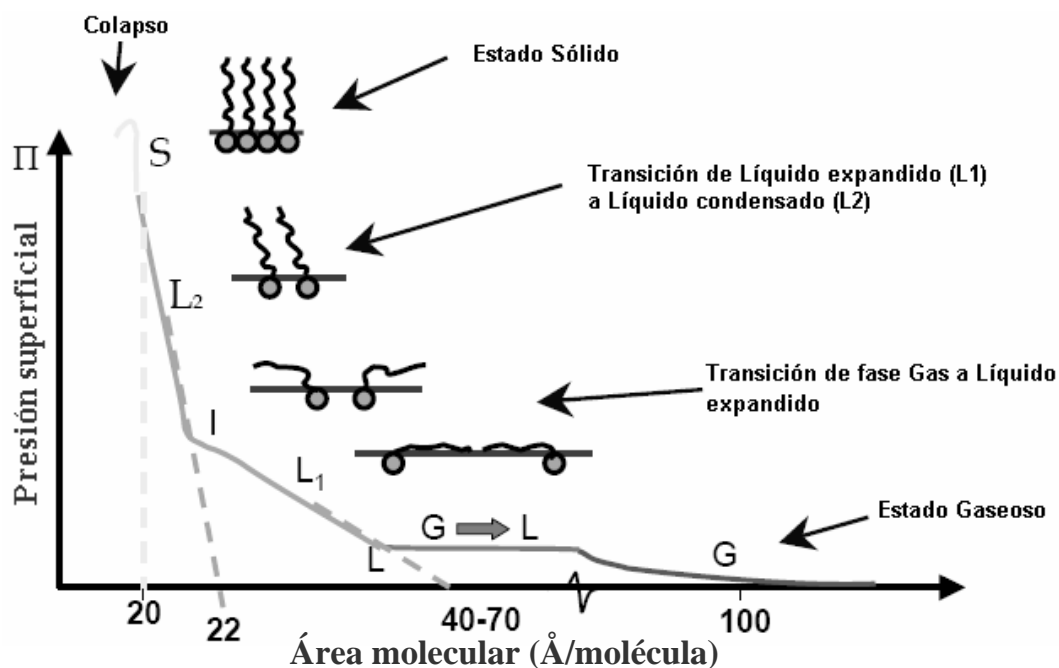


Figura 19: Isoterma de la presión superficial (Π)-área.

Existen dos métodos principales para medir la presión superficial: el plato de Wilhelmy (Figura 20) y la microbalanza de Langmuir³². El primero es, en sí, un método diferencial, en el que la superficie de agua limpia es separada de la superficie cubierta por la monocapa y se conectan por medio de una balanza convencional que mide la fuerza que actúa sobre ambas superficies. El método de Wilhelmy es un método absoluto en el que las fuerzas que actúan sobre un plato (de platino o de papel filtro) parcialmente sumergido en la subfase son medidas. Estas fuerzas son las que jalan hacia abajo, gravedad y tensión superficial, y las que empujan hacia arriba, la flotabilidad debida al desplazamiento del agua; son normalmente medidas con una electrobalanza.

³² Dynarowicz-Łatkaa, P.; Dhanabalan, A.; Oliveira Jr, O., *Advances in Colloid and Interface Science*, **2001**, 221-293.

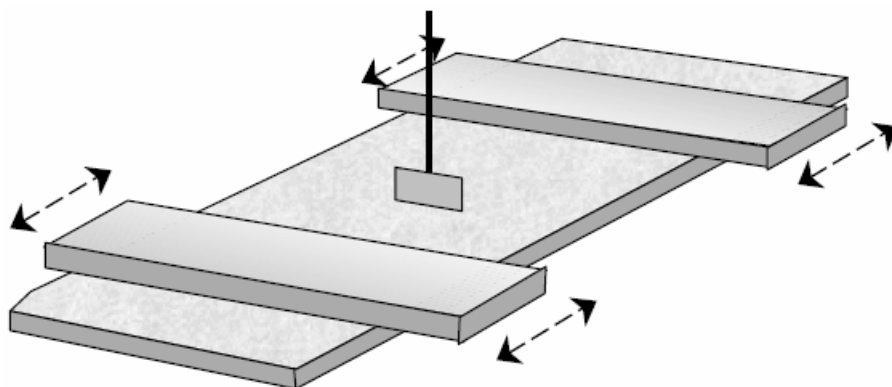


Figura 20: Esquema del Plato de Wilhelmy y de las barreras móviles de la Cuba de Langmuir.

Histéresis

En la mayoría de los casos, la monocapa no es completamente estable después de la compresión, pero se estabiliza después de algún tiempo. La baja estabilidad de la monocapa en general se asocia con: disolución lenta del material en la subfase, con la reorientación molecular³³, con fenómenos de nucleación³⁴ (formación de cristales tridimensionales) y con la tendencia a formar bicapas. Otra manera de estudiar la estabilidad de la monocapa es por medio de experimentos de histéresis (Figura 21), que consiste en una repetición cíclica de experimentos de presión superficial-área en los que la monocapa se comprime hasta determinada presión (generalmente esta presión está en la región de líquido condensado, dado que en esta región se realizan los depósitos de las monocapas L para garantizar

³³ Adam, N.K., *The Physics and Chemistry of Surfaces*, Oxford University (1941). Press London. p. 93.

³⁴ Tomoaia-Cotisel, M.; Chifu, E., *Colloid Interface Sci*, **1983**, 95, 355.

que siempre se transfiera el mismo número de moléculas al sustrato) y después se descomprime al estado original. La histéresis suele observarse, incluso para monocapas estables debido a la organización y desorganización de las moléculas dentro de los dominios formados (el tamaño del dominio depende de la presión superficial a la que la monocapa fue comprimida³⁵). Para monocapas pobremente estables usualmente se observa un cambio continuo en isothermas consecutivas hacia una baja área molecular³⁶.

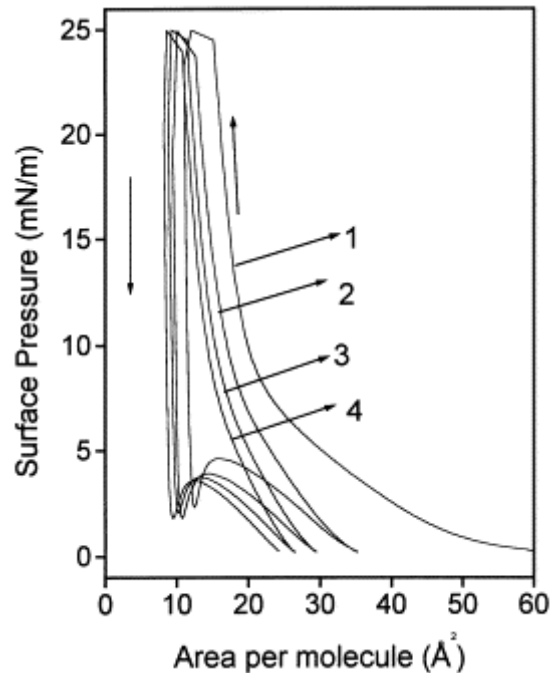


Figura 21: Curva de histéresis³³ de una monocapa poco estable. Los números indican el ciclo de compresión.

³⁵ Kim, Tae Wan; Park, Jun-Su; Choi, Jong-Sun; and Kang, Dou-Yo, *Thin Solid Films*, **1996**, 284/285, 500-504.

³⁶ Barros, A. M.; Dhanabalan, A.; Constantino, C. J. L.; Balogh D. T. and Oliveira Jr., O. N., *Thin Solid Films*, **1999**, 354, 215-221.

Microscopia de ángulo de Brewster (BAM)

La microscopia de ángulo de Brewster es una técnica que permite la observación directa de las monocapas en la interfase agua/aire durante la compresión lateral. Esta técnica se basa en el estudio de la luz reflejada proveniente de una interfase iluminada por un rayo láser polarizado p en el plano de incidencia, formando un ángulo θ de 53.1 grados conocido como ángulo de Brewster (Figura 22). Cuando el ángulo de incidencia del rayo láser es el ángulo de Brewster no se refleja luz en una interfase limpia y perfecta. Sin embargo, una monocapa de Langmuir sobre una interfase es capaz de producir un reflejo de luz., siendo la anisotropía de la monocapa lo suficientemente fuerte como para generar reflexión y hacer visible el mosaico de texturas debido a los dominios formados.³⁷

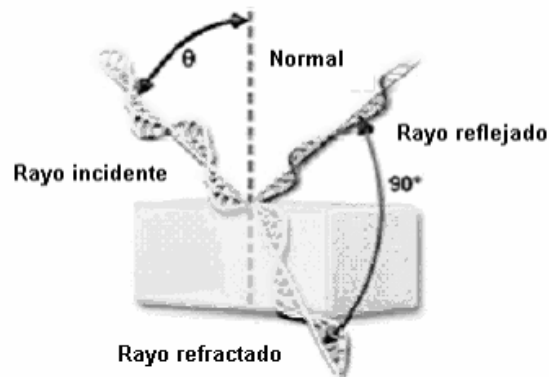


Figura 22: Ángulo de Brewster (BAM).

³⁷ Xicohtencatl-Cortes, J.; Reyes-Grajeda, J.P.; Moreno, A.; Castillo, R. y Mas-Oliva, J. *Mensaje Bioquímico*, **2005**, 29, pp. 119-131. Dynarowicz-Latka, P.; Dhanablan, A; and Oliveira Jr., O., *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, 91, 221-293. p. 251.

La luz reflejada se utiliza para recopilar información y para dibujar la estructura de las monocapas generando un video en tiempo real. En este estudio es común observar diferentes tipos de dominios relacionados con la fase de la monocapa (líquido expandido, líquido condensado, sólido) y con el crecimiento de los mismos conforme se disminuye el área disponible para la monocapa.

2.2.2 Películas de Langmuir-Blodgett

Una gran cantidad de información acerca del tamaño molecular y de las fuerzas intermoleculares puede ser extraída de los estudios de las monocapas sobre la interfase agua-aire, pero el gran interés en estas monocapas radica en que pueden ser transferidas a un sustrato sólido (hidrofílico o hidrofóbico) por medio de la técnica de Langmuir-Blodgett una vez que las condiciones han sido optimizadas³⁸.

Usualmente el depósito se realiza cuando la monocapa se encuentra totalmente formada, ya que si se hace en una región expandida, el depósito no es homogéneo. El método más utilizado para el depósito (Figura 23) consiste en sumergir al sustrato por medio de un elevador (dipper) a una velocidad controlada entre la monocapa manteniendo la presión que la barrera ejerce sobre la monocapa constante durante todo el proceso; posteriormente se deja secar durante un breve periodo para eliminar las trazas de agua que haya arrastrado la monocapa.

³⁸ Schwartz, D.K., *Surface Science Reports*, **1997**, 27, pp. 241-334. Zasadzinski, J.A.; Viswanathan, R.; Madsen, L.; Garnæs, J.; Schwartz, D.K., *Science*, **1994**, 263, p. 1726.

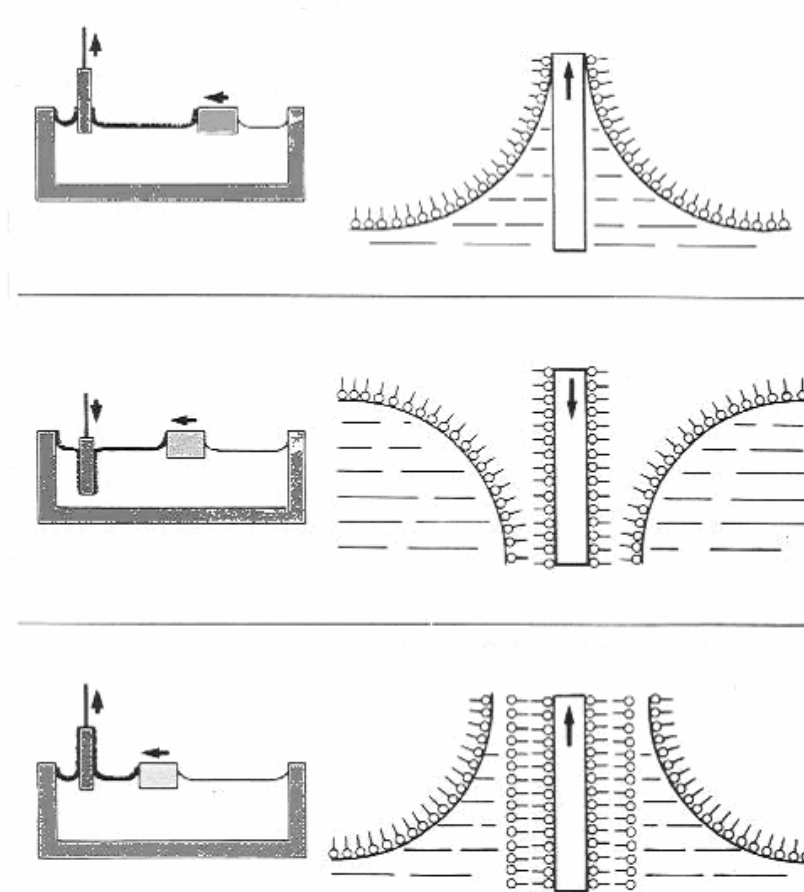


Figura 23: Depósito de la monocapa de Langmuir sobre un sustrato sólido para obtener películas de Langmuir-Blodgett tipo Y.

Sustrato

El sustrato puede ser hidrofóbico o hidrofílico, dependiendo del tipo de arreglo deseado y en algunos casos está en función de la técnica de caracterización que se vaya a emplear. En general, se utilizan los soportes de cuarzo y vidrio (tipo hidrofílico). Uno de los sustratos hidrofóbicos más utilizados es el que obtiene al frotar un sustrato de cuarzo con estearato férrico ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_3\text{Fe}$). Otros sustratos utilizados están hechos de Al, Cr, Si, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, y Au.

Principios de Depósito

El depósito de una monocapa es el recubrimiento de un sustrato apropiado y con naturaleza adecuada (hidróbica o hidrofílica), debido al movimiento vertical de este último entre la monocapa. Las interacciones involucradas en el depósito de la primera monocapa al sustrato son muy diferentes a aquellas responsables de las subsecuentes etapas, incluso, aunque el método de Langmuir-Blodgett es una de las técnicas clásicas de la química de superficies, los mecanismos detallados por los que las monocapas son transferidas a los sustratos sólidos son aún entendidos³⁹. El depósito de estas monocapas parece estar asociado con un cambio a una fase distinta; de una fase líquida cristalina bidimensional en el agua, a una forma muy empacada de sólido cristalino en el sustrato⁴⁰. Sin embargo, aún no se tiene un conocimiento preciso de la formación de estas multicapas LB, por lo que sigue siendo un tema sujeto a investigación.

³⁹ Gaines, G.L. *Thin Solid Films*, **1980**, 68, 1-5.

⁴⁰ Naegle, Lando, Ringsdorf, *Macromolecules*, **1977**, 10, 1339-1344; M. Lösche, J. Rabe, A. Fischer, B. U. Rucha, W. Knoll and H. Möhwald, *Thin Solid Films*, **1984**, 117, 269-280; M. Lösche, C. Helm, H. D. Mattes and H. Möhwald, *Thin Solid Films*, **1985**, 133, 51-64; I. R. Peterson G. J. Russell, *Br. Polym*, 1985, 17, 51-64; I. R. Peterson G. J. Russell, *Thin Solid Films*, **1985**, 134, 143-152.

Velocidad de Depósito

La velocidad de depósito es la velocidad a la que se mueve el sustrato entre la monocapa, ésta es una de las variables más importantes que afectan la transferencia de las monocapas a un sustrato sólido. El depósito de la primera monocapa se realiza con una velocidad de desplazamiento del sustrato muy lenta, deteniéndose al final para permitir el secado de la capa (esto es indispensable para obtener las mejores películas LB posibles). Los subsecuentes depósitos se pueden realizar de manera continua, a una mayor velocidad que está en gran medida relacionada con el *ángulo de cremallera* –como lo llamó Langmuir⁴¹. Este es el ángulo formado por el menisco del agua contra la capa sólida al salir de la subfase. Si la capa sale húmeda, el ángulo de cremallera es cero, pero, para una monocapa que interactúa de manera muy intensa con el sustrato, incluso repeliendo al agua, el ángulo de cremallera es grande (de 50-60°); en este último caso, permite realizar el depósito de las monocapas a velocidades altas, siendo incluso de varias capas por minuto.

⁴¹ Hopnig, E.P.; Hengst, J.H.T., Den Engelsen, D., *J. Colloid Interface Sci.*, **1973**, 45, 92-102.

Tipos de Depósito

El depósito puede ser de tipo Y, X o Z (Figura 24). Se dice que es de tipo Y cuando la transferencia de la película se hace durante la inmersión y el ascenso. Éste es un arreglo centro-simétrico, ya que en cada paso varía el carácter del soporte, de hidrofóbico a hidrofílico y viceversa (Figura 21). Éste es el arreglo más estable para un depósito. El depósito de tipo X ocurre durante la inmersión y el de tipo Z cuando sólo se hace durante el ascenso, estos son arreglos no centro-simétricos. Usualmente, si se trata de un soporte hidrofóbico, el depósito se hará durante la inmersión (tipo X); y en el caso de que se tenga un soporte hidrofílico, el depósito se hará durante el descenso (tipo Z). Sin embargo, independientemente del tipo de depósito realizado, es posible que la película tenga una orientación diferente. Esto dependerá de qué arreglo sea más estable e incluso, de las condiciones en las que se realiza el depósito, así como de la velocidad de depósito; es decir, la inmersión y el ascenso no necesariamente conducen a la formación de películas X, Y y Z, respectivamente⁴², ya que éstas pueden evolucionar hacia arreglos más estables; Sin embargo, se busca optimizar las condiciones de depósito para obtener los arreglos deseados⁴³.

⁴² Enkelmann, V.; Lando, J. B., *J. Polym. Sci. Polymer Chem. Ed.*, **1977**, 15, 1843.

⁴³ Fukuda, K.; Shiozawa, T., *Thin Solid Films*, **1980**, 68, 55.

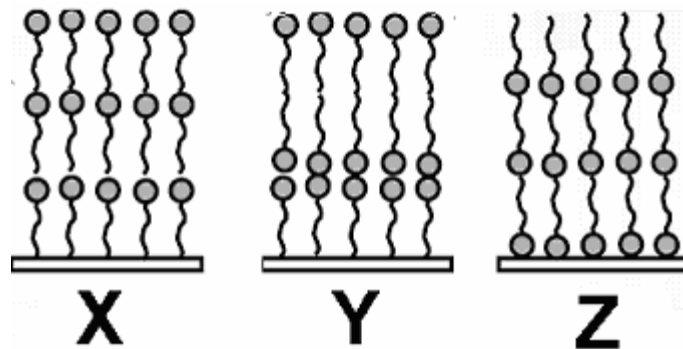


Figura 24: Tipos de depósitos en las Películas de Langmuir Blodgett.

El tipo de depósito tiene importantes implicaciones en la aplicación deseada, por ejemplo, para el caso de la óptica no lineal (ONL), el arreglo más estudiado es el arreglo tipo Z –este ha demostrado una mayor estabilidad que los arreglos tipo X, y una mayor facilidad de preparación de las películas LB al requerir sustratos hidrofílicos⁴⁴–, ya que se observan arquitecturas no-centrosimétricas estables para una gran cantidad de compuestos anfifílicos, como son: derivados de antraceno⁴⁵, porfirinas⁴⁶, cristales líquidos con grupos ciano⁴⁷, polímeros⁴⁸, etc.

⁴⁴ Rashid, A.N.; Gunter, P.; *Organic Electronics*, **2004**, 5, pp. 147-155. Popovitz-Biro, R.; Addadi, L., *Strategies for Design of Solids with Polar Arrangement*, Chapter 31, American Chemical Society, 1991.

⁴⁵ Vincett, P.S.; Barlow, W.A.; Boyle, F.T.; Finney, J.A.; Roberts, G., *Thin Solid Films*, **1979**, 60, 265-277.

⁴⁶ Jones, R.; Tredgold, R.H.; Hodge, P., *Thin Solid Films*, **1983**, 99, 25-32.

⁴⁷ Daniel, M.F.; Lettington, O.C., Small, S.M., *Thin Solid Films*, **1983**, 99, 61-69.

⁴⁸ Nishikata, Y.; Katimoto, M-a; Morikawa, A.; Imai, Y. *Thin Solid Films*, **1988**, 160, 15.

Razón de transferencia

La eficiencia del depósito de las monocapas sobre un sustrato sólido se puede caracterizar de acuerdo con la relación dada por Langmuir⁴⁹, conocida como razón de transferencia:

$$\tau = A_L/A_S;$$

donde, τ (o RT) es la razón de transferencia; A_L es el decremento en el área ocupada por la monocapa en la superficie del agua (a presión constante) y A_S es el área cubierta del sustrato sólido por la monocapa. La razón de transferencia ideal es 1, esto implica que la totalidad de la monocapa fue depositada sobre el sustrato.

Características de las películas de Langmuir-Blodgett

Las ocho características más importantes de estas películas son: la razón de transferencia, el espesor, la densidad, la composición atómica, la composición química, su estructura química, el orden y los defectos y huecos (pin holes)⁵⁰. Además, para caracterizar completamente a estas películas, se requiere información sobre la orientación molecular, sobre los dominios formados, tanto en las monocapas de Langmuir como en las películas de Langmuir-Blodgett. Sin embargo, es importante considerar que los estudios se hacen a películas de una

⁴⁹ Langmuir, I.; Schaefer, V.J.; Sobokta, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 1751-1759.

⁵⁰ Dynarowicz-Latka, P.; Dhanabalan, A; and Oliveira Jr., O., *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, 91, p. 223.

molécula de espesor, por lo cual la mayoría de estas técnicas se utilizan únicamente de manera cualitativa o semicualitativa. Para caracterizar a estas películas existen una gran cantidad de técnicas de fisicoquímicas, como son: Isotermas de presión superficial-área (monocapas de Langmuir); Microscopia de ángulo de Brewster (BAM) (para monocapas de Langmuir); Espectroscopia UV-Visible; Reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) acoplada a un equipo de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), Generación del segundo armónico (SHG) y Microscopia de fuerza atómica (AFM), estas últimas para las películas LB.

Aplicaciones de las Películas LB

Debido a que con esta técnica se manipula la arquitectura de las moléculas para optimizar algún parámetro físico específico existen una gran cantidad de aplicaciones potenciales para las películas de Langmuir-Blodgett. Por ejemplo, se pueden generar materiales fotoconductores para electrocopiado; biosensores y sensores químicos capaces de transformar la información química en señales eléctricas; se pueden utilizar en el control de evaporación (esta fue la primera aplicación⁵¹ de una película LB) en reservorios de almacenamiento de fluidos, para evitar que estos escapen; como calibradores de espesores, debido al espesor

⁵¹ Hedestränd, *J. Phys. Chem.*, **1924**, 28, 1244; Lamer, *Retardation of evaporation by monolayers*, Academic Press, NY (1962).

controlado de estas películas; para simular membranas biológicas y estudiar la permeabilidad iónica; como lubricantes, ya que puede reducir el coeficiente de fricción y la razón de desgaste, debido a la flexibilidad exterior; como encapsulantes, ya que protegen al material de la atmósfera, para poder aplicarse en la industria de la telecomunicación; en informática, para disminuir el tamaño de los dispositivos electrónicos; para optimizar celdas fotovoltaicas, etc. Una gran cantidad de las aplicaciones de este tipo de películas está orientada al estudio de procesos de óptica no-lineal, ya sea en fotónica, en optoelectrónica o en procesamiento de información; ya que se requiere de sistemas supramoleculares anisotrópicos. Con esta clase de películas se tiene una gran flexibilidad en la ingeniería molecular, haciendo prometedora la obtención de materiales con modulación electro-óptica, de interruptores ópticos, de almacenadores holográficos, de generadores de onda en terahertz; de materiales con transporte anisotrópico de carga, de guías de onda no-lineales, etc. Es importante notar que el arreglo supramolecular de las moléculas anfifílicas es esencial para alcanzar las aplicaciones deseadas⁵².

⁵² Jin, S.; Tiefel, T. H.; Wolfe, R.; Sherwood, R. C.; J., M. J. *Science* **1992**, *446*, 356. Zhu, Y.-M.; Lu, Z.-H.; Jia, X. B.; Wei, Q. H.; Xiao, D.; Wei, Y.; Wu, Z. H.; Hu, Z. L.; Xie, N. G. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2573. Lednev, I. K.; Petty, M. C. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 615. Henderson, P.; Beyer, D.; Jonas, D.; Jonas, U.; Karthaus, O.; Ringsdorf, H.; Heiney, P. A.; Miliszewskyj, N. C.; Ghosh, S. S.; Mindyuk, O. Y.; Josefowicz, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *119*, 4740.

Con el fin de contribuir en esta área de estudio se propuso la síntesis de cuatro dendrones anfifílicos tipo octopus (Figura 25), es decir, con cadenas alifáticas internas que conectan a grupos aromáticos. En estos compuestos⁵³ tienen unas cadenas alifáticas pequeñas (de seis y ocho carbonos), que previenen el comportamiento tipo cristal líquido, pero que dotan de mayor flexibilidad interior a la molécula; así mismo presentan un grupo rígido voluminoso terminal (un benceno *para*-sustituido ligado a un *tert*-butil-acetato) y un dendrón tipo Fréchet en el punto de ramificación. Son anfifílicos y, por tanto, cumplen el requerimiento básico para poder ser utilizados en la formación de películas ultradelgadas de Langmuir-Blodgett.

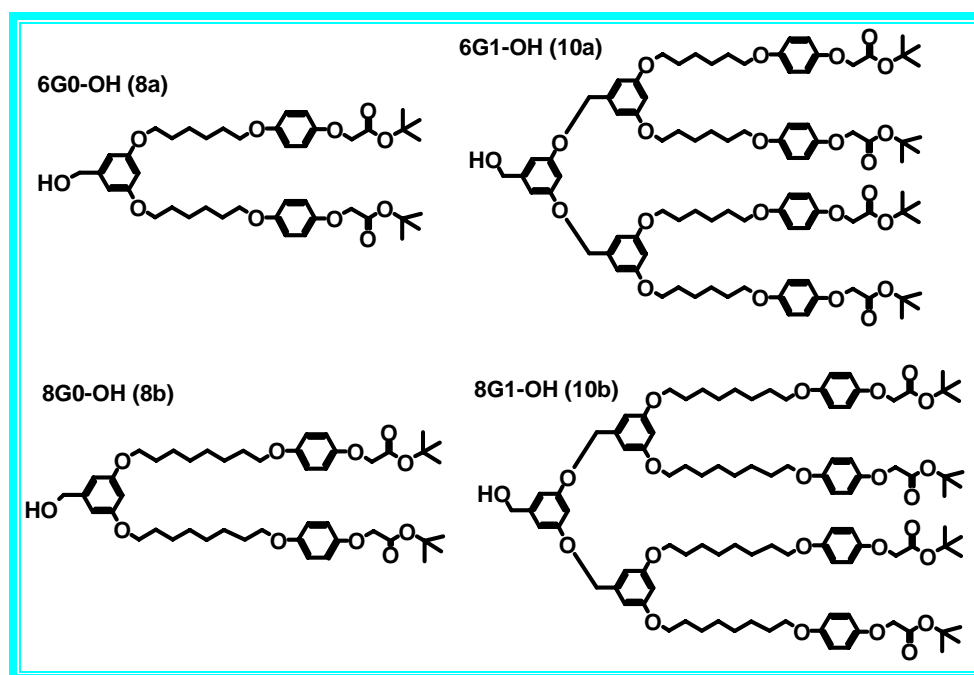


Figura 25: Dendrones tipo octopus sintetizados.

⁵³ Hawker, C.J.; Fréchet, J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647. Hawker, C.J.; Fréchet, J. M. J., *J. Am. Chem. Soc. Commun.*, **1990**, 1010-1013.

Se sabe, que se han formado monocapas estables de Langmuir de dendrímeros y dendrones derivados de poli(propileneimina) (PPI) sustituido con largas cadenas alifáticas periféricas⁵⁴, lo mismo se ha realizado con dendrímeros y dendrones con grupos hidrofílicos terminales⁵⁵ e incluso con dendrones y dendrímeros sustituidos con grupos funcionales voluminosos⁵⁶, mas no cuando estos son terminales.

Por otro lado, los dendrones propuestos difieren de los dendrímeros tipo octopus reportados en la literatura al no poseer la propiedad de ser tipo cristal líquido y de los dendrímeros típicos utilizados para la formación de películas LB al poseer un grupo voluminoso terminal y por tanto al no tener cadenas alifáticas terminales⁵⁷, como en el caso de los derivados de poli(bencil éter)⁵⁸.

De esta manera, la síntesis y el estudio del comportamiento de esta clase de compuestos sobre la Cuba de Langmuir se planteó como una contribución para esta área de estudio, para lo cual fue necesario plantear los siguientes objetivos.

⁵⁴ Schenning, A. P. H. J.; Elissen-Roman, C.; Weener, J.-W.; Baars, M. W. P. L.; van der Gaast, S. J.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8199. Weener, J.-W.; Meijer, E. W. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 741.

⁵⁵ Saville, P. M.; White, J. W.; Hawker, C. J.; Woley, K. L.; Fréchet, J. M. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 293. Mulders, S. J. E.; Brouwer, A. J.; Kimkes, P.; Sudhölter, E. J. R.; Liskamp, R. M. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1535. Kampf, J. P.; Frank, C. W.; Malmström, E. E.; Hawker, C. J. *Langmuir* **1999**, *15*, 227. Felder, D.; Gallani, J.-L.; Guillon, D.; Heinrich, B.; Nicoud, J.-F.; Nierengarten, J.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 201.

⁵⁶ Nierengarten, J.F.; Eckert, J.F.; Rio, Y.; Carreon, M.P.; Gallani, J.L. and Guillon, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9743-9748.

⁵⁷ Sun Rim Lee, Dong Ki Yoon, Sang-Hyun Park, Eun Ho Lee, Yun Ho Kim, Patrick Stenger, Joseph A. Zsadzinsk, and Hee-Tae Jung, *Langmuir* **2005**, *21*, 4989-4995.

⁵⁸ Dong Ki Yoon and Hee-Tae Jung, *Langmuir* **2003**, *19*, 1154-1158.

3. *Objetivos*

General:

- Sintetizar cuatro dendrones tipo octopus para realizar su incorporación en películas de Langmuir-Blodgett.

Particulares:

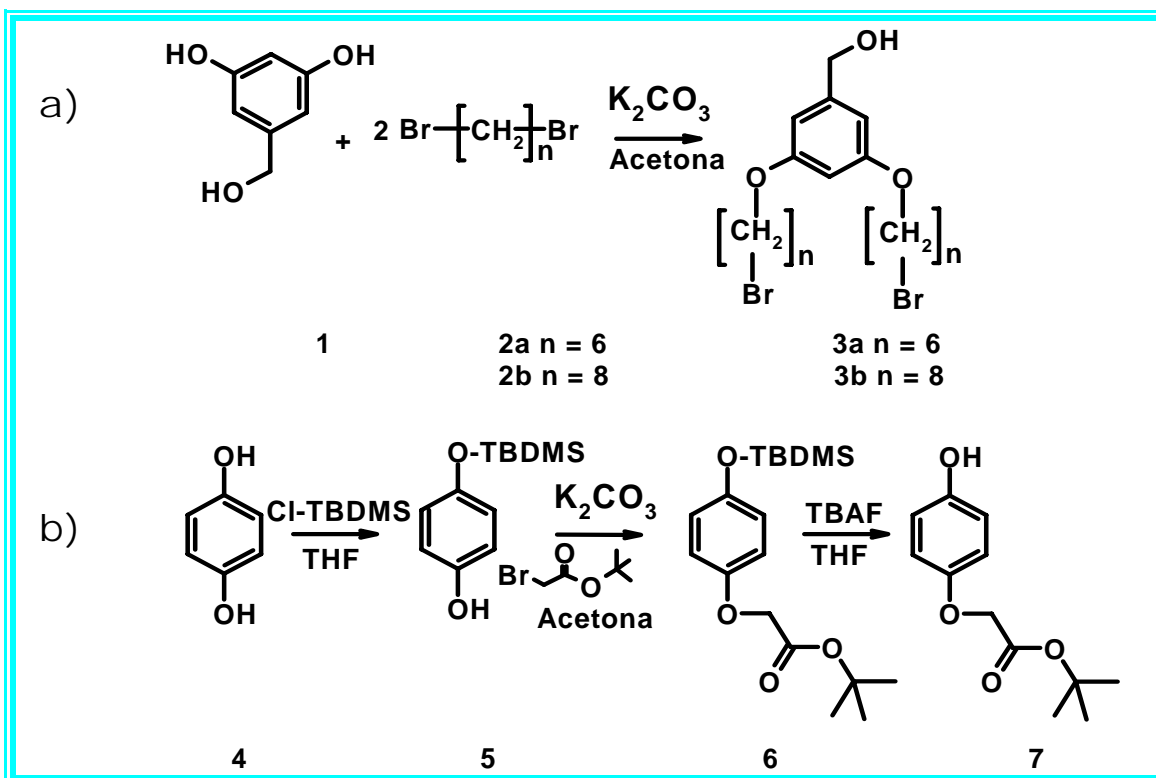
- Sintetizar dos familias de dendrones tipo octopus derivados de poli(bencil éter).
- Estudiar el comportamiento de los dendrones sintetizados sobre la Cuba de Langmuir.
- Analizar el impacto del largo de la cadena alifática sobre el área molecular.
- Realizar depósitos Tipo Z de las monocapas de Langmuir de uno de los dendrones tipo octopus.
- Realizar estudios de espectroscopia UV-Visible y de Generación del Segundo Armónico de las películas de Langmuir-Blodgett obtenidas.

4. Metodología

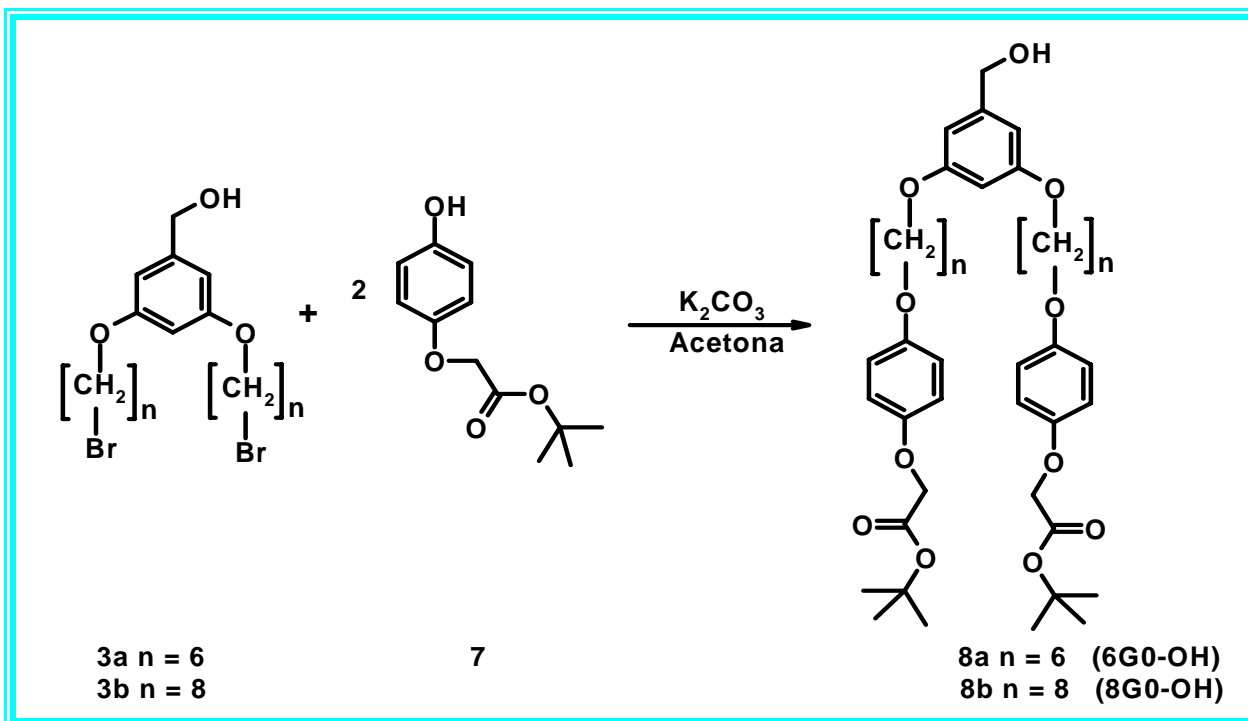
4.1 Estrategia de síntesis y caracterización de los dendrones tipo octopus

La estrategia de síntesis utilizada para obtener los dendrones tipo octopus está basada en la metodología propuesta por Hawker y Fréchet⁵⁹, consiste en cinco etapas de reacción para obtener a la generación cero, y de dos etapas adicionales para llevar a cabo el crecimiento generacional. La ruta de síntesis empleada para obtener la generación cero se muestra en los Esquemas 1 y 2; mientras que la ruta de síntesis empleada para realizar el crecimiento de la generación dendrímica se muestra en el Esquema 3.

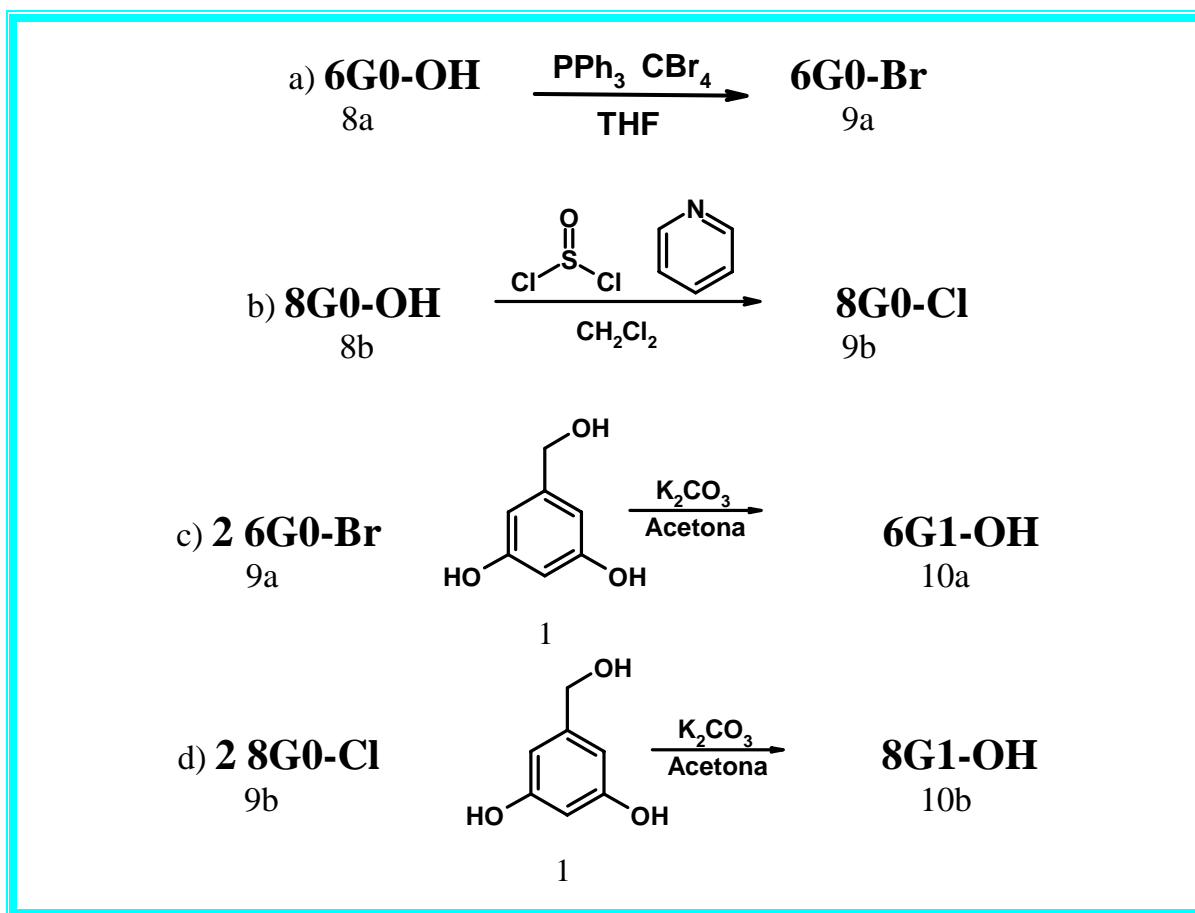
⁵⁹ Fréchet, J. M. J.; Jiang, Y.; Hawker, C. J.; Philippides, A. E. *Proc. IUPAC Int. Symp. Macromol. (Seoul)* **1989**, 19-20; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638-7647.



Esquema 1: Síntesis de la generación cero (primera parte); a) síntesis del núcleo tipo octopus; b) síntesis del grupo periférico.



Esquema 2: Síntesis de la generación cero (segunda parte)
 Acoplamiento de Williamson.



Esquema 3: Crecimiento de la generación dendrimerica. a) Bromación del dendrón 6G0-OH (**8a**); b) Cloración del dendrón 8G0-OH (**8b**); c y d) Acoplamiento de Williamson con el 3,5-dihidroxibencil alcohol (**1**).

4.1.1 Descripción general de la síntesis

La síntesis de los dos dendrones fue iniciada mediante una reacción de alquilación de las dos funciones hidroxilo del alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**1**) con 1,6-dibromohexano (**2a**) y 1,8-dibromooctano (**2b**) utilizando como base carbonato de potasio (K_2CO_3) en acetona a reflujo, obteniéndose los compuestos alquilados **3a** y **3b**. Mientras que la síntesis de la periferia de los dendrones fue iniciada con una

reacción de protección de una de las funciones hidroxilo de la hidroquinona (**4**) con cloruro de dimetiltterbutilsilano (TBDMS-Cl) en tetrahidrofurano (THF) a cero grados Celsius, obteniéndose **5**; seguida de una reacción de alquilación del otro grupo hidroxilo con *tert*-butil bromoacetato en las condiciones de Williamson (K_2CO_3 y acetona a reflujo), para obtener **6**; para finalizar la síntesis de la periferia con la desprotección selectiva del TBDMS utilizando fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) en THF a cero grados Celsius y así obtener **7**. Posteriormente se realizaron las condensaciones de Williamson, aprovechando los bromuros terminales de **3a** y **3b**, entre **3a** y **7** y entre **3b** y **7** para obtener, finalmente, los dendrones de generación cero **6G0-OH** y **8G0-OH**, que corresponden a los compuestos **8a** y **8b** respectivamente.

En el Esquema 3 se muestra el procedimiento utilizado para sintetizar los dendrones de primera generación. Para sintetizar el dendrón con **6G1-OH (10a)** se utilizó el método Hawker y Fréchet⁶⁰, empleando tetrabromuro de carbono y trifeníl fosfina, para realizar la activación del grupo bencílico; mientras que para realizar la síntesis del dendrón **8G1-OH (10b)** se hizo una cloración con cloruro de tionilo y en presencia de piridina, ambas seguidas de un acoplamiento de Williamson con el alcohol 3,5-dihidroxibencílico alcohol (**1**).

⁶⁰ Fréchet, J. M. J.; Jiang, Y.; Hawker, C. J.; Philippides, A. E. *Proc. IUPAC Int. Symp. Macromol. (Seoul)* **1989**, 19-20; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638-7647.

4.1.2 Parte experimental: síntesis y caracterización

Los compuestos se caracterizaron por RMN de ^1H y de ^{13}C y por FT-IR (ATR). Los espectros obtenidos de los compuestos **3a**, **3b**, **5**, **6**, **7**, **8a**, **8b**, **9a**, **10a** y **10b** de RMN de ^1H , ^{13}C e IR aparecen al final del documento en el Anexo II: Espectroscopia.

Compuesto 3a: este compuesto fue preparado mediante la reacción de un equivalente (2.5 g) de alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**1**) con cuatro equivalentes (17.43 g \approx 11 mL) de 1,6-dibromohexano (**2a**) en presencia de tres equivalentes de carbonato de potasio (7.4 g) y éter 18 corona 6 (18C6) en cantidades catalíticas, esto en 250 mL de acetona a reflujo durante 48 horas. La mezcla de reacción se filtró y se evaporó. Después se realizó una cromatografía en columna de SiO_2 utilizando dos fases de elusión: la primera fue de hexano y la segunda de diclorometano (CH_2Cl_2). Se obtuvo un producto aceitoso, compuesto **3a**, con un rendimiento del 79%, 5.65 g.

Caracterización:

ATR FT-IR: 3304 (O-H) cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.50 (m, CH_2 , 8H), 1.80 (m, CH_2 , 4H), 1.90 (m, CH_2 , 4H), 3.42 (t, $\text{CH}_2\text{-Br}$, J = 6.77 Hz, 4H), 3.94 (t, $\text{CH}_2\text{-O}$, J = 6.31 Hz, 4H), 4.61 (s, $\text{O-CH}_2\text{-O}$, 2H), 6.37 (t, $\text{C}_\text{O}\text{H}_\text{p}$, J = 2.25 Hz, 1H), 6.50 (d, $\text{C}_\text{O}\text{H}_\text{o}$, J = 2.4 Hz, 2H) ppm.

Compuesto 3b: este compuesto fue preparado mediante la reacción de un equivalente (5 g) de alcohol 3,5-dihidroxibencílico alcohol (**1**) con cuatro equivalentes (40 g \approx 25 mL) de 1,8-dibromooctano (**2a**) en presencia de tres equivalentes de carbonato de potasio (15 g) y 18C6 en cantidades catalíticas, esto en 500 mL de acetona a reflujo durante 48 horas. La mezcla de reacción se filtró y se evaporó. Después se realizó una cromatografía en columna SiO₂ utilizando dos fases de elusión: la primera fue de hexano y la segunda de diclorometano (CH₂Cl₂); para obtener un producto aceitoso, compuesto **3b** con un rendimiento del 74%, 13.65 g.

Caracterización:

ATR FT-IR: 3390 (O-H) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.35 (m, CH₂, 8H), 1.43 (m, CH₂, 8H), 1.73 (m, CH₂, 4H), 1.86 (m, CH₂, 4H), 3.42 (t, CH₂-Br, J = 6.84 Hz, 4H), 3.94 (t, CH₂-O, J = 6.51 Hz, 4H), 4.62 (s, \emptyset -CH₂-O, 2H), 6.38 (t, C _{\emptyset} H_p, J = 2.23 Hz, 1H), 6.50 (d, C _{\emptyset} H_o, J = 2.25 Hz, 2H) ppm.

¹³C (CDCl₃, 80 MHz): 26.13 (CH₂), 28.27 (CH₂), 28.86 (CH₂), 29.34 (CH₂), 29.38 (CH₂), 32.96 (CH₂), 34.16 (CH₂-Br), 65.59 (CH₂-OH), 68.16 (CH₂-O), 100.76 (C _{\emptyset p}H), 105.26 (C _{\emptyset o}H), 143.43 (C _{\emptyset 1}H), 160.68 (C _{\emptyset 3}H) ppm.

Compuesto 5: esta reacción se llevó a cabo utilizando un equivalente de hidroquinona (5 g) y un equivalente de TBDMS-Cl (6.83 g) en presencia de un equivalente de imidazol (3.0914 g) en 200 mL de THF anhidro a cero grados

Celsius bajo atmósfera de argón. Tras 24 horas en agitación la mezcla de reacción se filtró, se evaporó y después se realizó una cromatografía en columna SiO₂ con dos fases de elusión, la primera de hexano y la segunda con una mezcla 1:1 de hexano/diclorometano. El compuesto (**5**) se obtuvo como un sólido blanco cristalino con un rendimiento del 73%, 16.21 g.

Caracterización:

ATR FT-IR: 3250.17 (O-H) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.24 (s, CH₃-Si, 6H), 1.05 (s, CH₃-C, 9H), 6.61 (s, OH, 1H), 6.76 (s, CH₀, 4H) ppm.

¹³C (CDCl₃, 80 MHz): δ = -4.33 (H₃C-Si), 18.34 (C-Si), 25.91 (H₃C-C), 116.41 (C₀₂), 121.05 (C₀₃), 149.40 (C₀₄), 149.82 (C₀₁-OH) ppm.

Compuesto 6: este compuesto intermediario se sintetizó mediante un acoplamiento de Williamson, haciendo reaccionar 13.26 g del compuesto **5** con 1.1 equivalentes de *tert*-butil bromoacetato (9.6 mL) en presencia de dos equivalentes de carbonato de potasio (16 g) y éter 18C6 en cantidades catalíticas; la reacción se realizó en 150 mL de acetona a reflujo durante 48 horas. Posteriormente se filtró, se evaporó el disolvente y se hizo una cromatografía por columna de SiO₂ con una mezcla 3:2 de diclorometano/hexano. El compuesto **6** se obtuvo con un rendimiento del 79%, 15.90 g.

Caracterización:

ATR FT-IR: 1753.21(C=O) cm⁻¹.

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): δ = 0.15 (s, $\text{H}_3\text{C-Si}$, 6H), 0.96 (s, $\text{H}_3\text{C-C-Si}$, 9H), 1.45 (s, $\text{H}_3\text{C-C-O}$, 9H), 4.42 (s, CH_2 , 2H), 6.74 (s, CH_\emptyset , 4H) ppm.

^{13}C (CDCl_3 , 80 MHz): δ = -4.45 ($\text{H}_3\text{C-Si}$), 18.21 (C-Si), 25.77 ($\text{H}_3\text{C-C-Si}$), 28.07 ($\text{H}_3\text{C-C-O}$), 66.53 (CH_2), 82.05 ($\text{H}_3\text{C-C-O}$), 115.62 ($\text{C}_{\emptyset 2}$), 120.64 ($\text{C}_{\emptyset 3}$, 2C), 150.06 ($\text{C}_{\emptyset 4}$), 152.62 ($\text{C}_{\emptyset 1}\text{-O-CH}_2$), 168.34 (C=O) ppm.

Compuesto 7: este compuesto se obtuvo mediante el tratamiento de 15.40 g (45.5 mmol) del compuesto **6** disuelto en THF a cero grados Celsius con una solución 1 M de fluoruro de tetrabutil amonio en THF durante 20 minutos agregando cantidades estequiométricas de la solución (45.5 mmol = 45.5 mL). Posteriormente se evaporó el THF, el producto crudo fue redisolto en diclorometano, se lavó cuidadosamente con agua y se secó con sulfato de sodio anhidro. Finalmente el producto puro fue purificado por cromatografía en columna de SiO_2 utilizando primero una mezcla 1:1 de diclorometano/hexano y, para extraer el producto, después se utilizó diclorometano. El compuesto **7** fue obtenido como un sólido blanco con un rendimiento del 74%, 7.68 g.

Caracterización:

ATR FT-IR: 3390 (O-H), 1728 (C=O) cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): δ = 1.48 (s, CH_3 , 9H), 4.45 (s, CH_2 , 2H), 5.35 (s, OH, 1H), 6.74 (s, $\text{C}_\emptyset\text{H}$, 4H) ppm.

^{13}C (CDCl_3 , 80 MHz): $\delta = 28.16$ (H_3C), 66.76 (H_2C), 82.84 ($\text{H}_3\text{C-C}$), 115.99 ($\text{C}_{\text{O}3}$), 116.30 ($\text{C}_{\text{O}2}$), 150.80 ($\text{C}_{\text{O}1-\text{OH}}$), 151.84 ($\text{C}_{\text{O}4}$), 169.20 (C=O) ppm.

Compuesto 8a (6G0-OH): para obtener este dendrón de generación cero se realizó un acoplamiento de Williamson entre 4 g (1 equivalente) del compuesto **3a** (núcleo) y 5.43 g (2.2 equivalentes) del compuesto **7**, con tres equivalentes (5 g) de carbonato de potasio y éter 18C6 en cantidades catalíticas; utilizando como disolvente 50 mL de acetona a reflujo durante 48 horas. Una vez concluida la reacción, la solución se filtró, en seguida se evaporó y finalmente el producto crudo se hizo pasar por una columna de SiO_2 : iniciando con una solución 7:3 diclorometano/hexano como eluyente y posteriormente se fue incrementando lentamente la polaridad hasta alcanzar una concentración de 2% $_{\text{V/V}}$ de acetona en diclorometano. El compuesto 6G0-OH (**8a**) fue obtenido como un aceite amarillento con un rendimiento del 85%, 5.49 g.

Caracterización:

ATR FT-IR: 3448 (O-H), 1747 (C=O) cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 1.482$ (s, CH_3 , 18H), 1.51 (m, CH_2 , 8H), 1.79 (m, CH_2 , 8H), 3.93 (m, $\text{CH}_2\text{-O}$, 8H), 4.45 (s, $\text{CH}_2\text{-CO}$, 4H), 4.61 (s, $\text{CH}_2\text{-OH}$, 2H), 6.37 (t, $\text{C}_\text{O}\text{H}_\text{p}$, $J = 2.25$ Hz, 1H), 6.50 (d, $\text{C}_\text{O}\text{H}_\text{o}$, $J = 2.4$ Hz, 2H), 6.82 (s, $\text{C}_\text{O}\text{H}'_{\text{o,m}}$, 8H) ppm.

^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 25.84$ (CH_2), 28.02 (CH_3), 29.17 (CH_2), 29.27 (CH_2), 65.30 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 66.52 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CO}$), 67.82 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 68.36 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 82.19 ($\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$),

100.46 (C_{Ø4(p)}), 105.03 (C_{Ø2(o)}), 115.33. (C_{Ø3'(m')}), 115.66 (C_{Ø2'(o')}), 143.31 (C_{Ø1}), 152.01 (C_{Ø1'}), 153.83 (C_{Ø4'}), 160.43 (C_{Ø3}), 168.38 (C=O) ppm.

Compuesto 8b (8G0-OH): para obtener este dendrón de generación cero se realizó un acoplamiento de Williamson entre 4.5 g (1 equivalente) del compuesto **3b** (núcleo) y 4.83 g (2.2 equivalentes) del compuesto **7** (periferia), con tres equivalentes (5 g) de carbonato de potasio y éter 18C6 en cantidades catalíticas; utilizando como disolvente 50 mL de acetona a reflujo durante 48 horas. Una vez concluida la reacción, la solución se filtró, en seguida se evaporó y finalmente el producto crudo se hizo pasar por una columna de SiO₂; iniciando con una solución 7:3 diclorometano/hexano como eluyente y posteriormente se fue incrementando lentamente la polaridad hasta alcanzar una concentración de 2%_{V/V} de acetona en diclorometano. El compuesto 8G0-OH (**8b**) se obtuvo como un aceite amarillento con un rendimiento del 61%, 4.23 g.

Caracterización:

ATR FT-IR: 3522 (O-H), 1752 (C=O) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.39 (m, CH₂, 8H), 1.45 (m, CH₂, 8H), 1.48 (s, CH₃, 18H), 1.75 (m, CH₂, 8H), 3.89 (t, CH₂-O, J = 6.45 Hz, 4H), 3.93 (t, CH₂-O, J = 6.6 Hz, 4H), 4.45 (s, CH₂-CO, 4H), 4.61 (s, CH₂-OH, 2H), 6.37 (t, C_ØH_p, J = 2.25 Hz, 1H), 6.50 (d, C_ØH_o, J = 2.4 Hz, 2H), 6.82 (s, C_ØH_{o',m'}, 8H) ppm.

¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ = 25.94 (CH₂), 28.01 (CH₃), 29.19 (CH₂), 29.23 (CH₂), 29.26 (CH₂), 29.29 (CH₂), 65.38 (CH₂-OH), 66.56 (CH₂-CO), 67.96 (CH₂-O),

68.48 (CH₂-O), 82.15 (C-CH₃), 100.52 (C_{Ø4(p)}), 105.02 (C_{Ø2(o)}), 115.32 (C_{Ø3'(m')}), 115.67 (C_{Ø2'(o')}), 143.22 (C_{Ø1}), 152.00 (C_{Ø1'}), 153.87 (C_{Ø4'}), 160.49 (C_{Ø3}), 168.36 (C=O) ppm.

Compuesto 9a (6G0-Br): 2.43 g del dendrón 6G0-OH (**8a**) se disolvieron, junto con 1.6 g (1.2 equivalentes) del tetrabromuro de carbono, en 150 mL de THF anhidro a cero grados Celsius bajo atmósfera de argón. Una vez alcanzada la temperatura se agregaron 1.2 equivalentes de trifetilfosfina (1.3 g). La reacción se dejó en agitación durante una noche. Posteriormente la mezcla de reacción se filtró, se evaporó suavemente el THF y se purificó por columna de SiO₂, utilizando dos fases de elusión, la primera de hexano, la segunda de hexano/acetato de etilo 80:20 %_{v/v} para extraer el producto **9a**. El compuesto **9a** se obtuvo como un aceite amarillento con un rendimiento del 76%, 2.00 g.

Caracterización:

ATR FT-IR: no se observa (O-H)

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 1.48 (s, CH₃, 18H), 1.52 (m, CH₂, 8H), 1.77 (m, CH₂, 8H), 3.91 (t, CH₂, J = 6.45 Hz, 4H), 3.94 (t, CH₂, J = 6.45 Hz, 4H), 4.40 (s, CH₂-Br, 2H), 4.45 (s, CH₂-CO, 4H), 6.38 (t, C_ØH_p, J = 2.1 Hz, 1H), 6.51 (d, C_ØH_o, J = 2.4 Hz, 2H), 6.825 (s, C_ØH_{o',m'}, 8H) ppm.

¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ = 25.78 (CH₂), 27.98 (CH₃), 29.20 (CH₂), 33.70 (CH₂-Br), 66.56 (CH₂-CO), 67.88 (CH₂-O), 68.34 (CH₂-O), 82.26 (CH₂-OCO), 101.40

(C_{Ø4(p)}), 107.40 (C_{Ø2(o)}), 115.23 (C_{Ø3'(m')}), 115.48 (C_{Ø2'(o')}), 139.52 (C_{Ø1}), 151.97 (C_{Ø1'}), 153.80 (C_{Ø4'}), 160.25 (C_{Ø3}), 168.44 (C=O) ppm.

Compuesto 9b (8G0-Cl): se preparó disolviendo 2 g del dendrón **8b** junto con 2 mL piridina (10 equivalentes) en 50 mL de diclorometano. La disolución se enfrió a cero grados Celsius y se colocó bajo atmósfera de argón para agregar el cloruro de tionilo (3 equivalentes, 0.88 g); en seguida se llevó la mezcla a reflujo manteniendo una temperatura de 40°C dejándola en agitación durante cuatro horas. El producto crudo de esta reacción se hizo reaccionar directamente en las condiciones de Williamson para obtener al dendrón de primera generación 8G1-OH. El producto crudo de la reacción se caracterizó únicamente por IR.

Caracterización:

FT-IR: 3043.61 (CH_Ø), 2929.41 (CH_{al}), 2854.00 (O-CH_{al}), 1749.57 (C=O), 1591.85 (C-C_Ø), 1503.86 (C-C_Ø), 1454.02 (CH₃ y CH₂), 1390.56 (CH₃), 1366.70 (C-CH₃), 1207.25 (CØ-O-C_{al}), 734.14 (CH₂, n > 4) cm⁻¹.

Compuesto 10a (6G1-OH): este dendrón de primera generación (Figura 24) se preparó mediante un acoplamiento de Williamson, utilizando 1.45 g del compuesto 6G0-Br (**9a**) (2.2 equivalentes), 0.11 g del compuesto **1** (3,5-dihydroxibencil alcohol), 3 equivalentes de carbonato de potasio (0.33 g) y éter 18C6 en cantidades catalíticas; esto en 50 mL de acetona a reflujo durante 72 horas. Tras este tiempo la mezcla de reacción se filtró, se evaporó la acetona y el

producto crudo se purificó en una columna de SiO₂. Ésta se inició con diclorometano, y se fue aumentando lentamente la concentración de acetona hasta alcanzar un 5 %_{v/v} que es el medio en el que eluye el dendrón **10a** (6G0-OH). El compuesto **10a** fue obtenido como un aceite amarillento con un rendimiento del 65%, 0.9251 g.

Caracterización:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.48 (s, 36H), 1.78 (m, 24H), 1.94 (m, 8H), 3.90 (m, 16H), 4.45 (s, 8H), 4.60 (s, 2H), 4.95 (s, 4H), 6.50 (m, 9H), 6.82 (s, 16H) ppm.

¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ = 25.76 (CH₂), 27.95 (CH₃), 29.09 (CH₂), 29.20 (CH₂), 65.31 (CH₂-OH), 66.45 (CH₂-CO), 67.77 (CH₂-O), 68.30 (CH₂-O), 70.25 (Ø-CH₂-O), 82.27 (C-CH₃), 100.42(C_{Ø4(p'')}), 101.68 (C_{Ø4(p)}), 105.38 (C_{Ø2(o)}), 105.57 (C_{Ø2(o'')}), 115.27 (C_{Ø3'(m')}), 115.60 (C_{Ø2'(o')}), 139.23 (C_{Ø1}), 143.61 (C_{Ø1''}), 151.93 (C_{Ø1'}), 153.75 (C_{Ø4'}), 157.22 (C_{Ø3}), 160.34 (C_{Ø3''}), 168.69 (C=O) ppm.

Compuesto 10b (8G1-OH): el producto crudo de la reacción para obtener el compuesto **9b** se hizo reaccionar directamente (considerando un 60% de rendimiento) con el alcohol 3,5-dihidroxibencílico (0.1 g) en las condiciones de Williamson (1 g de carbonato de potasio, 18C6 catalítico, 50 mL de acetona a reflujo durante 72 horas). Se obtuvieron 217 mg puros del compuesto **10b** (8G1-OH), suficientes como para realizar la caracterización por RMN y por FTIR y para poder realizar la incorporación de este compuesto a las películas ultradelgadas de Langmuir-Blodgett.

Caracterización:

^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): $\delta = \delta$ 1.39 (m, CH_2 , 16H), 1.45 (m, CH_2 , 16H), 1.49 (s, CH_3 , 36H), 1.75 (m, CH_2 , 16H), 3.91 (m, $\text{CH}_2\text{-O}$, 16H), 4.45 (s, $\text{CH}_2\text{-CO}$, 8H), 4.60 (s, $\text{CH}_2\text{-OH}$, 2H), 4.95 (s, $\text{O-CH}_2\text{-O}$, 4H), 6.39 (t, $\text{C}_\theta\text{H}_p$, $J = 2.25$ Hz, 2H), 6.45 (s, $\text{C}_\theta\text{H}_p$, 1H), 6.51 (s, $\text{C}_\theta\text{H}_o$, 2H), 6.53 (d, $\text{C}_\theta\text{H}_o$, $J = 2.4$ Hz, 4H), 6.82 (s, $\text{C}_\theta\text{H}_{o',m'}$, 16H) ppm.

^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta =$ 26.12 (CH_2), 28.22 (CH_3), 29.43 (CH_2), 65.20 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 66.75 ($\text{CH}_2\text{-CO}$), 68.19 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 68.73 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 70.14 ($\text{O-CH}_2\text{-O}$), 82.47 (C-CH_3), 100.95 ($\text{C}_{\theta 4(p'')}$), 101.73 ($\text{C}_{\theta 4(p)}$), 105.50 ($\text{C}_{\theta 2(o)}$), 105.87 ($\text{C}_{\theta 2(o'')}$), 115.57 ($\text{C}_{\theta 3'(m')}$), 115.89 ($\text{C}_{\theta 2'(o')}$), 139.33 ($\text{C}_{\theta 1}$), 143.61 ($\text{C}_{\theta 1''}$), 152.18 ($\text{C}_{\theta 1'}$), 154.06 ($\text{C}_{\theta 4'}$), 157.63 ($\text{C}_{\theta 3}$), 160.61 ($\text{C}_{\theta 3''}$), 168.69 (C=O) ppm.

5. Resultados y discusión

5.1 Síntesis de los dendrones tipo Octopus

La estructura de los compuestos intermediarios (**3a**, **3b**, **5**, **6**, **7** y **9a**) y de los dendrones 6G0-OH (**8a**), 6G1-OH (**10a**), 8G0-OH (**8b**) y 8G1-OH (**10b**) fue confirmada por RMN de ^1H y de ^{13}C y por espectros de FT-IR (ATR). Los espectros de los compuestos **3a**, **3b**, **5**, **6**, **7**, **8a**, **8b**, **9a**, **10a** y **10b** de RMN de ^1H , ^{13}C e IR aparecen al final del documento en un anexo.

Núcleos tipo Octopus

Los núcleos tipo octopus, compuestos **3a** y **3b** (Figura 26), se obtuvieron como unos aceites viscosos con rendimiento 79 y 74% respectivamente. La espectroscopia IR mostró una banda ancha en el intervalo $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ que confirmó la presencia del grupo hidroxilo en ambas moléculas (en 3385.76 cm^{-1} para **3a** y en 3390.47 cm^{-1} para **3b**).

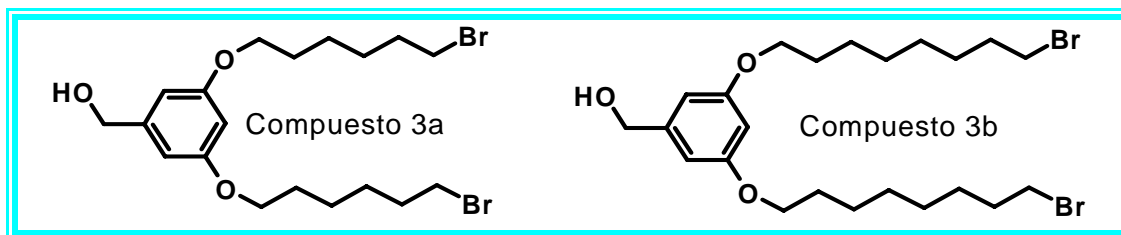


Figura 26: Núcleos tipo octopus (compuestos **3a** y **3b**).

Por otro lado, el estudio de resonancia magnética nuclear permitió confirmar la estructura de los compuestos **3a** y **3b**. A continuación se presentan los espectros de RMN ^1H de estos dos compuestos (Figura 27).

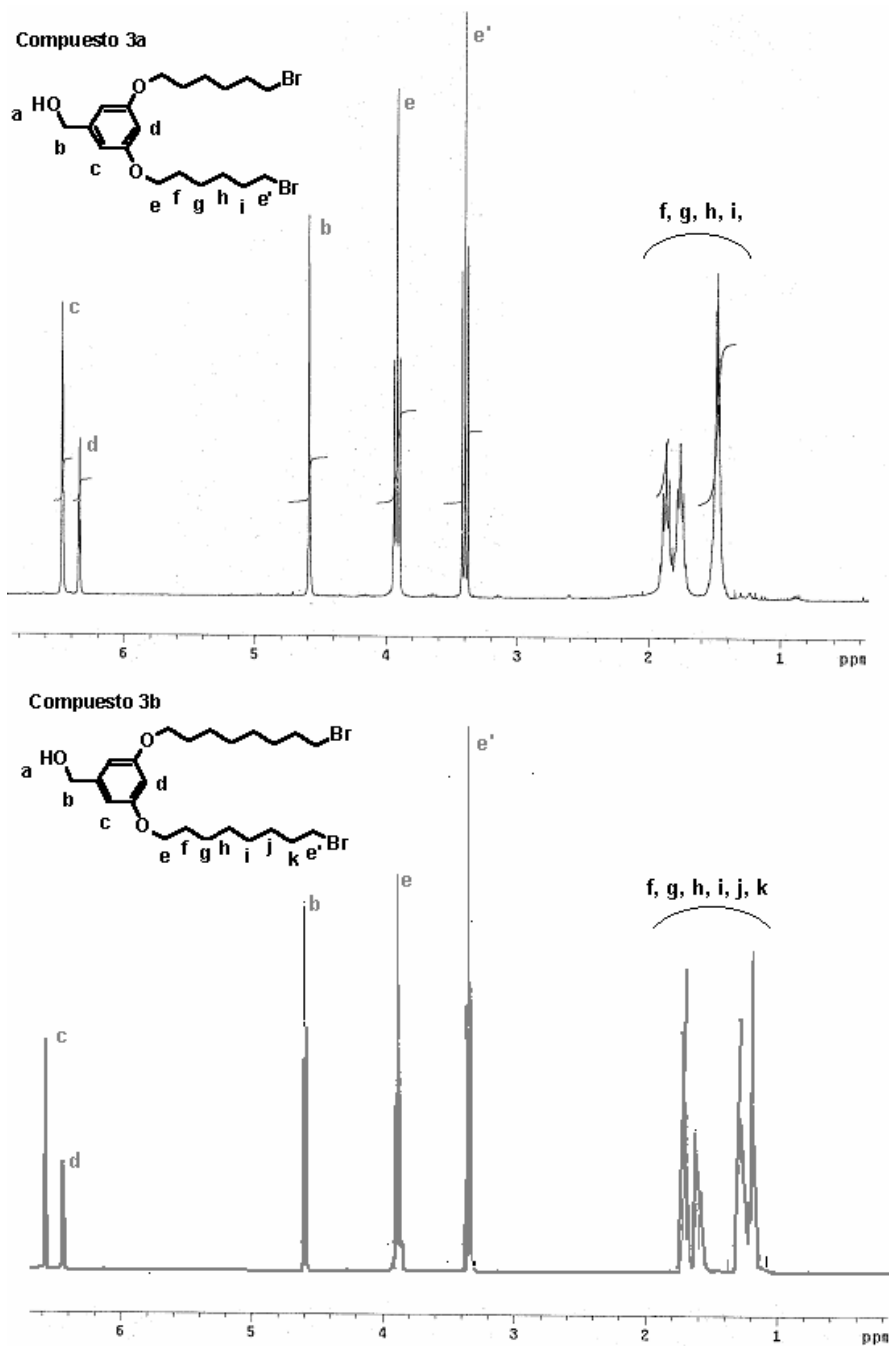


Figura 27: Espectros de RMN ^1H de los compuestos **3a** y **3b**.

En los espectros de la figura anterior se observan tres multipletes (CH_2 , 16H) para el compuesto **3a** (Señales correspondientes a: f, g, h, i) y cuatro multipletes (CH_2 , 24H) para el **3b** (Señales correspondientes a: f, g, h, i, j, k) en la región de campo alto (1-2 ppm) que corresponden a los carbonos internos de las cadenas alifáticas; a menor campo, en ambos espectros se observan dos triplete en 3.42 (Señal e) y en 3.94 ppm (Señal e') con $J = 6.8$ y 6.5 Hz que corresponden, respectivamente, a los hidrógenos de los metilenos unidos al oxígeno y al bromo; a 4.6 ppm (Señal b) se observa en ambos espectros un singulete que corresponde a los dos protones bencílicos; por último, en la región de campo bajo se observan las señales correspondientes a los protones aromáticos. Un triplete en (Señal d) 6.37 ppm ($J = 2.25$ Hz) para **3a** y en 6.38 ppm ($J = 2.23$ Hz) para **3b** (posición *para*) y un doblete correspondiente a la posición *orto* (Señal c) en 6.50 ppm ($J_{3a} = 2.40$ Hz, $J_{3b} = 2.25$ Hz) para ambos compuestos.

Grupo Periférico

Los compuestos **5**, **6** y **7** se obtuvieron con un rendimiento del 73, del 79 y del 74%, respectivamente. La manera más simple hacer el seguimiento del avance en la síntesis del compuesto **7** es por medio de la comparación de los espectros de infrarrojo de estos tres compuestos (Figura 28).

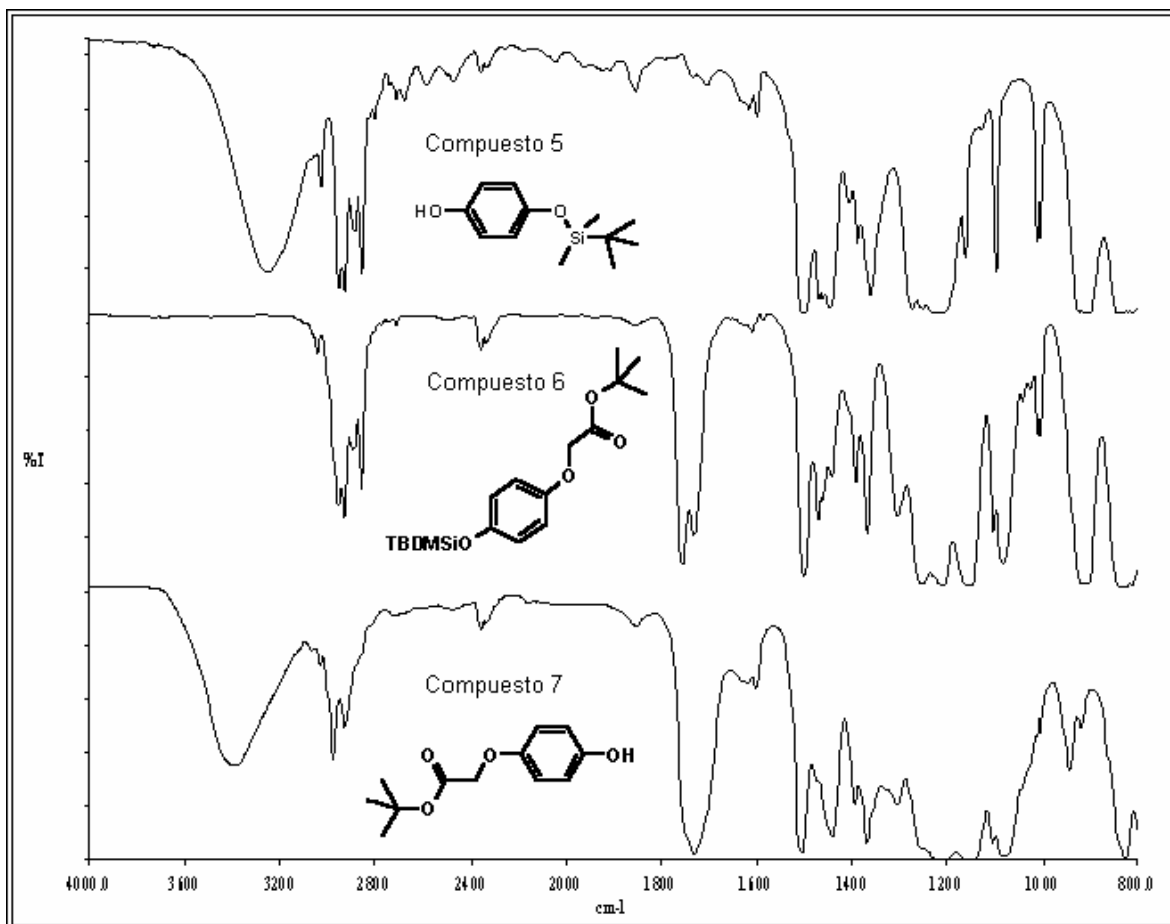


Figura 28: Seguimiento por FT-IR ATR de la síntesis del grupo periférico.

En el espectro superior de la figura anterior (compuesto **5**) se observa la presencia de grupos aromáticos (3027.44 cm^{-1}), de carbonos alifáticos (2950 cm^{-1}), esto indica que la protección de uno de los grupos hidroxilo de la hidroquinona (compuesto **4**) se llevó a cabo; así mismo se observa la presencia del grupo hidroxilo (3250.17 cm^{-1}), que confirma que únicamente uno de estos grupos está protegido. La banda de alargamiento anterior ya no se observa en el espectro de IR del compuesto **6**, debido a la reacción sobre este grupo funcional del terbutil bromo-acetato en las condiciones de Williamson; por lo cual, en el espectro de IR

de este compuesto se observa una banda intensa debida a la presencia del grupo carbonilo (1753.47 cm^{-1}), la cual prevalece en el tercer espectro (correspondiente al compuesto **7**) en el que reaparece, tras la desprotección selectiva, una señal ancha e intensa (3390.31 cm^{-1}) debida al alargamiento del grupo hidroxilo presente en la estructura molecular.

Estos compuestos también fueron caracterizados por RMN, en la Figura 29 se muestran los espectros de RMN de ^1H .

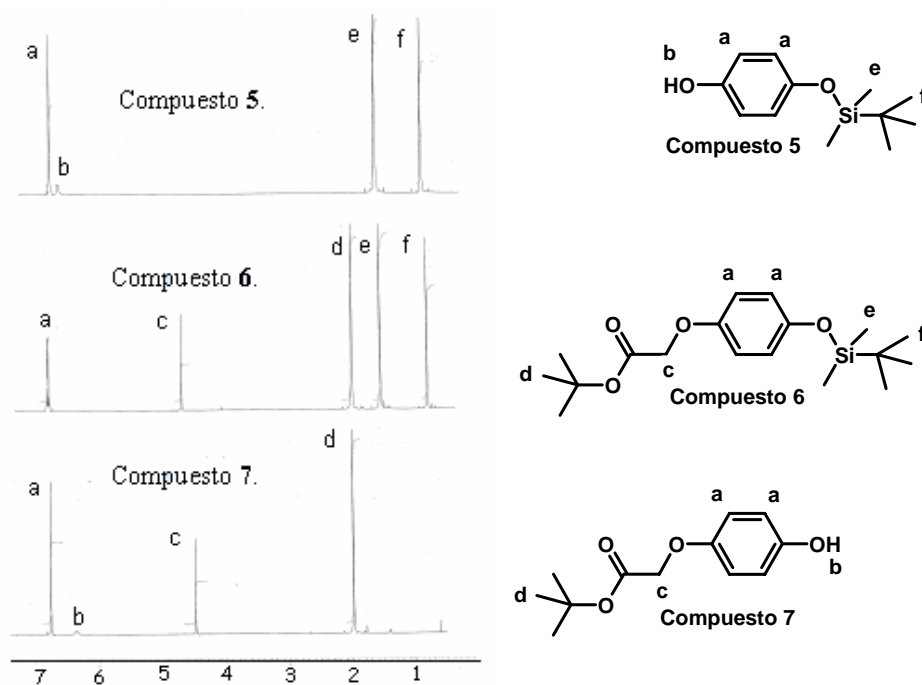


Figura 29: Espectros de RMN ^1H de los compuestos **5**, **6** y **7**.

En los espectros de anteriores podemos observar la constancia de la señal debida a los cuatro protones aromáticos (singulete que aparece alrededor de 6.7 ppm, Señal a). Para el compuesto **5** se observan dos singuletes en campo alto: 0.24 (Señal f) y 1.05 ppm (Señal e) que integran, respectivamente, para los 6H de los

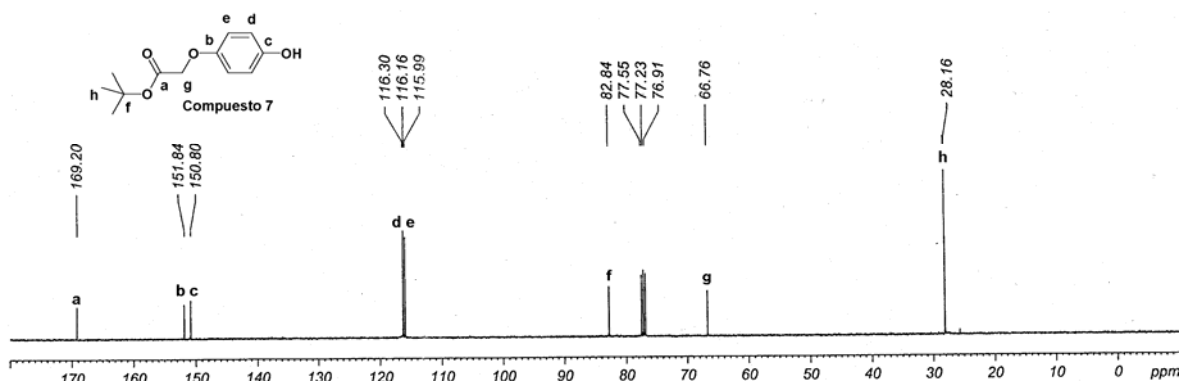
dos metilos y para los 9H del terbutilo del grupo protector (TBDMS) –están desplazadas a mayor campo debido a la cercanía del silicio; para este mismo compuesto, en RMN de ^{13}C se observa una señal a -4.33 ppm debida a los metilos ligados al silicio y otra en 18.34 ppm debida al carbono cuaternario ligada a este último heteroátomo; en 25.91 ppm se observa la señal correspondiente a los metilos del *terbutilo*. En la región aromática se observan cuatro tipos de carbonos, dos cuaternarios que aparecen en 149.04 y en 149.82 ppm y dos CH's que aparecen en 116.41 y en 121.05 ppm.

Para el compuesto **6** en RMN de ^1H se observan dos nuevas señales una a 1.45 ppm (Señal d) correspondiente al terbutilo y otra a 4.42 ppm (Señal c) del metilo alfa a carbonilo y a oxígeno, que integran para 9H y para 2H, respectivamente; además se observa el singulete en 6.74 ppm (Señal a) de los protones aromáticos y las dos señales debidas a los dos tipos de metilos del grupo protector (en 0.15 y 0.96 ppm, Señales f y e). La eficiencia de la reacción para la síntesis de este compuesto, fue confirmada por la ausencia de la banda de alargamiento del enlace O-H por espectroscopia de infrarrojo y por la presencia de una señal intensa debida al alargamiento del doble enlace del carbonilo (1753.47 cm^{-1}).

Posteriormente, el éxito en la desprotección del compuesto **6** se confirmó con la aparición de una banda ancha e intensa en 3390.31 cm^{-1} debida al alargamiento del enlace hidrógeno-oxígeno; así mismo prevalece una banda en 1728 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo del compuesto **7**. En el espectro de

^1H RMN del compuesto **7** se observan cuatro señales; una a 1.48 ppm (Señal d) debida al terbutilo, otra a 4.45 ppm (Señal c) debida al metileno, una a 5.35 ppm (Señal b) correspondiente al protón del grupo hidroxilo y la de los cuatro protones aromáticos se observa a 6.74 ppm (señal a). Estas señales integran para 9, 2, 1 y 4H respectivamente.

La estructura del compuesto **7** también se confirmó con RMN de ^{13}C , a continuación se muestra el espectro (Figura 30).



En este espectro se observa la señal de los metilos del terbutilo en 28.16 ppm (Señal h), el metileno se observa en 66.76 ppm (Señal g), y al carbono cuaternario del terbutilo a 82.84 ppm (Señal f). En 115.99, 116.30, 150.80 y 151.84 ppm se observa a las señales de los cuatro tipos de carbonos aromáticos, las dos primeras corresponde a los CH's (Señales d y e) y las dos siguientes a los carbonos cuaternarios (Señales b y c); de estas cuatro señales la de menor desplazamiento corresponde a la posición tres del anillo, la siguiente a posición

dos, la siguiente a posición uno, y de estas cuatro, la de mayor desplazamiento a la posición cuatro; por último, en 169.20 ppm se observa la señal del carbonilo (Señal a).

Dendrones tipo Octopus de Generación Cero

Los dendrones de la generación cero 6G0-OH (**8a**) y 8G0-OH (**8b**) fueron obtenidos como unos aceites amarillentos a través de acoplamiento de Williamson con un rendimiento del 83 y del 61%, respectivamente. La presencia del grupo funcional hidroxilo fue confirmada por espectroscopia infrarroja, estos espectros mostraron unas bandas anchas e intensas características del alargamiento del enlace hidrógeno-oxígeno. Esta banda se observa en 3448.49 cm^{-1} para el compuesto **8a**, mientras que para el compuesto **8b** esta aparece en 3521.89 cm^{-1} . Así mismo, las estructuras fueron confirmadas con estudios de RMN, a continuación se muestran los espectros de RMN ^1H de estos dos compuestos (Figura 31).

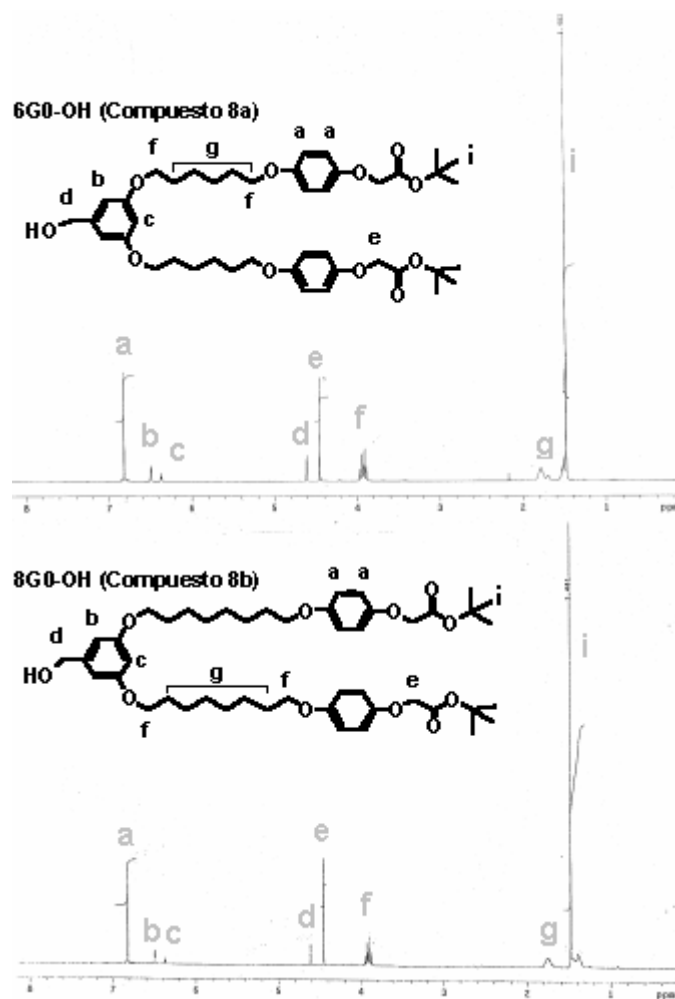


Figura 31: Espectros de RMN ^1H de los dendrones de generación cero (compuestos **8a** y **8b**).

En los espectros de ^1H se observan 3 señales (g, i) en la región de campo alto (1-2 ppm) que integran para 34H para **8a** y 42H para **8b**, de los cuales 18H corresponden a los terbutilos terminales ($\text{C}_t\text{-H}$, Señal i) en ambos casos, mientras que el resto corresponde a los protones internos de las cadenas alifáticas ($\text{C}_{2,3,4,5}\text{-H}$ y $\text{C}_{2,3,4,5,6,7}\text{-H}$, Señales g). Alrededor de 3.9 ppm (Señal f) se observan dos tripletes debidos a los protones alfa a oxígeno ($\text{C}_{1,6}\text{-H}$ y $\text{C}_{1,8}\text{-H}$); a 4.45 ppm (Señal e) se observa un singlete (4H) que corresponde a los protones alfa al grupo carbonilo

(C_b-H), mientras que a 4.61 ppm (Señal d) se observa un singulete (2H) que corresponde a los protones alfa al hidroxilo (C_a-H). En la región aromática, se observan tres señales: un triplete a 6.37 ppm ($J = 2.3$ Hz) que corresponde al protón *para* (C_p-H, Señal c) al grupo bencílico; un doblete a 6.5 ppm que corresponde a los protones *orto* del grupo bencílico (C_o-H, Señal b), el desdoblamiento de estas señales confirma que se trata de un anillo trisustituido, con dos protones equivalentes acoplados a un tercero, con una relación de integrales de dos a uno; por último se observó un singulete a 6.8 ppm (Señal a) que corresponde a los cuatro protones aromáticos del grupo periférico (C_{o',m'}-H); la relación de integrales, confirmó que esta señal corresponde a cuatro protones equivalentes.

En los espectros de RMN de ¹³C de estos compuestos (**8a** y **8b**) se observa la presencia de cuatro carbonos aromáticos cuaternarios (Figura 32), y un carbonílico, que confirmaron la presencia de los dos sistemas aromáticos en ambas estructuras moleculares.

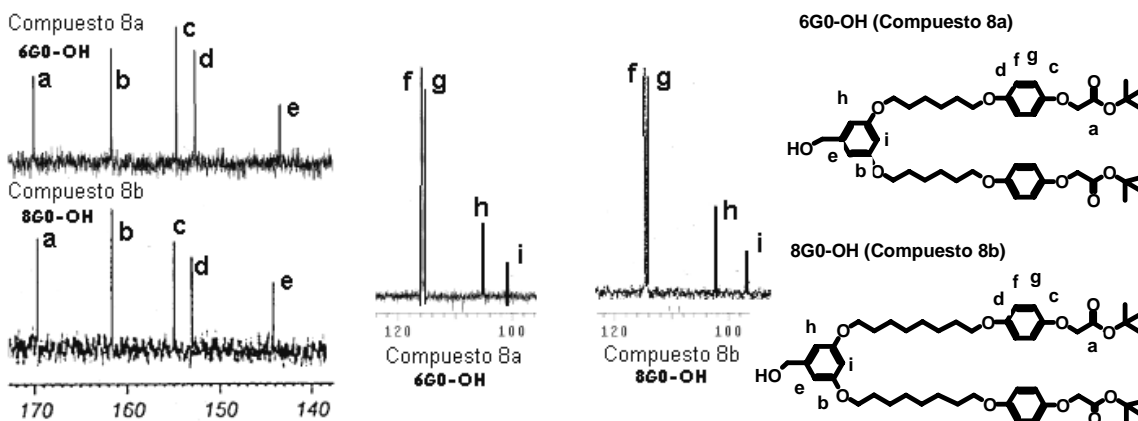


Figura 32: Ampliaciones de la región de carbonos aromáticos del espectro de RMN de ^{13}C de los dendrones de generación cero (compuestos **8a** y **8b**); Derecha carbonos aromáticos cuaternarios, en medio, CH's aromáticos.

El carbonilo aparece con el mayor desplazamiento químico en 168.4 ppm en ambos espectros (Señal a), las señales (c, d) de los carbonos cuaternarios correspondientes al anillo *para*-sustituido están en 153.83 y en 152.01 ppm para **8a**, y en 153.87 y en 152.00 para **8b** –la de menor desplazamiento químico es la ligada al oxígeno de la cadena alifática (Señal d) mientras que la de mayor desplazamiento corresponde a la posición *para* (Señal c); las señales (b, e) cuaternarias del anillo tri-sustituido aparecen en 160.43 ppm y en 143.31 ppm para **8a** y en 160.49 ppm y 143.22 ppm para **8b** (rodeando a las señales cuaternarias del otro anillo), la primera de estas señales para ambos compuestos pertenece a la posición meta (b), mientras que la segunda (e) corresponde a la posición 1, es decir, pertenece al carbono aromático unido a la función bencílica.

Adicionalmente, en la región de aromática (Figura 32, derecha) del espectro de resonancia magnética nuclear de carbono trece de estos dos compuestos (**8a** y **8b**) se observan cuatro señales debidas a los cuatro tipos de CH's aromáticos

presentes en las moléculas (estas señales están localizadas entre 100 y 120 ppm). De estas cuatro señales, las dos de mayor desplazamiento químico corresponden al anillo *para*-sustituido (Señales f, g) y aparecen en 115.33 y en 115.66 ppm para el compuesto **8a** y en 115.32 y en 115.67 ppm para el compuesto **8b**; de éstas, la de menor desplazamiento (Señal g) corresponde a los cuatro CH's de la posición *orto* y la de mayor desplazamiento (Señal f) a los cuatro CH's de la posición *meta* de estos dos anillos. De las cuatro señales, las de menor desplazamiento químico (Señales h, i) corresponden a las posiciones dos y cuatro del anillo tri-sustituido, la que aparece en 105.02 ppm para **8a** y en 105.3 para **8b** corresponde a los dos CH's en la posición dos (Señal h); y la que se observa en 100.46 ppm para **8a** y en 100.52 ppm para **8b**, corresponde al CH en la posición cuatro (Señal i).

A continuación aparece la región de carbonos alifáticos del espectro de RMN de ^{13}C de estos mismos compuestos (**8a** y **8b**) (Figura 33).

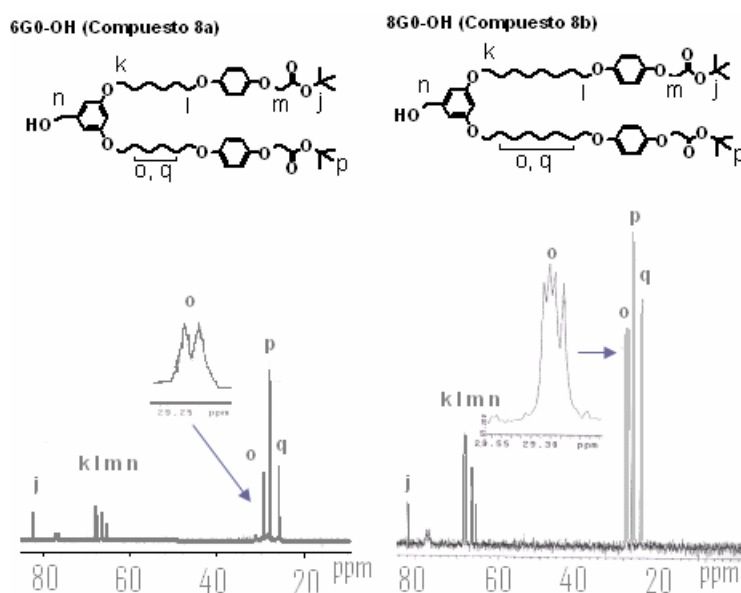


Figura 33: Región alifática de los espectros de RMN de ^{13}C de los dendrones de generación cero (compuestos **8a** y **8b**).

En esta región de los espectros se observa una señal (j) en 82.19 ppm para **8a** y en 82.15 ppm para **8b** correspondiente al carbono cuaternario del grupo funcional terbutilo. En estos mismos espectros, entre 20 y 70 ppm, se observan las señales de los diferentes carbonos alifáticos presentes en ambas moléculas, pudiéndose distinguir a los cuatro tipos de metilenos unidos a oxígeno (cuatro señales que aparecen alrededor de 67 ppm, Señales n, m, l, k), las cuales poseen los siguientes desplazamientos químicos para el compuesto **8a**: 65.30, 66.52, 67.82 y 68.36 ppm; mientras que para el compuesto **8b** los desplazamientos químicos son: 65.38, 66.56, 67.96 y 68.48 ppm (la primera de estas señales corresponde al metileno bencílico, la segunda al metilo alfa al carbonilo y las dos últimas a los metilos unidos a oxígeno de las cadenas alifáticas); también se puede distinguir al metilo (Señal p), esta señal aparece en 28 ppm; y a los metilenos internos de las cadenas alifáticas (Señales o y Señal q) que aparecen alrededor de la señal del metilo. Para el compuesto **8a** se distinguen tres señales: 25.84 (Señal q), 29.17 y 29.27 ppm (Señales o), los carbonos tres y cuatro de la cadena alifática son equivalentes; y cinco señales para el compuesto **8b**: 25.94 (Señal q), 29.19, 29.23, 29.26 y 29.29 ppm (Señales o), los carbonos cuatro y cinco presentan desplazamiento químico equivalente, es decir, dos señales adicionales –para este último– debidas al incremento en dos metilenos en el largo de la cadena alifática. Para ambos compuestos, las de menor desplazamiento corresponden a las señales de los carbonos equivalentes mencionados con anterioridad.

La información anterior confirmó la estructura molecular de los dendrones 6G0-OH (**8a**) y 8G0-OH (**8b**) y por tanto el éxito en la síntesis de la generación cero de los dendrones tipo octopus, por lo que se procedió a realizar el crecimiento generacional, realizando en primera instancia la activación de la función bencílica para posteriormente llevar a cabo el crecimiento generacional por medio de un acoplamiento de Williamson.

Dendrones tipo Octopus Intermediarios

Los dendrones activados tipo octopus de generación cero, **9a** y **9b**, fueron caracterizados por FT-IR ATR (Figura 34).

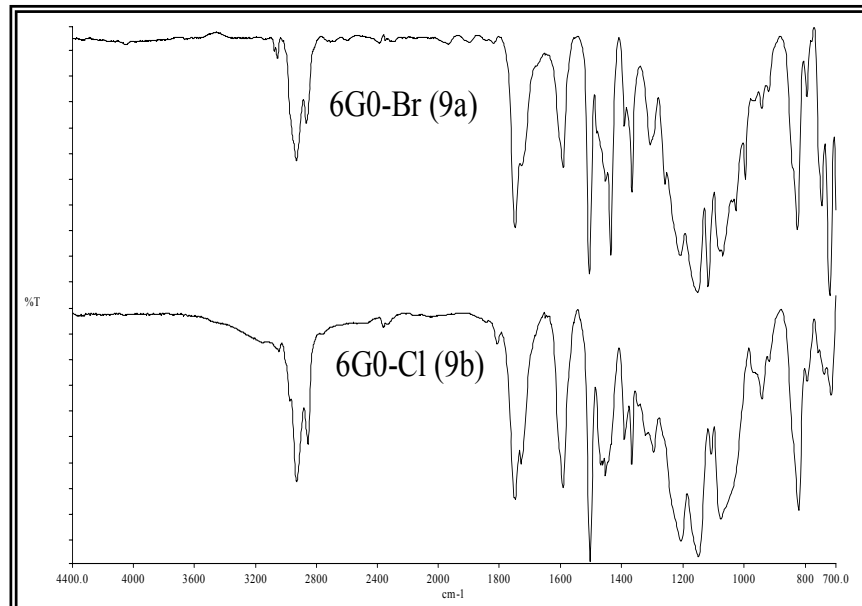


Figura 34: Espectros de IR de los dendrones intermediarios **9a** y **9b**, en los cuales no se observa la señal correspondiente a la vibración O-H alrededor de 3300 cm⁻¹.

Es de gran interés observar la ausencia de la banda característica del hidroxilo en la región de $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ en los espectros de IR para los dendrones intermediarios **9a** y **9b** debida al alargamiento del enlace O-H, esto demostró la eficiencia en la activación de los compuesto para el subsiguiente acoplamiento de Williamson.

La mezcla de reacción para la síntesis del compuesto **9b** (8G0-Cl) no fue purificada, ésta se caracterizó únicamente por infrarrojo. En 3043.61 cm^{-1} se observó una banda de vibración de tensión de baja intensidad característica de los grupos aromáticos, ésta estuvo acompañada por una banda de intensidad media en 1591.85 cm^{-1} , debida al enlace $C_{al}\text{-}C_{\emptyset}$. En 2929.41 cm^{-1} se observó la banda intensa correspondiente a la vibración de tensión del enlace carbono hidrógeno de los grupos alifáticos; en seguida, en 2854.00 cm^{-1} se observó la banda característica de los éteres tipo O-CH₂. La presencia de los metilos y metilenos se corroboró con una banda que apareció en 1454.02 cm^{-1} ; mientras que la presencia del grupo funcional terbutilo fue confirmada con la observación de dos bandas, una fuerte en 1207.29 cm^{-1} y un doblete de intensidad media, con máximos en 1390.26 y en 1366.70 cm^{-1} . Por último –en cuanto a grupos alifáticos–, en 714.71 cm^{-1} se observó la banda de baja intensidad debida a las cadenas alifáticas de más de cuatro carbonos. En 1749.57 cm^{-1} se observó la banda intensa del doble enlace carbono oxígeno del éster alifático y en 1207.29 cm^{-1} se observó la banda de vibración de tensión simétrica del enlace $C_{\emptyset}\text{-}O\text{-}C_{al}$.

Cabe notar que no hay diferencias considerables entre los espectros de infrarrojo de los seis dendrones sintetizados a parte de la ausencia de la banda característica del enlace oxígeno-hidrógeno para los dendrones **9a** y **9b**. El compuesto **9a** adicionalmente se caracterizó por RMN.

En el espectro de RMN ^1H de este compuesto se observa que la señal del bencilo que aparece en 4.61 ppm para el compuesto **8a** desaparece, y con el bromo como sustituyente, en lugar del hidroxilo, se observa una señal en 4.40 ppm correspondiente a los hidrógenos unidos a este mismo carbono (Figura 35).

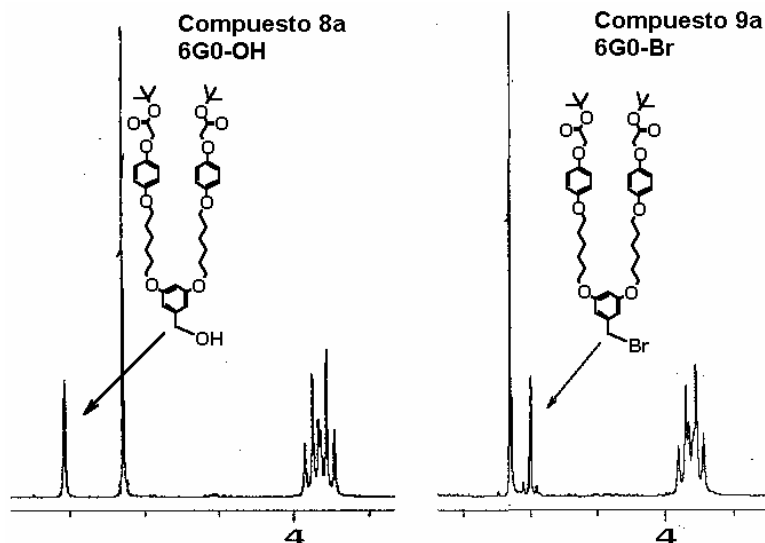


Figura 35: Ampliaciones de los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **8a** y **9a** donde se puede apreciar la diferencia en el desplazamiento químico de los protones bencílicos.

En el espectro de RMN de ^{13}C de este mismo compuesto (**9a**) la señal del metileno unido al bromo aparece en 33.70 ppm, mientras que para el compuesto **8a** al estar este carbono unido al hidroxilo la señal aparece en 65.30 ppm (Figura 36).

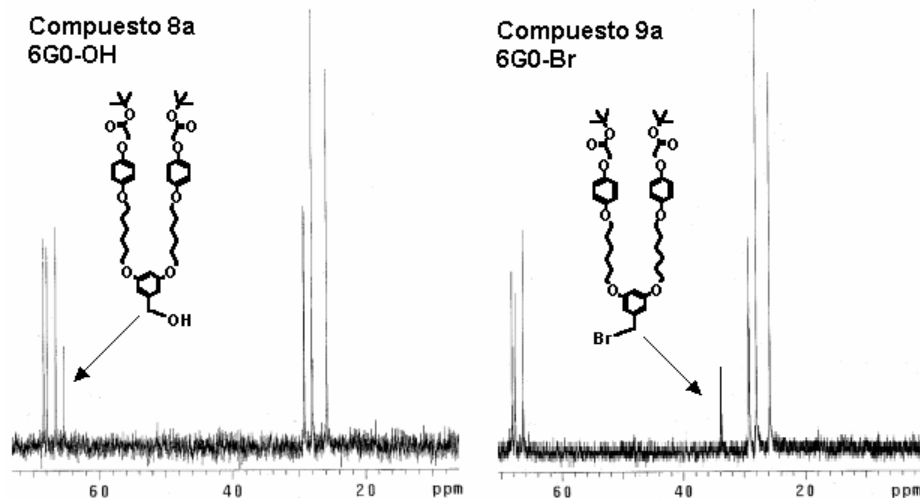


Figura 36: Ampliaciones de los espectros de RMN de ^{13}C de los compuestos **8a** y **9a** donde se puede apreciar la diferencia en el desplazamiento de los protones bencílicos.

Con la información anterior se confirmó la activación de los dendrones de generación cero para el acoplamiento de Williamson y se procedió a realizar la síntesis de la siguiente generación.

Dendrones tipo Octopus de Primera Generación

Los dendrones tipo octopus de primera generación (compuestos **10a** y **10b**; Figura 37) fueron caracterizados mediante RMN de ^1H y de ^{13}C y por FT-IR ATR.

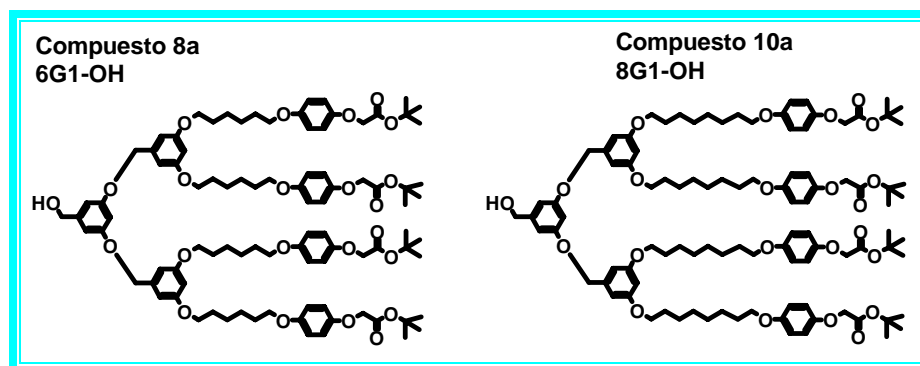


Figura 37: Dendrones tipo octopus sintetizados de primera generación (**10a** y **10b**).

Dada la similitud en los espectros de RMN de los dendrones de diferente generación, a continuación, en la Figura 38, se presentan los espectros de ^1H RMN correspondientes a los dendrones 8G0-OH (**8b**) y 8G1-OH (**10b**); es decir, se presentan los espectros de RMN ^1H de una de las familias de los dendrones sintetizados.

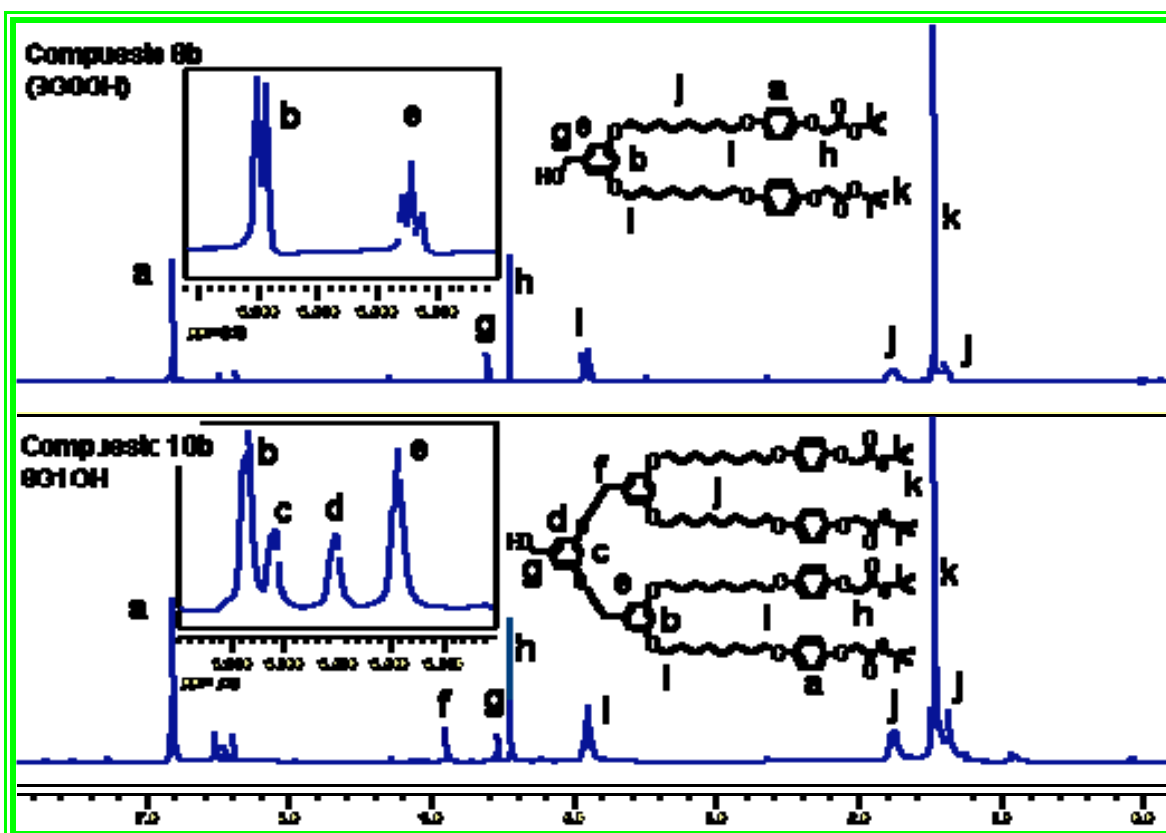


Figura 38: Espectros de ^1H RMN de los dendrones 8G0-OH (**8b**) y 8G1-OH (**10b**) en CDCl_3 ; en el recuadro se puede observar la presencia de un sistema aromático adicional para el dendrón de primera generación.

En la figura anterior, para los dendrones con una cadena alifática de ocho carbonos (Compuestos **8b** y **10b**), se puede observar que en la región del espectro entre 1 y 4 ppm (Señales i, j, k) no hay diferencia en los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a los protones de las cadenas alifáticas; en los espectros

anteriores, también se puede observar que no hay diferencia en el desplazamiento químico de las señal de los protones de los anillo *para*-sustituidos (Señal a), que aparece en 6.82 para el dendrón de primera generación 8G1-OH (**10b**), es decir, exactamente con el mismo desplazamiento que para el dendrón de generación cero 8G0-OH (**8b**); lo mismo sucede con la señal de los metilenos alfa al carbonilo (Señal h) que aparece en 4.45 ppm. Para las señales anteriores esto sucede independientemente del tamaño del dendrón, observándose sólo cambios en la relación de sus integrales.

Sin embargo, en la región comprendida entre 4 y 7 ppm se observa la presencia de tres nuevas señales (Señales c, d, f), de las cuales, dos (Señales c, d) corresponden a los protones aromáticos de uno de los anillos tri-sustituidos (Figura 38, recuadros) –éstas aparecen rodeadas por las dos señales (b, e) correspondientes a las seis protones de los dos anillos tri-sustituidos equivalentes; mientras que la tercera (Señal f), señal que aparece a 4.95 ppm, corresponde a los cuatro protones de los dos metilenos presentes en los puntos de ramificación. Así mismo, para el compuesto **10b** se observa una señal que aparece en 4.60 ppm correspondiente a los dos protones unidos al carbono bencílico (Señal g).

Las dos últimas señales, para el compuesto **10a**, se observan con los mismos desplazamientos químicos (4.60 y 4.95 ppm). Comparando al dendrón de primera generación 6G1-OH (**10a**) con su correspondiente dendrón 6G0-OH (**8a**) de generación cero, se observa que las señales de los carbonos alifáticos y de los protones del anillo *para*-sustituido, al igual que para la familia anterior, no sufren

cambio en el desplazamiento químico, pero sí cambio en la relación de intensidades. Del mismo modo se observa la presencia de un sistema aromático adicional, mas este no se alcanza a definir del todo bien en los espectros de RMN ^1H obtenidos.

Afortunadamente, de forma más clara en los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono trece de los dos compuestos de primera generación, **10a** y **10b**, se observa un incremento –con respecto a esta región de los espectros de los compuestos de generación cero (**8a** y **8b**)– en el número de señales de carbonos aromáticos cuaternarios (entre 140 y 170 ppm), dando un total de siete señales (incluyendo la del carbonilo), es decir, se observan dos más de estas señales de las que se observan para los dendrones de generación cero (Figura 39), esto indica la presencia de tres tipos de sistemas aromáticos en la estructura molecular.

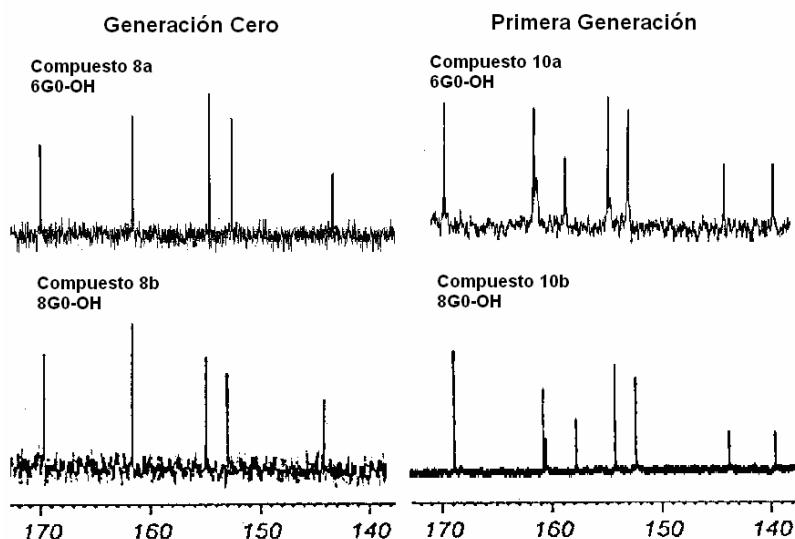


Figura 39: Ampliación de la región de carbonos aromáticos cuaternarios de los espectros de RMN de ^{13}C de los cuatro dendrones sintetizados. Se pueden observar dos señales adicionales para los dendrones de primera generación.

Como es de esperarse, las señales anteriores no aparecen aisladas, aparecen acompañadas por dos señales adicionales en la región comprendida entre 100 y 120 ppm, dando un total de seis señales correspondientes a CH's aromáticos para los dendrones de primera generación (Figura 40); con lo cual se corrobora la presencia de tres tipos de sistemas aromáticos.

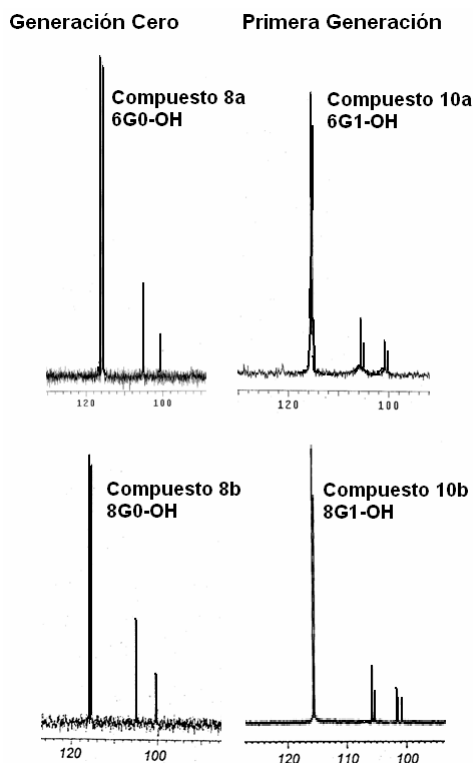


Figura 40: Ampliación de la región de CH's aromáticos de los espectros de RMN de ^{13}C de los cuatro dendrones sintetizados. Se pueden observar dos señales adicionales para los dendrones de primera generación.

La asignación de las señales de los carbonos aromáticos de los dendrones de primera generación 6G1-OH (**10a**) y 8G1-OH (**10b**) se muestra a continuación en la Figura 41.

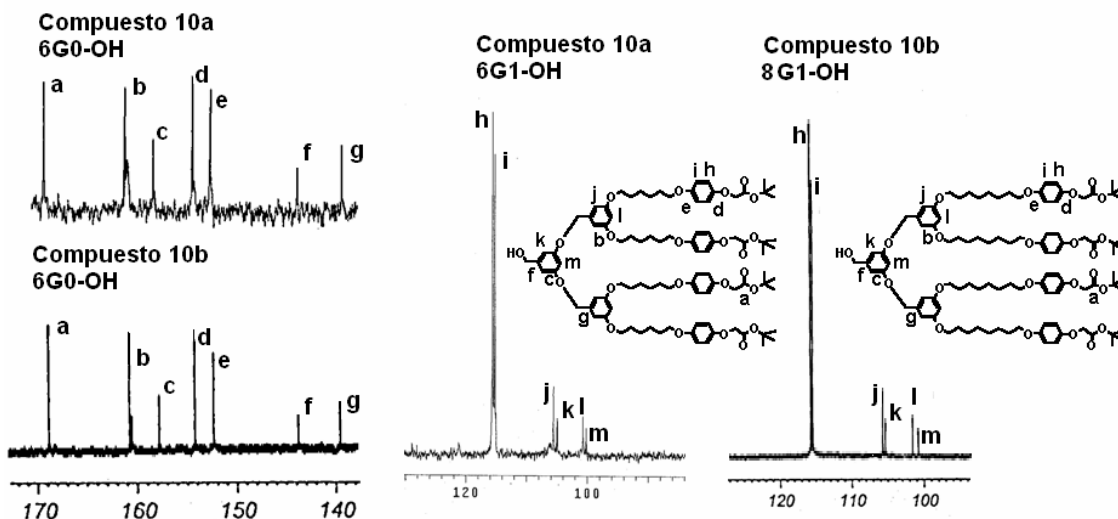


Figura 41: Asignación de los carbonos aromáticos del espectro de RMN de ^{13}C de los dendrones de primera generación 6G1-OH (**10a**) y 8G1-OH (**10b**).

En la figura anterior podemos observar que la señal con el mayor desplazamiento químico (Señal a) corresponde a los cuatro carbonos de los carbonilos, siendo éste de 168.69 ppm para ambos compuestos; en seguida aparecen las dos señales (a, b) correspondientes a las posiciones tres de los dos anillos tri-sustituídos. De estos, la de mayor intensidad (Señal b) pertenece a los carbonos en esta posición de los dos anillos equivalentes, y la de menor intensidad (Señal c) a estos carbonos del anillo bencílico terminal; estas señales para **10a** aparecen en 160.34 y en 157.22 ppm y para **10b** en 160.61 y en 157.63 ppm. Posteriormente se observan las señales de los carbonos cuaternarios de los cuatro anillos *para*-sustituídos (Señales d, e), la de mayor desplazamiento (Señal d) corresponde a los carbonos en la posición *para* y la de menor desplazamiento (Señal e) a los carbonos en la posición uno; los desplazamientos químicos de estas señales son de 153.75 y 151.93 ppm para **10a** y de 154.06 y 152.18 ppm para **10b**. Las últimas dos señales

de la región de carbonos cuaternarios (Señales f, g) pertenecen a la posición principal de los anillos tri-sustituidos, la de menor intensidad (Señal f) corresponde a la posición uno del anillo bencílico terminal y, de éstas, la última corresponde a los carbonos en esta misma posición de los dos anillos tri-sustituidos equivalentes (Señal g); sus desplazamientos químicos son: 143.61 y 139.23 ppm para **10a** y 143.61 y 139.33 ppm para **10b**.

La dos primeras señales (h, i) que aparecen en la región de CH's aromáticos, corresponden a los carbonos en las posiciones *meta* y *orto* de los anillos *para*-sustituidos; de éstas, la de mayor desplazamiento (señal h) corresponde a los carbonos la posición *meta* y la otra a los carbonos en la posición *orto*. Los desplazamientos químicos de estas dos señales son 115.60 y 115.27 ppm para **10a** y 115.89 y 115.57 ppm para **10b**. Las dos siguientes señales (j, k) corresponden a las posiciones dos de los anillos tri-sustituidos, la de mayor intensidad (Señal j) corresponde a los carbonos en esta posición de los dos anillos equivalentes y la de menor intensidad (Señal k) corresponde a los carbonos en esta posición del anillo bencílico terminal; los desplazamientos químicos son 105.57 y 105.38 ppm para **10a** y 105.87 y 105.50 ppm para **10b**. Las dos últimas señales (l, m) correspondientes a los CH's aromáticos aparecen en 101.68 y 100.42 ppm para **10a** y en 101.73 y en 100.95 ppm para **10b**, estas corresponden a los carbonos en las posiciones cuatro de los anillos tri-sustituidos; la de menor intensidad (Señal l) pertenece al carbono en la posición cuatro del anillo bencílico terminal, y la de

mayor intensidad (Señal m) corresponde a los carbonos en la posición cuatro de los dos anillos equivalentes.

Así mismo, para los dendrones de primera generación (**8a** y **8b**), en la región alifática de los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono trece (Figura 42) aparece una señal adicional (señal ñ) –con respecto a los de generación cero– correspondiente a los metilenos presentes en punto de ramificación. Esta señal se observa en 70.25 ppm para el dendrón 6G1-OH (**10a**) y en 70.14 ppm para el dendrón 8G1-OH (**10b**).

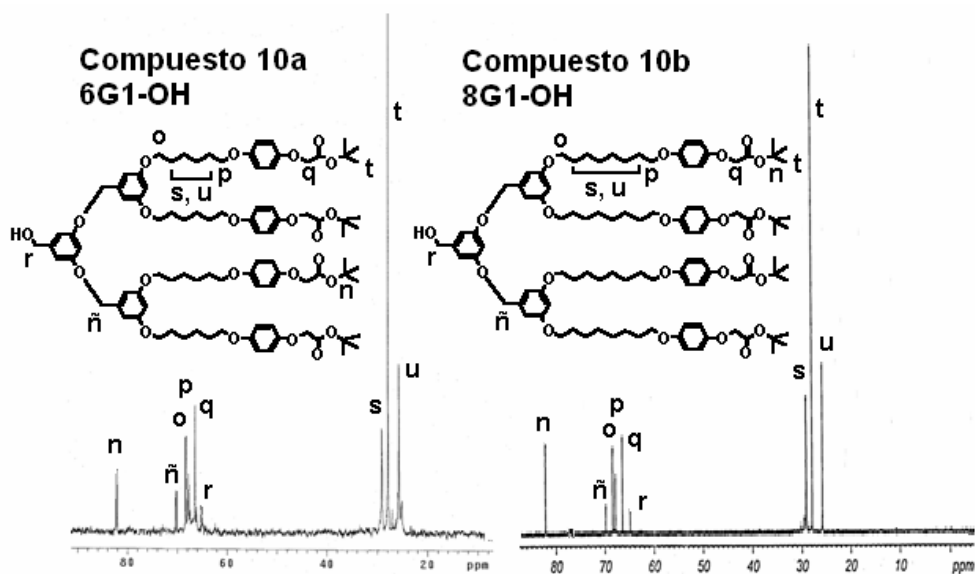


Figura 42: Región alifática de los espectros de RMN de ^{13}C de los dendrones de primera generación 6G1-OH (**10a**) y 8G1-OH (**10b**).

En la imagen anterior se puede observar a la señal correspondiente al carbono cuaternario del grupo funcional terbutilo con el mayor desplazamiento químico en la región de carbonos alifáticos; siendo este de 82.27 ppm para **10a** y 82.47 ppm para **10b** –esta señal aparece ligeramente más desplazada que la señal

correspondiente para los dendrones de generación cero, en la cual se observa, para ambos compuestos (**8a** y **8b**), con un desplazamiento químico de 82.15 ppm. Después de la señal correspondiente al metileno puente (Señal n), aparecen las cuatro señales de los metilenos unidos a oxígeno. Las dos señales (o, p) de metilenos unidos a oxígeno con el mayor desplazamiento químico son las que corresponden a los metilenos terminales de las cadenas alifáticas; aparecen con los siguientes desplazamientos químicos: para **10a** en 68.30 y 67.77 ppm y para **10b** en 68.73 y 68.19 ppm. La siguiente de estas señales (q) corresponde al metileno unido al carbonilo; aparece en 66.45 ppm para **10a** y 66.75 ppm para **10b**. La señal (r) con el menor desplazamiento químico de estos carbonos unidos a oxígeno corresponde al metileno unido al grupo hidroxilo; ésta aparece en: 65.31 ppm para **10a** y en 65.20 ppm para **10b**. Por último, al igual que lo sucedido en los espectros de resonancia magnética nuclear de protón, en los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono trece las señales correspondientes a los metilenos de las cadenas alifáticas (Señales s, t, u) no sufren cambio en su desplazamiento químico pero sí en su intensidad; y al igual que lo sucedido para los dendrones de generación cero (**8a** y **8b**), en los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono trece, en los espectros de los dendrones de primera generación, en la región comprendida entre 100 y 120 ppm se distinguen, a simple vista, únicamente tres señales, de las cuales, la de en medio (Señal t) corresponde a los metilos presentes en la estructura molecular, y las que la rodean, corresponde a los metilenos internos de la cadena alifática.

La presencia de las dos señales adicionales en la región de protones aromáticos y de una tercera señal correspondiente a los metilenos presentes en los puntos de ramificación, de los espectros de resonancia magnética nuclear de protón; así como la presencia de las dos señales adicionales de carbonos cuaternarios, acompañada por la presencia de dos señales adicionales de CH's aromáticos, y de una correspondiente a los carbonos de los metilenos ubicados en los puntos de ramificación en los espectros de resonancia magnética nuclear; así como la presencia de todas las señales de RMN que guardaron una íntima similitud con los dendrones de la generación precedente (**8a** y **8b**), y la presencia de una banda ancha e intensa (en 3481.16 cm^{-1} para **10a** y en 3422.71 cm^{-1} para **10b**) correspondiente al grupo funcional hidroxilo en los espectros de infrarrojo confirmaron la estructura molecular de los dendrones tipo octopus de primera generación 6G1-OH (**10a**) y 8G1-OH (**10b**) y, por tanto, el éxito en la síntesis y purificación de estos compuestos. Siendo, la mejor opción, el uso de la bromación de los dendrones como paso de activación para realizar el acoplamiento Williamson, es decir, el crecimiento de la generación dendrímica; especialmente, al considerar que la eficiencia en de estas dos reacciones aún puede ser optimizada; sin olvidar que este método posee la ventaja de que el dendrón intermediario puede ser aislado por cromatografía en columna de óxido de silicio utilizando los disolventes adecuados (acetato de etilo y hexano).

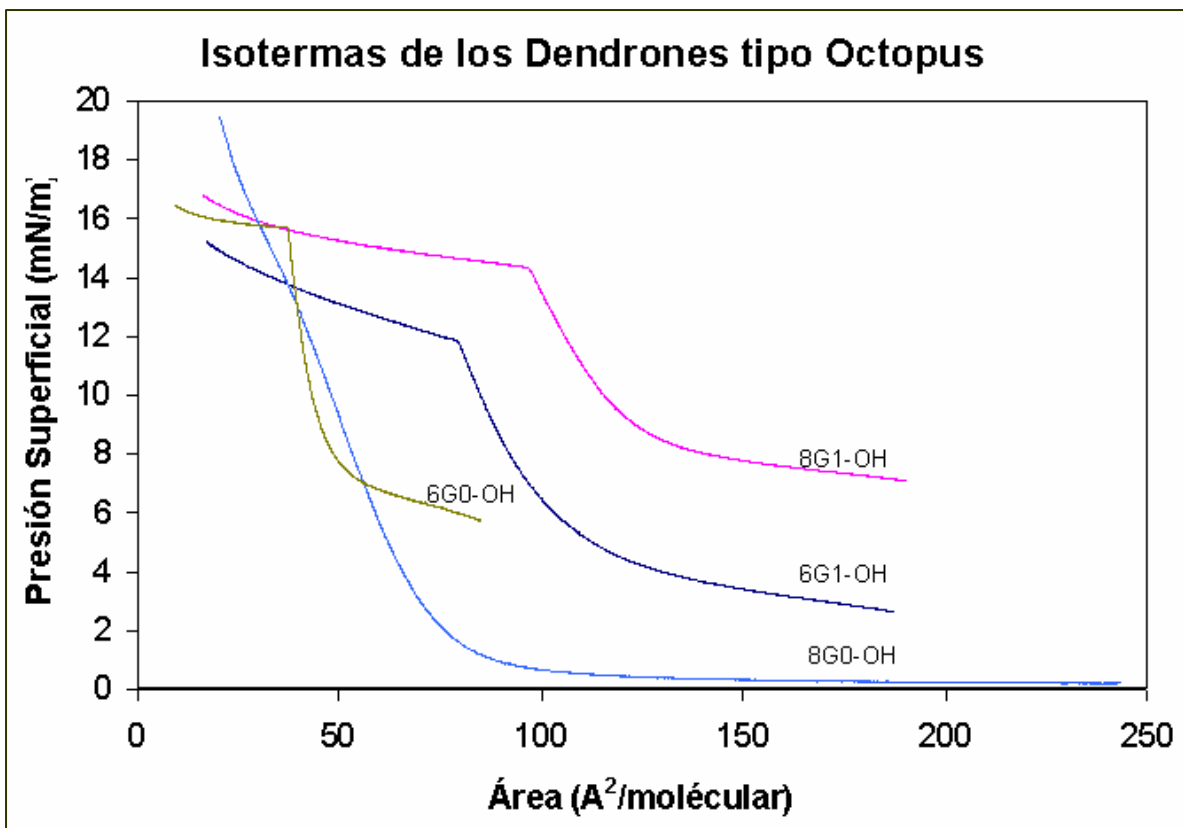
5.2 *Formación de las Monocapas de Langmuir*

Isotermas de presión superficial-área

A continuación se presentan las condiciones experimentales utilizadas para trazar las isotermas de presión superficial-área (Tabla 1) para los cuatro dendrones tipo octopus sintetizados.

Tabla 1: Condiciones experimentales utilizadas para trazar las isotermas de presión superficial-área con los dendrones tipo octopus sintetizados.

| Dendrón | Concentración (mg/mL) | Volumen inyectado (μ L) | Peso Molecular (g/mol) |
|--------------|-----------------------|------------------------------|------------------------|
| 6G0-OH (8a) | 1.50 | 35 | 752.93 |
| 6G1-OH (8b) | 1.15 | 70 | 1609.97 |
| 8G0-OH (10a) | 1.15 | 100 | 825.08 |
| 8G1-OH (10b) | 1.05 | 50 | 1722.18 |

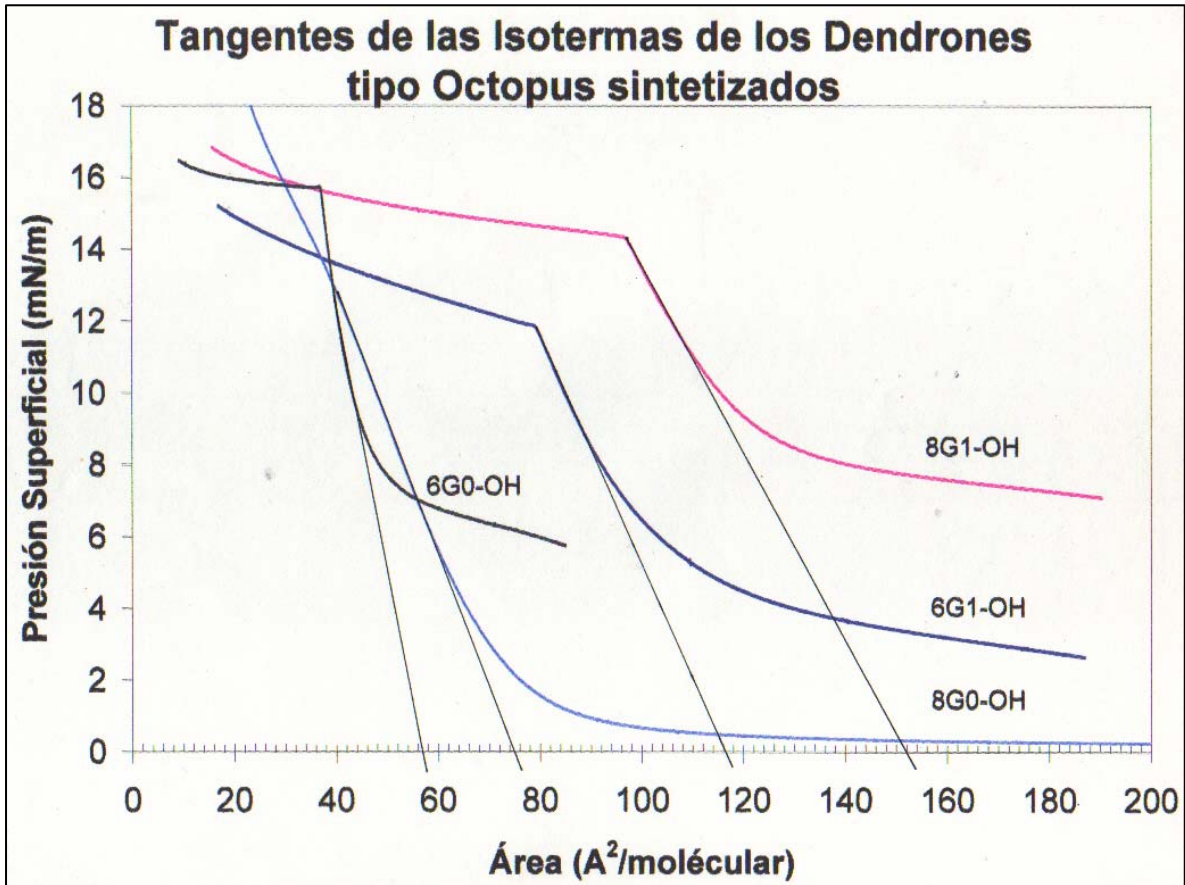


Gráfica 1: Isotermas de los dendrones tipo octopus sintetizados.

Las isotermas obtenidas experimentalmente (Gráfica 1) mostraron que es posible formar monocapas de Langmuir inclusive al aumentar la generación, es decir mostraron que es posible formar monocapas de Langmuir con los cuatro dendrones tipo Octopus sintetizados, aún a pesar de que poseen cadenas alifáticas pequeñas, de seis y ocho carbonos, y grupos aromáticos rígidos terminales.

La diferencia en la forma de las gráficas más que radicar en la naturaleza de los compuestos radica en la diferencia en la cantidad de moléculas depositadas sobre la interfase agua/aire en cada caso –a mayor número de moléculas depositadas se observa mucho más rápido un incremento en la presión superficial puesto que las moléculas comienzan a interactuar antes con el plato de Wilhelmy.

Sin embargo, si hay una diferencia importante de una gráfica a otra: el área molecular. Esta área molecular es el área que ocupa cada molécula en la monocapa de Langmuir y se determina trazando una tangente sobre la región de líquido condensado de las isothermas de presión superficial – área (Gráfica 2).

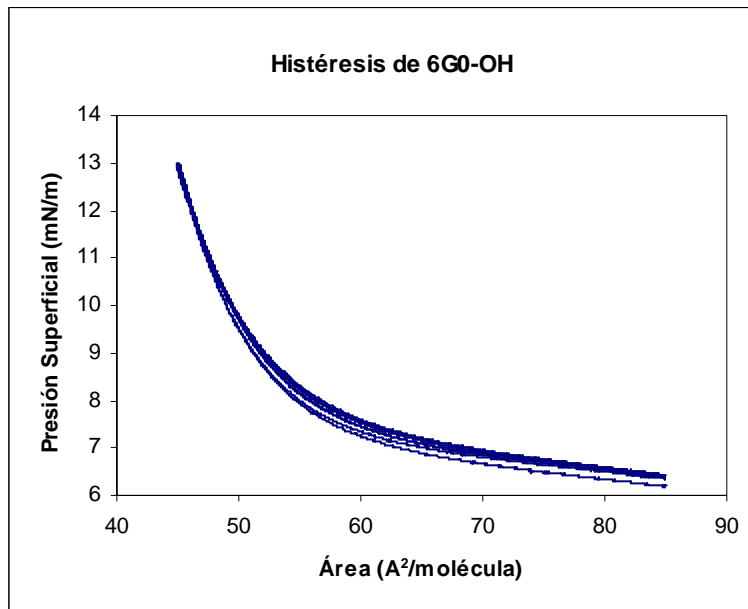


Gráfica 2: Tangentes de las isothermas de presión superficial – área de los cuatro dendrones sintetizados.

En la gráfica anterior se puede observar que el dendrón de generación cero 6G0-OH es el que ocupa menor área molecular siendo de 56.7 Å/molécula; en seguida está el otro dendrón de generación cero, el 8G0-OH con un área molecular de 74.4 Å/molécula; mas, con un considerable incremento en el área molecular,

los dendrones de primera generación 6G1-OH y 8 G1-OH tienen, respectivamente un área molecular de 116.1 y de 152 Å/molécula. Lo anterior nos indica que al aumentar la generación dendrímica tenemos una mayor área molecular ocupada por cada molécula puesto que se incrementa el tamaño de las moléculas y, por lo tanto, éstas tienden a ocupar una mayor área molecular; además se observa, que conforme se incrementa la generación dendrímica el largo de la cadena alifática conserva su impacto sobre el área molecular ocupada por cada molécula. El área molecular ocupada por los dendrones de primera generación es poco más doble del área molecular ocupada por los dendrones de generación cero.

Histéresis



Gráfica 3: Curva de Histéresis del dendrón 6G0-OH (8a).

Antes de proceder a realizar los estudios de BAM y los depósitos, se trazaron las curvas de histéresis con la cuales fue posible observar la reproducibilidad y la estabilidad de los métodos. Éstas se obtuvieron con las mismas condiciones experimentales que las isothermas (concentración, velocidad de barrera, volumen inyectado, temperatura) comprimiendo hasta una presión superficial inferior a la de colapso, para enseguida relajar completamente la barrera y repetir el ciclo. En la Gráfica 3 se muestra la curva de histéresis del compuesto 6G0-OH (**8a**) para ilustrar la reproducibilidad del método, en ella se puede observar como, tras seis ciclos de de compresión y descompresión, el compuesto sigue teniendo el mismo comportamiento. Además se observa un muy ligero cambio continuo en las isothermas consecutivas hacia una baja área molecular, sin que esta disminución implique una pérdida en la estabilidad –esta pérdida se debe únicamente a la organización alcanzada durante los ciclos anteriores, que no se pierde del todo; demostrando una importante reversibilidad, que, entre otras cosas, implica que siempre que se comprima en las mismas condiciones se obtiene la misma organización de las moléculas, para los cuatro compuestos, sobre la interfase agua/aire de la cuba de Langmuir.

Microscopía de ángulo de Brester (BAM)

Con las imágenes BAM (Figura 36, para ilustrar se muestran las imágenes del dendrón 6G1-OH, **10a**) de las películas de Langmuir de los cuatro dendrones es posible observar la transición de las monocapas de un estado gaseoso a presión baja hacia un estado de líquido extendido y, en seguida, a un estado de líquido condensado, para posteriormente llegar a un estado sólido con presiones altas; para finalmente colapsar. En todos los casos se obtienen monocapas homogéneas y de buena calidad, en las que no se identifican defectos muy apreciables.

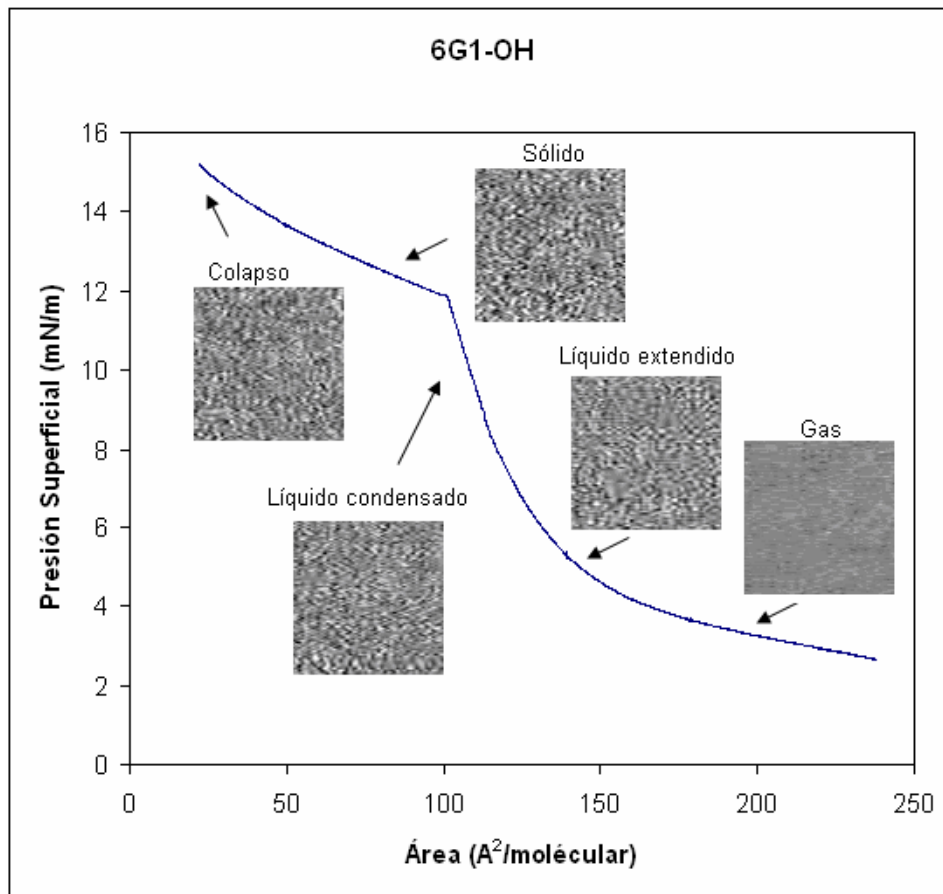


Figura 43: Isoterma e Imágenes BAM para el dendrón 6G1-OH (**10a**). Tamaño $1.6 \times 1.625 \mu\text{m}^2$. Incrementa la presión de **a** hacia **g**.

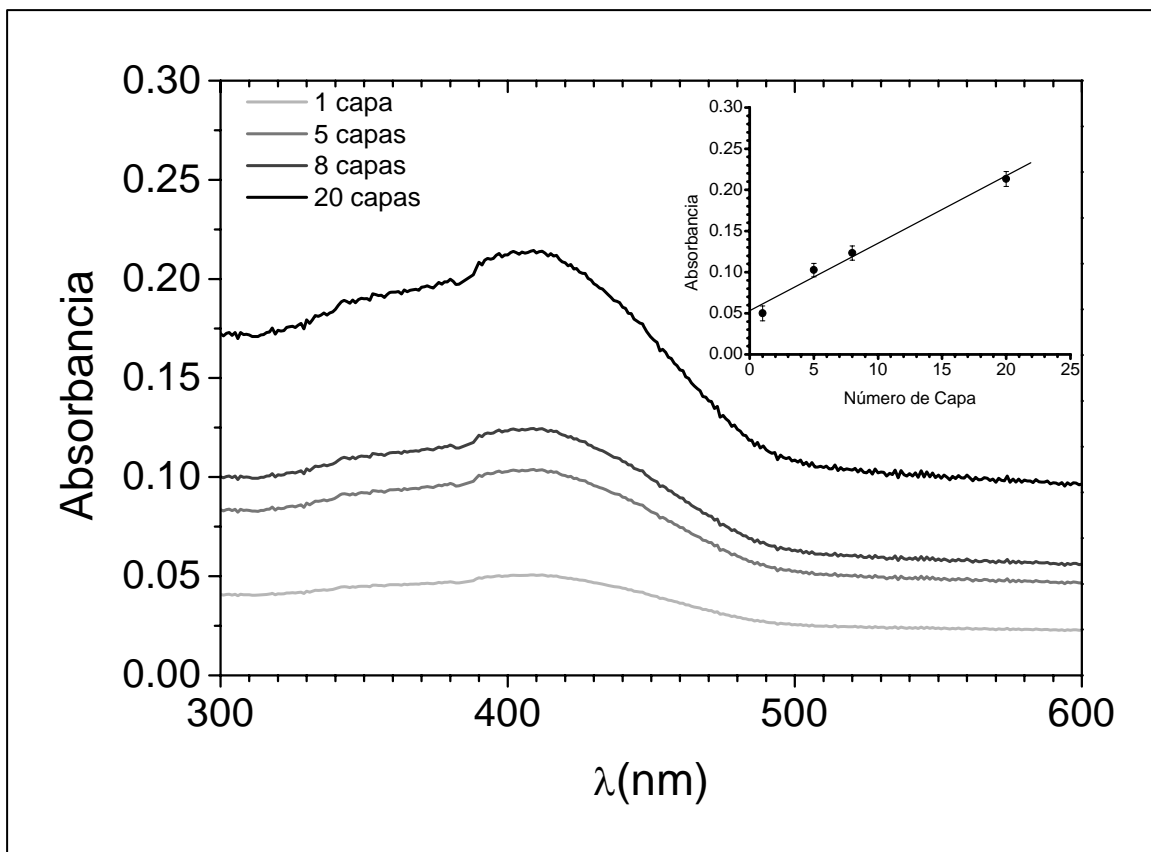
5.3 Incorporación de los dendrones tipo octopus en películas de Langmuir-Blodgett

Razón de transferencia

Las razones de transferencia fueron en todos los casos cercanas a 1, y se realizaron depósitos tipo Z depositando hasta veinte monocapas para el dendrón 6G0-OH (sólo se formaron películas de LB para este dendrón). Esto garantizó que se transfirió de manera íntegra la monocapa al sustrato en cada uno de los depósitos realizados generándose el menor número de defectos estructurales posibles. Para confirmar que se haya logrado un alto orden molecular, se realizaron los estudios de Espectroscopia UV-Visible y de Generación del Segundo Armónico.

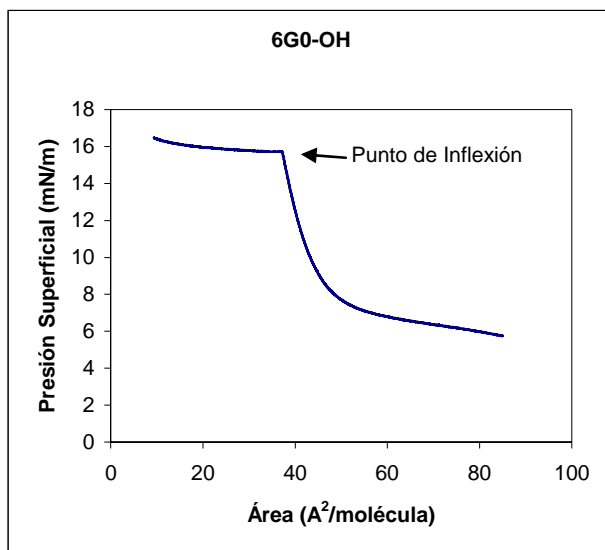
Espectroscopia UV-Visible

En la espectroscopia UV-Visible (Gráfica 3) se observa en la absorbancia un incremento lineal del máximo de absorción (410 nm) directamente proporcional conforme se incrementa el número de monocapas depositadas (Gráfica 3, recuadro), teniendo una correlación lineal de 0.99076. Esto indica que se formaron películas de Langmuir-Blodgett homogéneas y de buena calidad.



Gráfica 4: Espectros de UV-Visible del dendrón 6G0-OH (8a).
Recuadro máximo de absorción a 410 nm.

No se observó un desplazamiento preferencial del máximo de absorción, ni hacia mayores ni hacia menores energías; esto indica que los grupos periféricos no están completamente alineados entre sí, sino que tuvieron un arreglo oblicuo, esto se explica por la presión (12 mN/m) a la que se realizaron los depósitos de las monocapas de Langmuir del dendrón 6G0-OH, que fue una región en la que coexistían la fase sólida y la fase de líquido condensado (Gráfica 5), ésta, ubicada antes del punto de inflexión tras el cual se observa la fase sólida.



Gráfica 5: Isoterma de Langmuir del dendrón 6G0-OH.

En este punto de inflexión los grupos periféricos comienzan a alinearse entre sí por la disminución del espacio disponible para cada una de las moléculas; este proceso ocurre durante una fase muy tardía de la isoterma de Langmuir debido al considerable peso de los grupos periféricos terminales. Cabe notar que el depósito de las monocapas de Langmuir no se realizó durante la fase sólida porque en esta región no se garantiza la reproducibilidad del método, ya que a una presión dada, en esta región, no existen necesariamente el mismo número de moléculas por área. Tener el mismo número de moléculas por área es de gran importancia, porque al depositar esto tiene implicaciones de gran relevancia en la estabilidad de las películas formadas. Si variara el número de moléculas de una monocapa a otra se irían generando huecos los cuales facilitarían que la estructura colapsara.

Durante el proceso de transferencia también se generan defectos estructurales, como huecos y rotación de moléculas, los cuales también tienen relevancia en la estabilidad de las películas de LB; sin embargo, la tendencia a formar estos defectos disminuye conforme la razón de transferencia es más cercana a 1.

Generación del Segundo Armónico (SHG)

Técnicas de óptica no-lineal⁶¹ como la generación del segundo armónico (SHG: Second Harmonic Generation) o generación de suma de frecuencias (SFG) son herramientas útiles para la caracterización de monocapas de Langmuir, particularmente por ser sensibles a la superficie de la interfase⁶², o bien para películas de LB por ser muy sensibles a las características anisotrópicas de los arreglos tipo X y tipo Z.

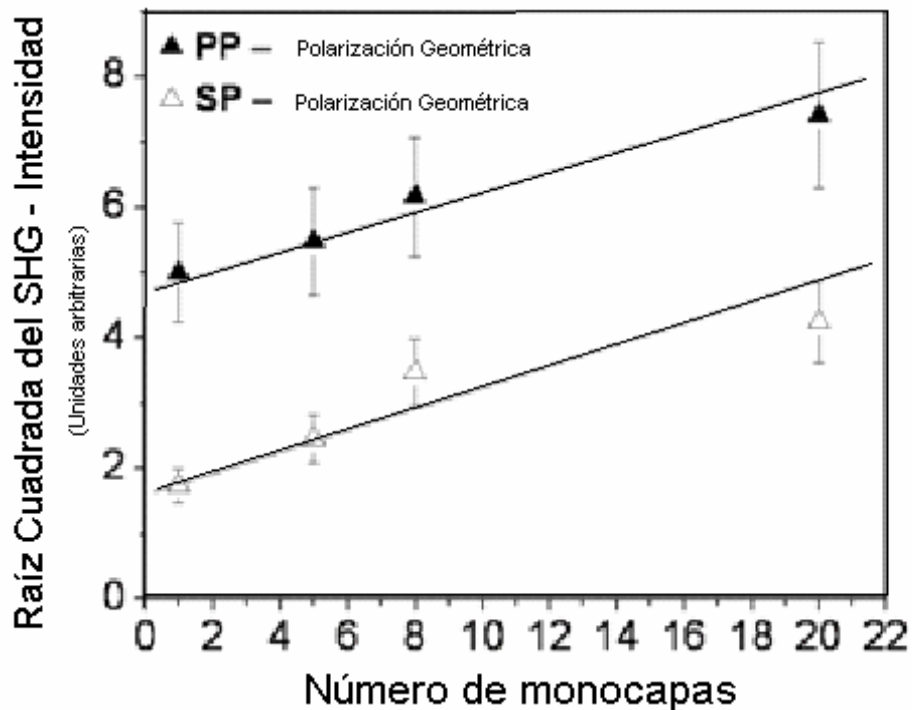
La caracterización de las películas de LB se basa en la observación del tensor de susceptibilidad macroscópico no-lineal $\chi^{(2)}$; ya que si fueran centrosimétricas, como en el caso de las películas tipo Y, este valor sería de cero y por lo tanto no habría SHG. Es decir, la observación de este valor de hiperpolarizabilidad confirma la anisotropía de las películas formadas. Cabe destacar que la intensidad

⁶¹ Shem, Y.R., *The principles of non linear optics*, Ch. 25, Wiley, NY, 1984; Bloembergen, N., *Non-linear optics*, W.A. Benjamin Inc. Reading, MA, 1977.

⁶² Dynarowicz-Latka, P.; Dhanabalan, A; and Oliveira Jr., O., *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, 91, p. 271

del segundo armónico está relacionada con el cuadrado del espesor de las películas de LB y por lo tanto con el orden alcanzado en varias monocapas⁶³; así mismo, el valor de hiperpolarizabilidad está relacionado en gran medida con el valor del momento dipolar de los compuestos de estudio, siendo mayor cuanto mayor es el momento dipolar.

En la Gráfica 6 se observa, para las películas de LB del dendrón 6G0-OH (**8a**), como hay una relación lineal entre la raíz cuadrada del segundo armónico y el número de monocapas depositadas (1, 5, 8 y 20), siendo para este dendrón el valor de $\chi_{eff}^{(2)} = 0.4\text{pmV}^{-1}$.



Gráfica 6: Estudio de ONL de SHG para el dendrón 6G0-OH (**8a**).

⁶³ Bossard, C.; Florsheimer, M.; Küpfer, M.; Günter, P., *Opt. Commun.*, **1991**, 85, 247.

Este estudio de óptica no-lineal de la generación del segundo armónico (SHG) para el dendrón 6G0-OH muestra que, a pesar de que se obtiene un valor pequeño de $\chi^{(2)}$ (este valor está directamente relacionado con el bajo momento dipolar del compuesto y con la falta de una orientación preferencial de los grupos periféricos en las películas formadas), las películas se pueden obtener con un alto orden molecular (de no haber un ordenamiento estos momentos dipolares se anularían entre sí, y por lo tanto no se observaría SHG), en este caso, con arquitecturas no centro-simétricas del Tipo Z; esto, en total concordancia con los depósitos realizados para formar películas de LB tipo Z (depositando al retirar el sustrato, mas no al sumergirlo) bajo las condiciones experimentales, siendo estos resultados completamente reproducibles para el compuesto de estudio (6G0-OH).

6. Conclusiones

- Se sintetizaron cuatro dendrones octopus de tipo Fréchet con cadenas alifáticas de diferente longitud (seis y ocho carbonos) cada una de estas series compuestas por dos diferentes generaciones del dendrón (G0 y G1), confirmando su estructura por espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C y por IR.
- Se demostró la viabilidad de la ruta de síntesis propuesta para los dendrones de seis carbonos (bromación como paso de activación) debido a que se obtuvo el compuesto 6G1-OH (**10a**) con un rendimiento que aún puede ser optimizado. Lo anterior permite proponer que esta ruta de síntesis es adecuada para la obtención de otros derivados de esqueleto similar, a pesar de requerir de un grupo voluminoso (la trifenil fosfina); además ésta mostró ser mucho más adecuada que cloración.
- Se formaron monocapas de Langmuir homogéneas, estables y reversibles de los cuatro dendrones tipo octopus. Se observó que el largo de las cadenas alifáticas internas conserva su impacto en el área molecular al aumentar la generación dendrímica, puesto que se observó que los dendrones de primera generación ocupan un área molecular mayor que los dendrímeros de generación cero, siendo ésta casi del doble, lo cual está en

concordancia, con el incremento del tamaño molecular y con el número de grupos periféricos terminales.

- Se realizaron depósitos tipo Z –sobre un sustrato hidrofílico– de las monocapas L de uno de los dendrones tipo octopus (6G0-OH), teniendo siempre una razón de transferencia cercana a uno. Esto garantiza que se transfirió de manera integra la monocapa al sustrato en cada uno de los depósitos realizados, con un número reducido de defectos estructurales, lo que dio lugar a la formación de películas de buena calidad (esto se comprobó mediante espectroscopia UV-Visible en la que se observó una buena correlación lineal conforme incrementaba el número de monocapas depositadas).
- Las películas de Langmuir-Blodgett del dendrón 6G0-OH fueron homogéneas y mostraron poseer arquitectura anisotrópica la cual se confirmó por medio de la técnica de óptica no lineal, en la que se observó una generación del segundo armónico que se incrementa con una relación cuadrática conforme incrementa el número de monocapas; sin embargo, por espectroscopia UV-Visible se observó un arreglo oblicuo de los grupos periféricos, que indica que no existe una orientación preferencial de los grupos hidrofóbicos aun cuando existe un arreglo anisotrópico en las películas formadas.

7. Perspectivas

- Una vez encontrado un método adecuado de síntesis para los dendrones tipo octopus y dado que estos compuestos formaron monocapas de Langmuir se procederá a realizar nuevamente la síntesis de las familias de los dendrones llegando hasta la tercera generación y sintetizando, además, dendrímeros anfifílicos con núcleos de oligo-fenilenvinileno; utilizando como paso clave de activación la bromación con tetrabromuro de carbono y trifeníl fosfina en THF. Se recomienda la utilización de mezclas de acetato de etilo hexano para realizar la purificación de los dendrones. En la caracterización de estos compuestos se incluirán estudios de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono trece, de espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia de masas, de preferencia MALDI-TOF.
- Dado que los dendrones tipo octopus sintetizados forman monocapas de Langmuir, es posible realizar un estudio mucho más detallado del comportamiento de estos compuestos sobre la interfase en las condiciones de Langmuir, buscando identificar los dominios formados, el tamaño y la homogeneidad, así como la orientación molecular y su espesor; para lo cual será necesario optimizar las concentraciones a utilizar y las condiciones experimentales del equipo. Además se realizarán estudios de modelado molecular para determinar el momento dipolar de los dendrones

sintetizados y la conformación molecular de los compuestos a determinada área molecular para determinar como se encuentran organizadas las moléculas a una presión superficial dada.

- Además, dado que una de estas moléculas formó películas ultradelgadas de tipo Langmuir-Blodgett, se realizarán depósitos de las monocapas de Langmuir de los diferentes compuestos sintetizados y se caracterizarán las ocho características más importantes de estas películas (la razón de transferencia, el espesor, la densidad, la composición atómica, la composición química, su estructura química, el orden y los defectos y huecos). Optimizando para todos los casos las condiciones de depósito, además se realizarán depósitos no sólo de tipo Z, para estudiar las virtudes de los diferentes arreglos moleculares (X, Y o Z).
- Se realizarán además de los estudios de generación del segundo armónico (SHG) estudios de generación del tercer armónico (THG), en muchos casos, tener valores bajos en la generación del segundo armónico no implica que los valores sean bajos para la generación del tercer armónico.

Anexo I: Equipos utilizados y condiciones experimentales

Espectroscopia Infrarroja: los espectros de infrarrojo se trazaron con un equipo de FT-IR Perkin Elmer Paragon 5000 acoplado a un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) con cristal de ZnSe.

Resonancia Magnética Nuclear: los equipos utilizados fueron un Varian Unity Inova de 300MHz con una secuencia de pulsos s2pul y un Bruker Avance de 400MHz.

Cuba de Langmuir KSV 5000: para formar las monocapas de Langmuir y realizar el depósito de las mismas se utilizó una Cuba de Langmuir-Blodgett modelo KSV 5000, manufacturada por la firma KSV Chemical Corporation (Helsinki) –éste es un sistema modular de Langmuir; utilizando, para realizar los estudios y los depósitos correspondientes, el Sistema 3. Este sistema consta de un comando central, de dos balanzas, de un dipper con dos brazos, de doble cuba, de un control adicional de barrera y de una unidad de control manual; es decir se utilizó un sistema con el cual es posible, si así se desea, realizar depósitos alternados de dos moléculas distintas sin requerir supervisar, sino, sólo programar una vez que se han determinado las condiciones de Langmuir.

Este instrumento consta de dos cubas rectangulares de teflón con 570x150 mm² de área efectiva para la película (si se utilizan alternadas son 790x120 mm²

de área efectiva) conectadas entre sí por medio un depósito común (aquí están localizados los brazos y el dipper necesarios para realizar los depósitos sobre los sustratos sólidos); así mismo, posee un plato de Wilhelmy acoplado a una electroblanza para determinar la presión superficial, éste tiene un intervalo de medida de 0 a 150 mN/m con una resolución de 4 μ N/m.

Las barreras son de un material hidrofóbico (poliacetal) que evita que las moléculas se deslicen por debajo de ellas cuando la interfase se somete a una compresión. Cada barrera puede desplazarse a una velocidad comprendida entre 0.01 mm/min y 400 mm/min. Todas las operaciones de la cuba KSV 5000 están controladas mediante una computadora que permite programar las condiciones del experimento (velocidad de compresión, presión superficial máxima a alcanzar, sentido del movimiento de las barreras, número de ciclos de compresión/descompresión, velocidad de depósito, tipo de depósito, etc.).

Condiciones previas: las condiciones ambientales del laboratorio fueron constantes; todos los estudios se realizaron a una temperatura de 21 ± 1 °C en un ambiente controlado, “libre” de polvo y de vibraciones. La limpieza de las microjeringas, de la Cuba de Langmuir, de sus barreras y del plato de Wilhelmy fue rigurosa, incluyó lavados con cloroformo y metanol y uso de paños libres de surfactantes que no desprenden partículas. Así mismo se utilizó agua ultrapura para la subfase que se obtuvo con el sistema Milli-Q de ósmosis inversa, fabricado por la firma Millipore; ésta, una vez vertida sobre la cuba, se comprimió y se

aspiró para eliminar cualquier contaminante sólido suspendido sobre la interfase agua/aire. Todas las soluciones se prepararon utilizando cloroformo grado HPLC y pesando los dendrones con exactitud en una microbalanza Explorer® Pro de la corporación Ohaus.

Condiciones experimentales: se realizaron varias isotermas de presión superficial (Π)-área en las que se modificaron los volúmenes de inyección (15-100 mL) a concentración constante (6G0-OH: 1.50 mg/mL, 6G1-OH: 1.15 mg/mL, 8G0-OH: 1.15 mg/mL y 8G1-OH: 1.05mg/mL). Tras la inyección se dejó evaporar el disolvente durante un periodo de veinte minutos antes de comprimir a la monocapa. La velocidad de barrera se fijó a 10 cm/min, ya que esta velocidad permite obtener a las isotermas en un tiempo razonable (20 minutos) y sin distorsiones por efectos dinámicos. Posteriormente se realizaron los experimentos de histéresis para estudiar la estabilidad y la reversibilidad de la monocapa, estos resultados se corroboraron con BAM. Los depósitos (de 1 a 20 monocapas) se realizaron a una presión en la que los dendrones se encontraban en fase líquido condensado –siempre se consideró que la adhesión de la primer monocapa al sustrato es particularmente crítica –se dejó secar por un periodo de 24 horas. Dentro de los experimentos de LB se controló la velocidad de depósito (5 mm/min, tomaba alrededor de 35 min el depósito de una monocapa) para garantizar la mayor razón de transferencia posible de la monocapa y se hicieron

depósitos tipo Z del compuesto 6G0-OH (**8a**) para realizar los estudios posteriores de óptica no-lineal y de espectroscopia UV-Visible.

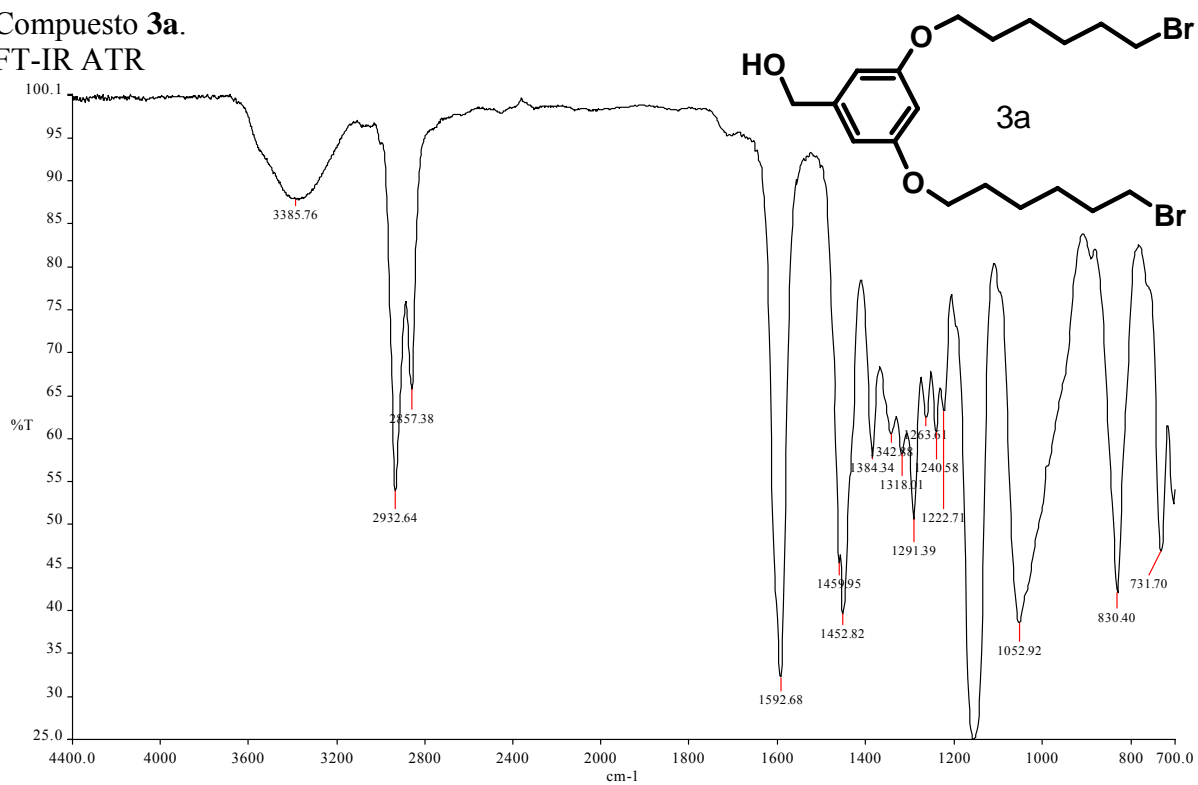
Los sustratos utilizados fueron de vidrio hidrofílico para lograr este efecto se trataron previamente con solución sulfocrómica por 24 horas, pasado el tiempo se lavaron con agua destilada para eliminar los residuos de la mezcla y se pusieron en un baño de ultrasonido por quince minutos; después se lavaron con etanol y de nuevo se colocaron en el ultrasonido con metanol durante quince minutos, después con cloroformo, también se llevó al ultrasonido; por último se secaron con argón y se almacenaron. Los matraces en los que se prepararon las soluciones también fueron sometidos a este procedimiento.

Microscopia de ángulo de Brewster (BAM): el microscopio utilizado fue un *MiniBAMplus* de Nanofilm Technologie GmbH (Göttingen, Alemania), que posee una fuente de luz polarizada, que consiste en un láser (30 mW) que emite a 660 nm con un ángulo de incidencia entre 52-54° para subfases acuosas; posee una resolución de 20 mm con un campo visual de 4.8 x 6.4 μm^2 , con baja distorsión geométrica y con la capacidad de obtener imágenes blanco y negro en tiempo real.

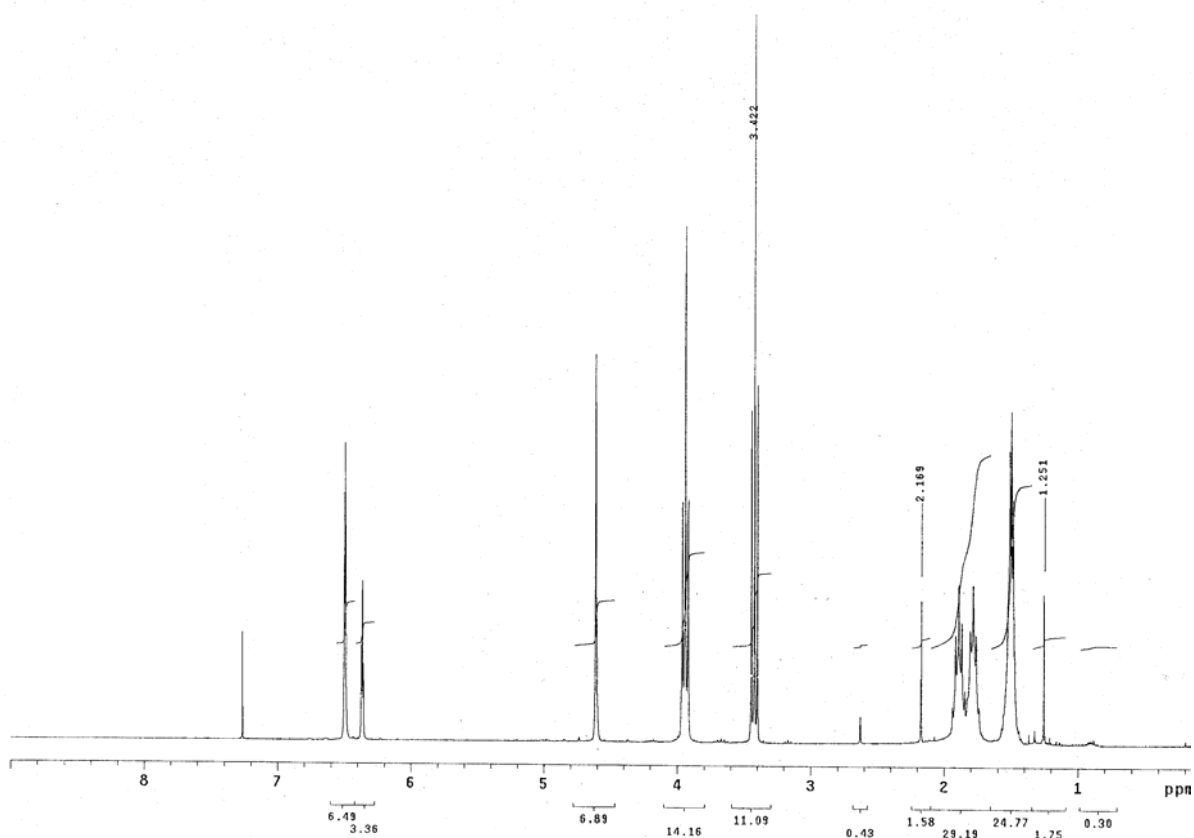
Espectroscopia UV-Visible: se utilizó un equipo Cary Scan 100 de Varian de doble haz.

Anexo II: Espectroscopia.

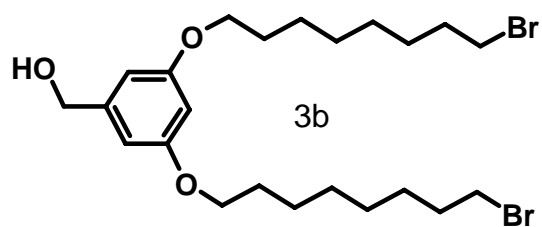
Compuesto **3a**.
FT-IR ATR



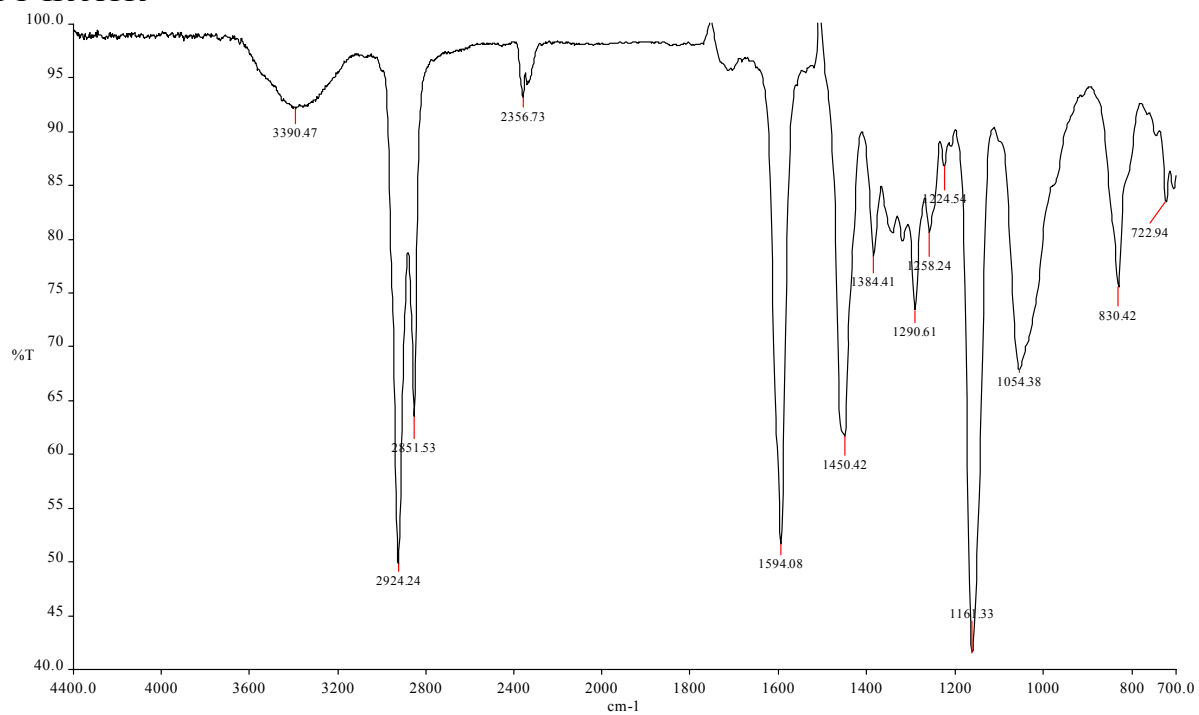
Compuesto **3a**.
RMN ¹H en CHCl₃



Compuesto **3b**.

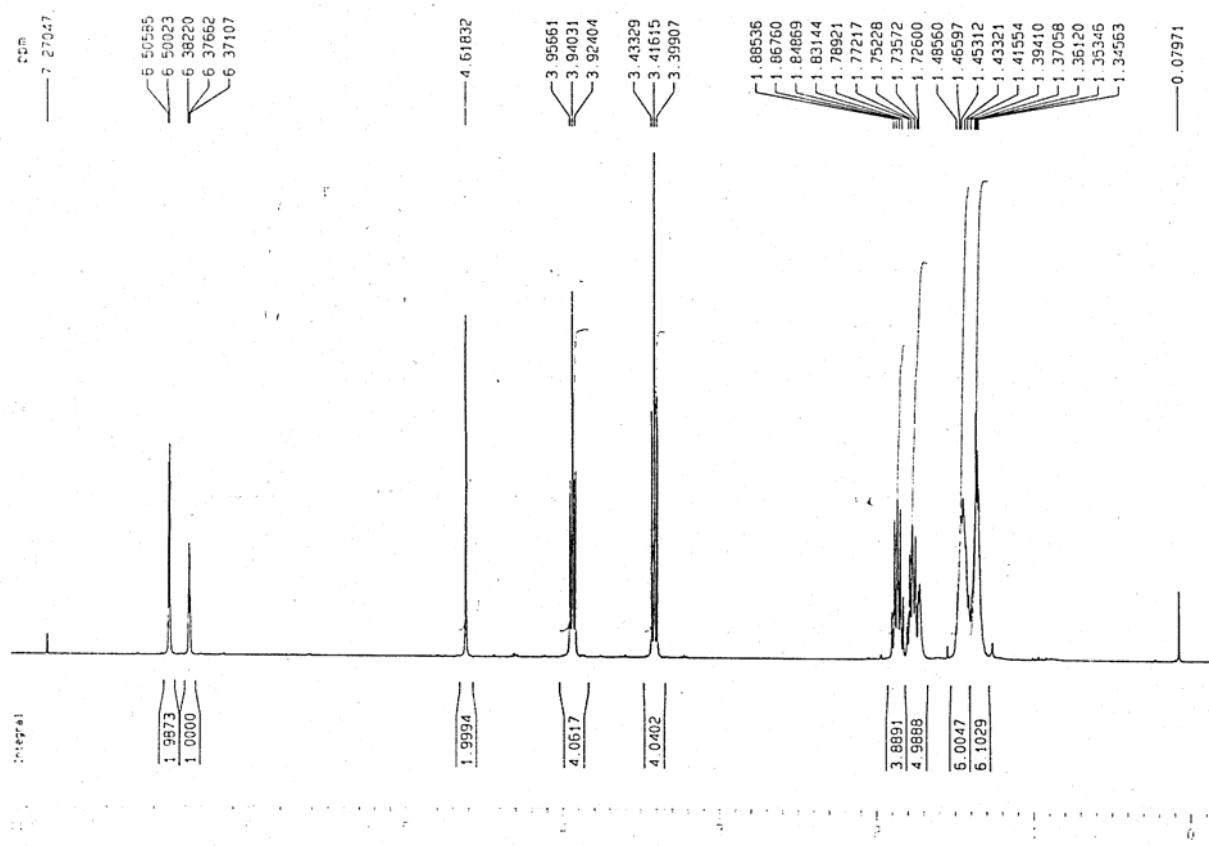


FT-IR ATR



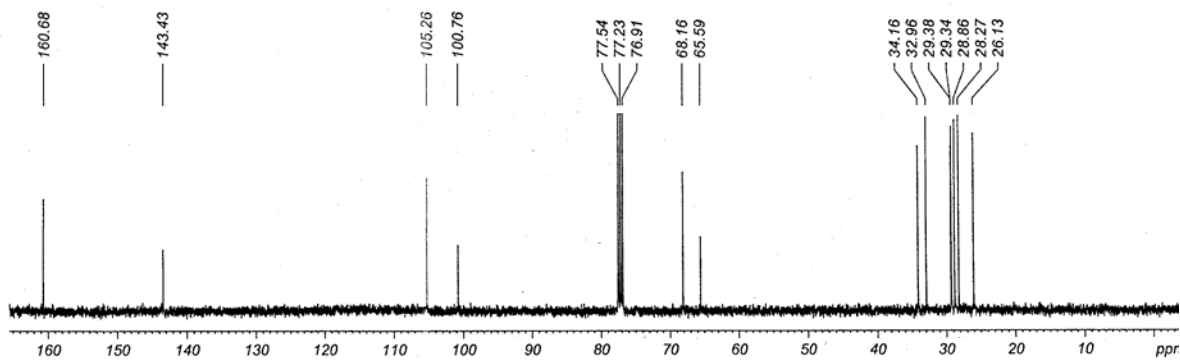
Compuesto **3b**.

RMN ¹H en CHCl₃



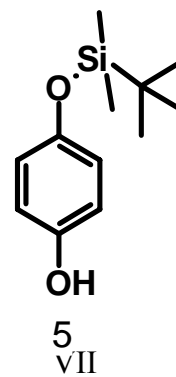
Compuesto **3b**.

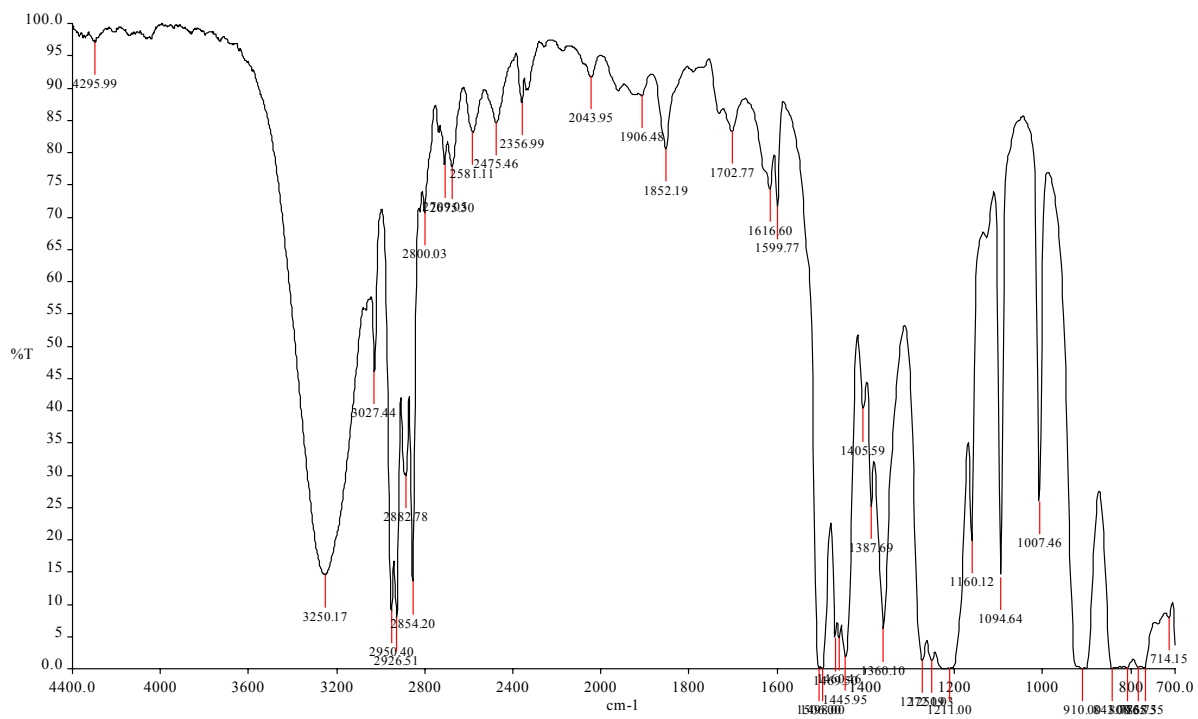
RMN ¹³C en CHCl₃



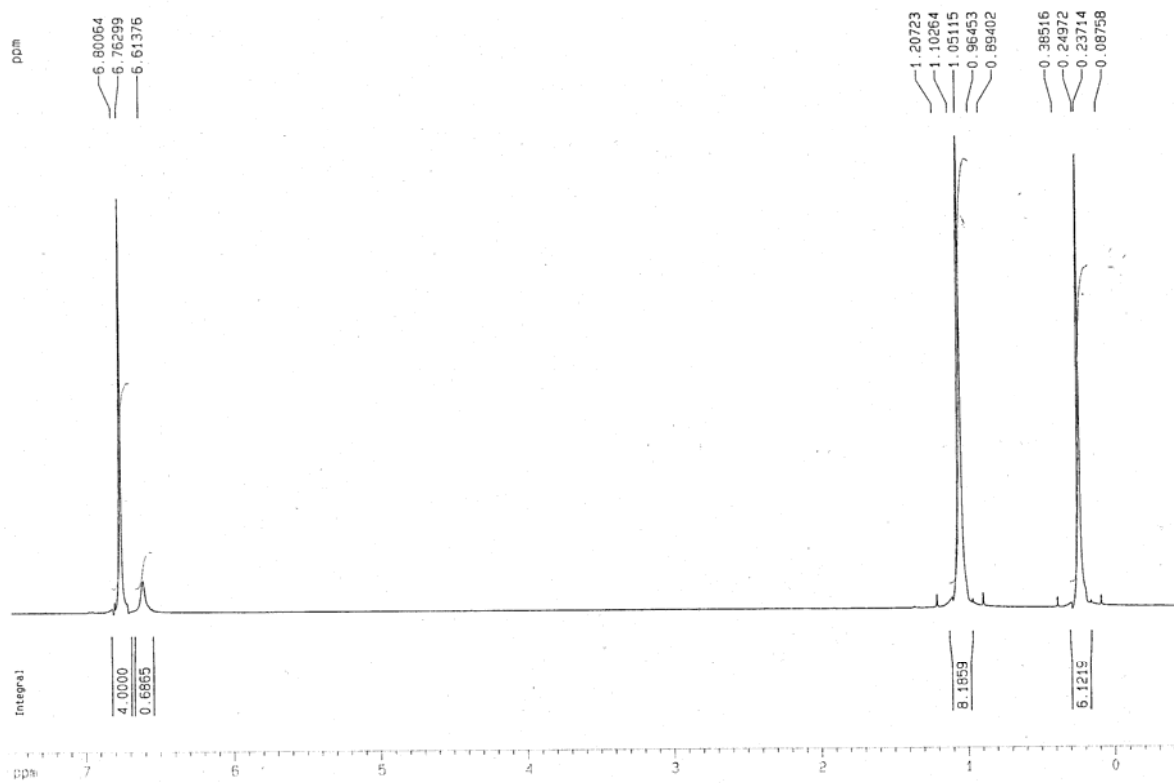
Compuesto **5**.

FT-IR ATR

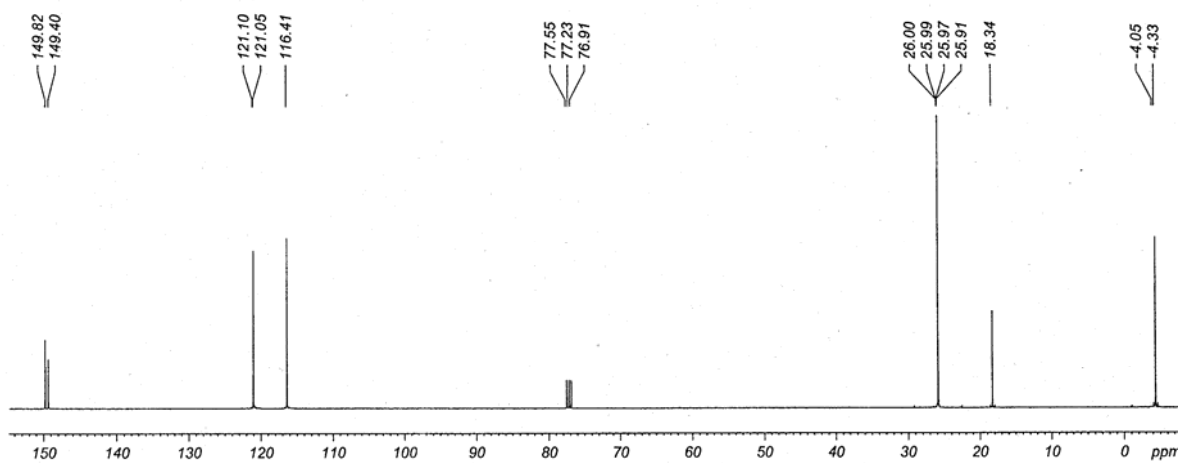




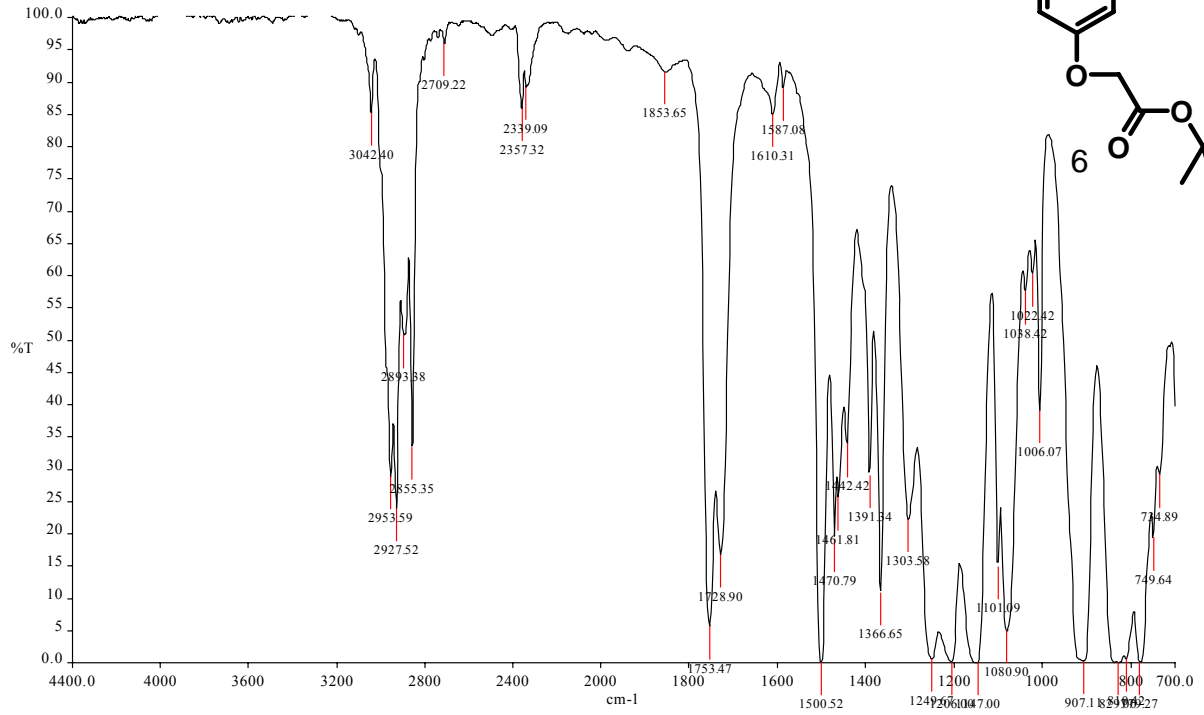
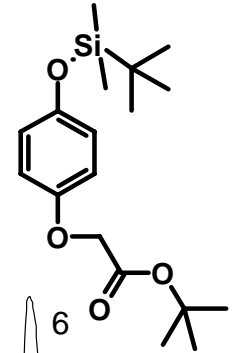
Compuesto 5.
RMN ¹H en CHCl₃



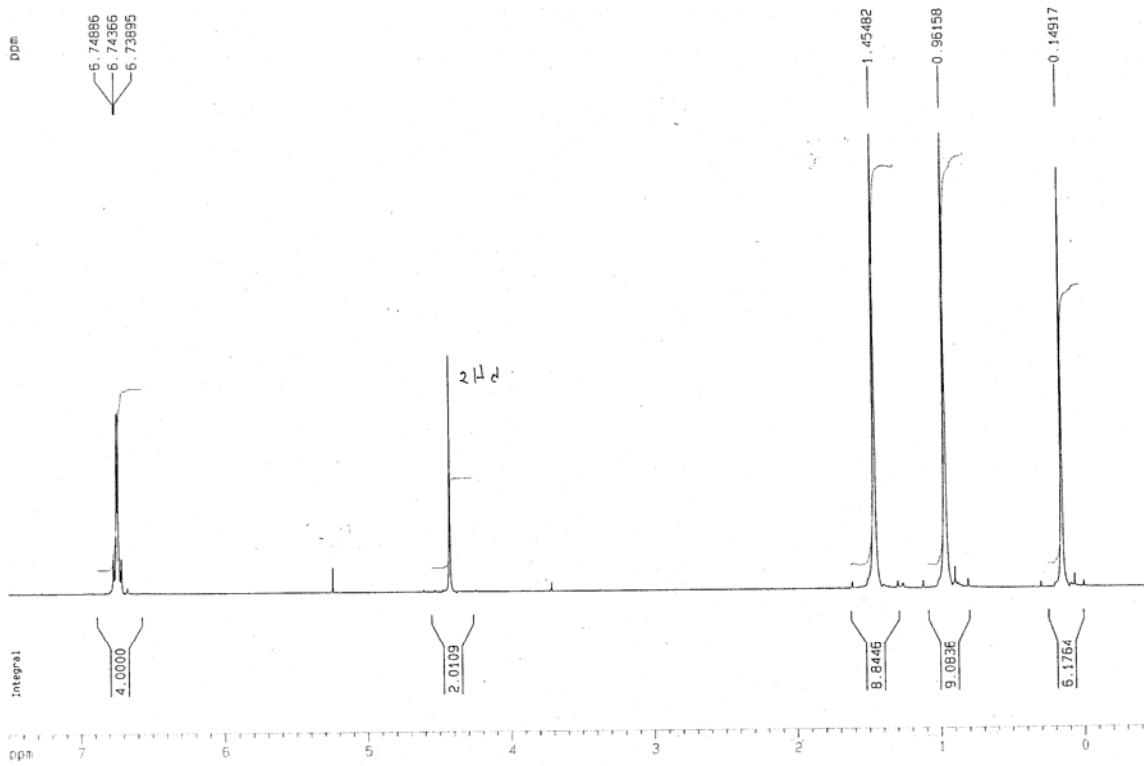
Compuesto 5.
RMN ¹³C en CHCl₃



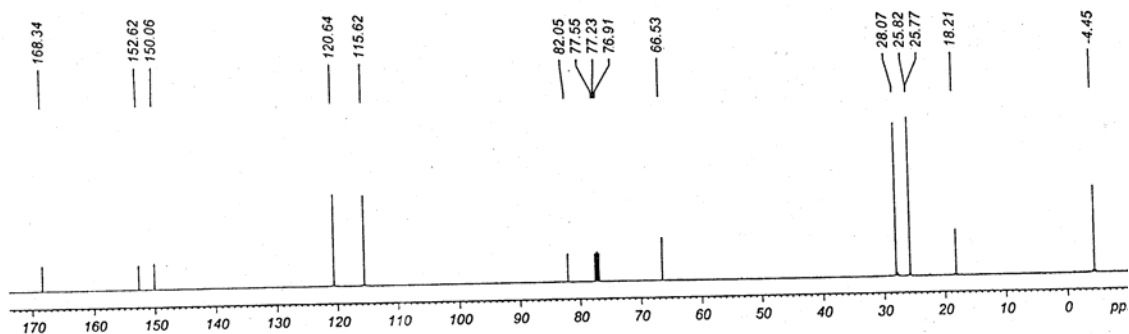
Compuesto 6.
FT-IR ATR



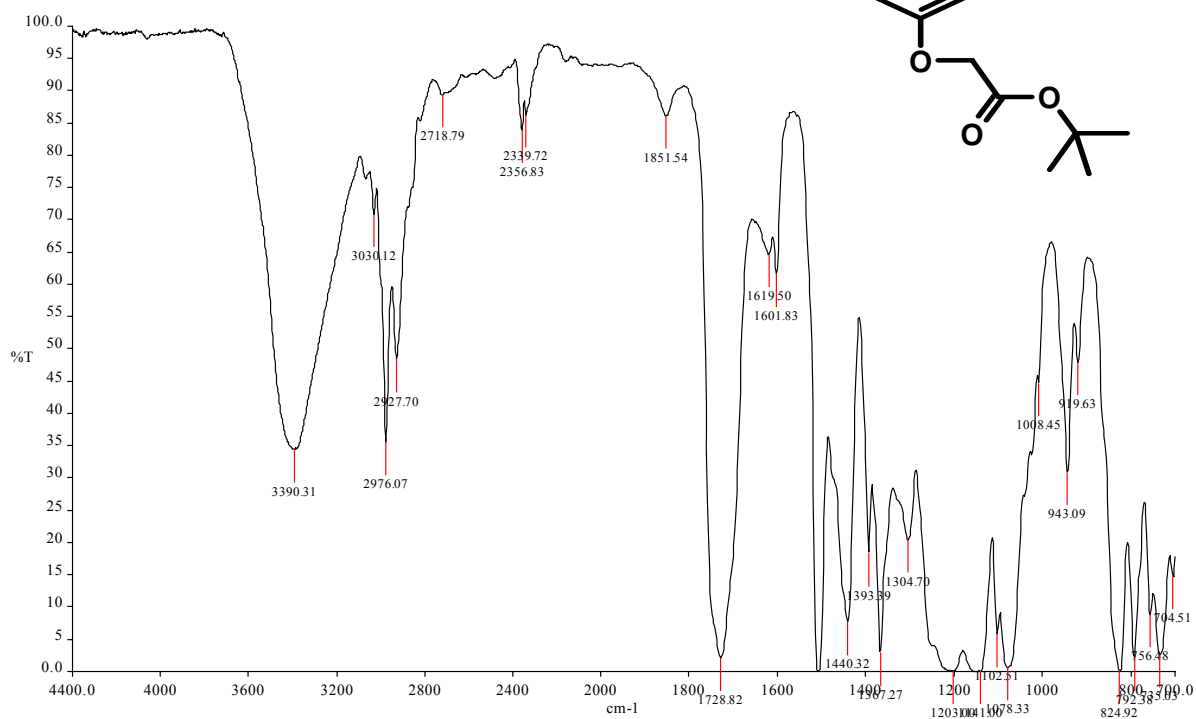
Compuesto 6.
RMN ¹H en CHCl₃



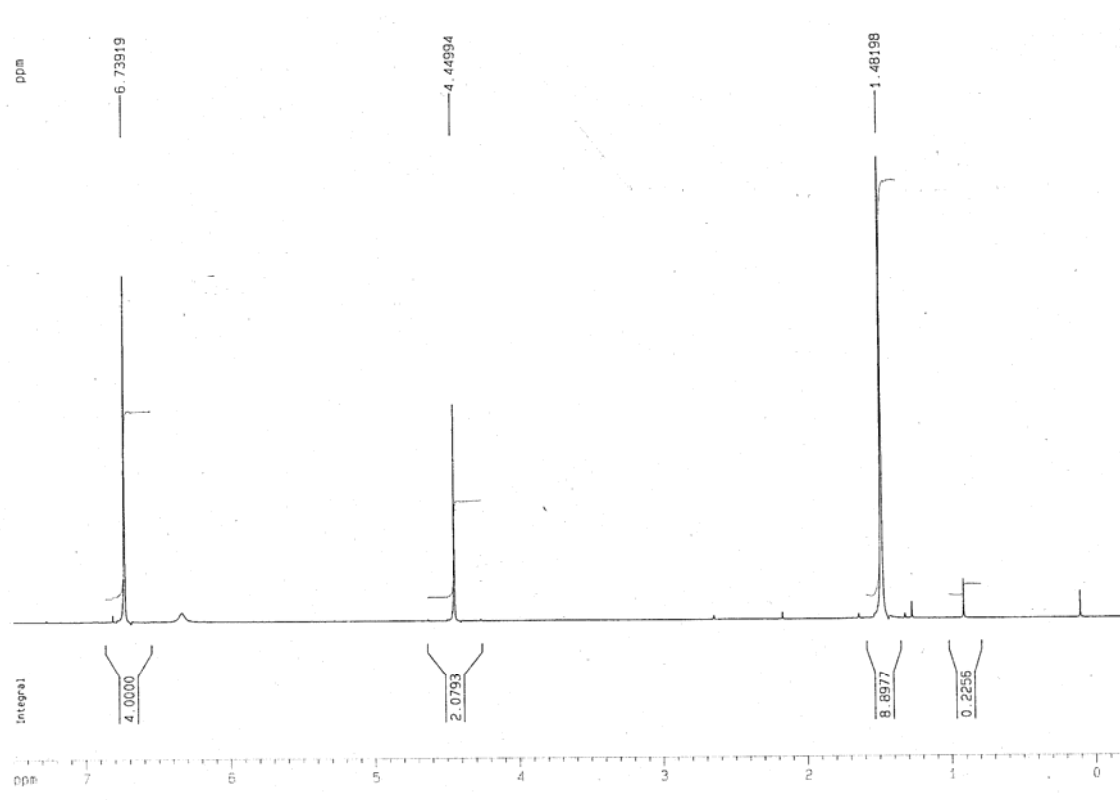
Compuesto 6.
RMN ^{13}C en CHCl_3



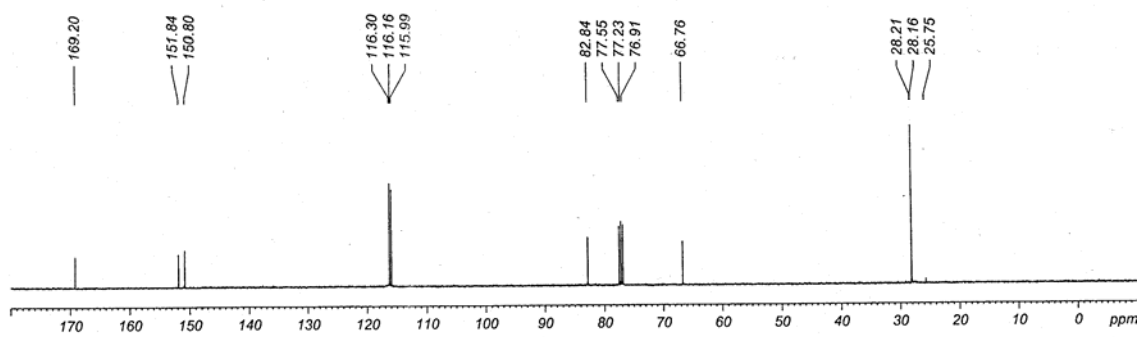
Compuesto 7.
FT-IR ATR



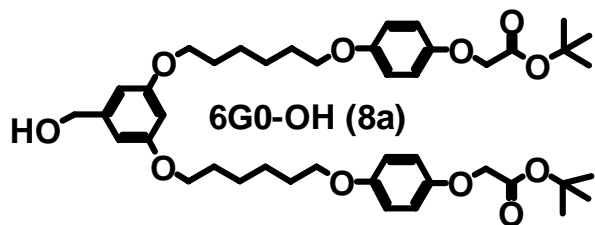
Compuesto 7.
RMN ^1H en CHCl_3



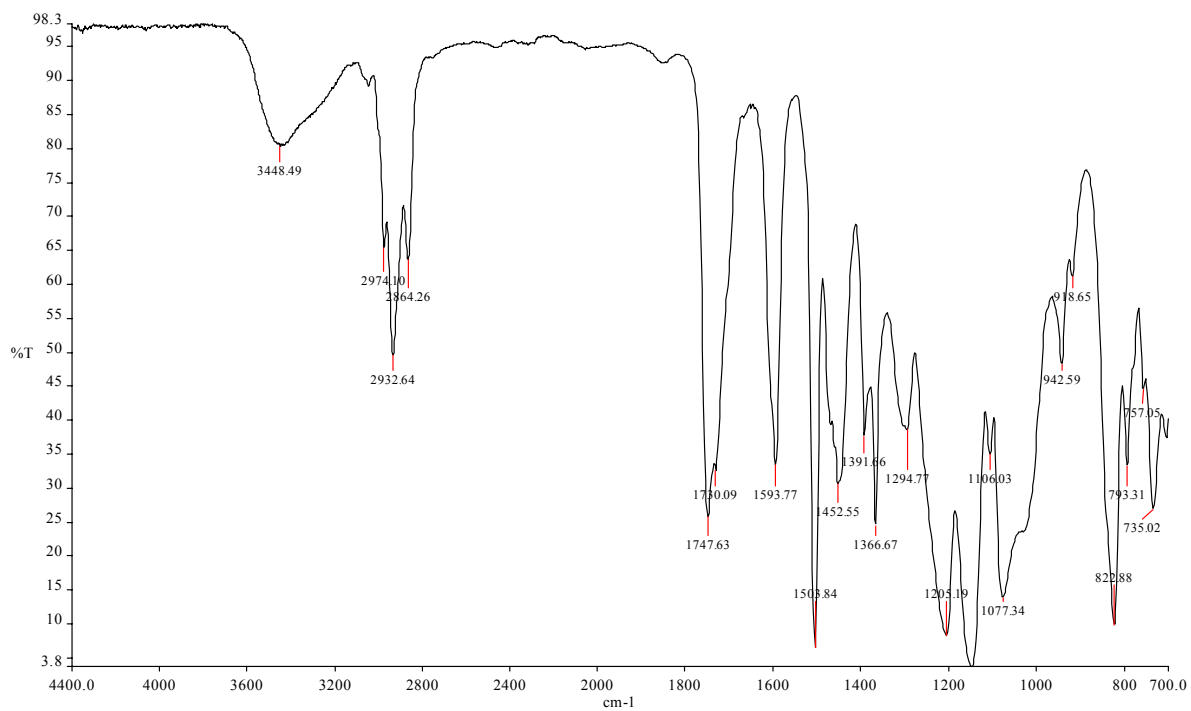
Compuesto 7.
RMN ^{13}C en CHCl_3



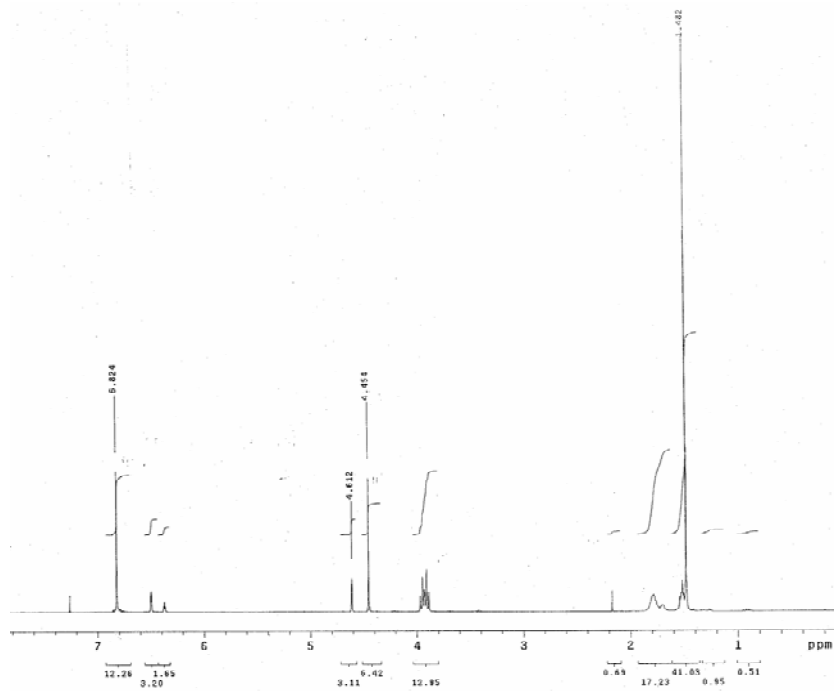
Compuesto **8a**: 6G0-OH.



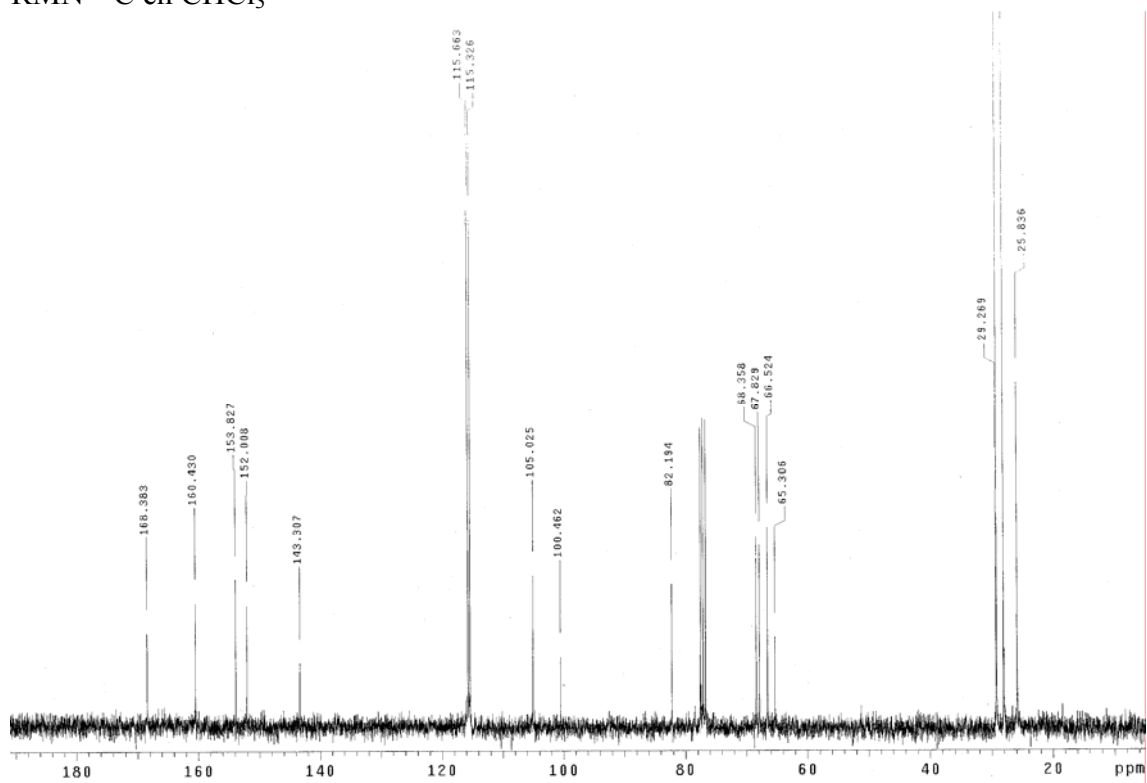
FT-IR ATR



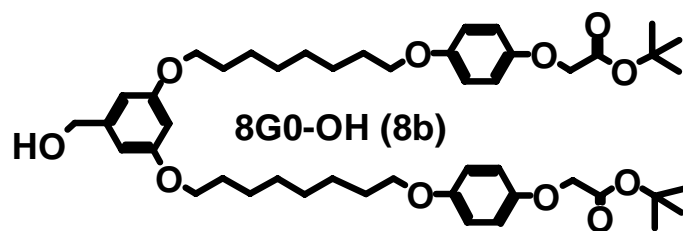
Compuesto **8a**: 6G0-OH.
RMN ¹H en CHCl₃



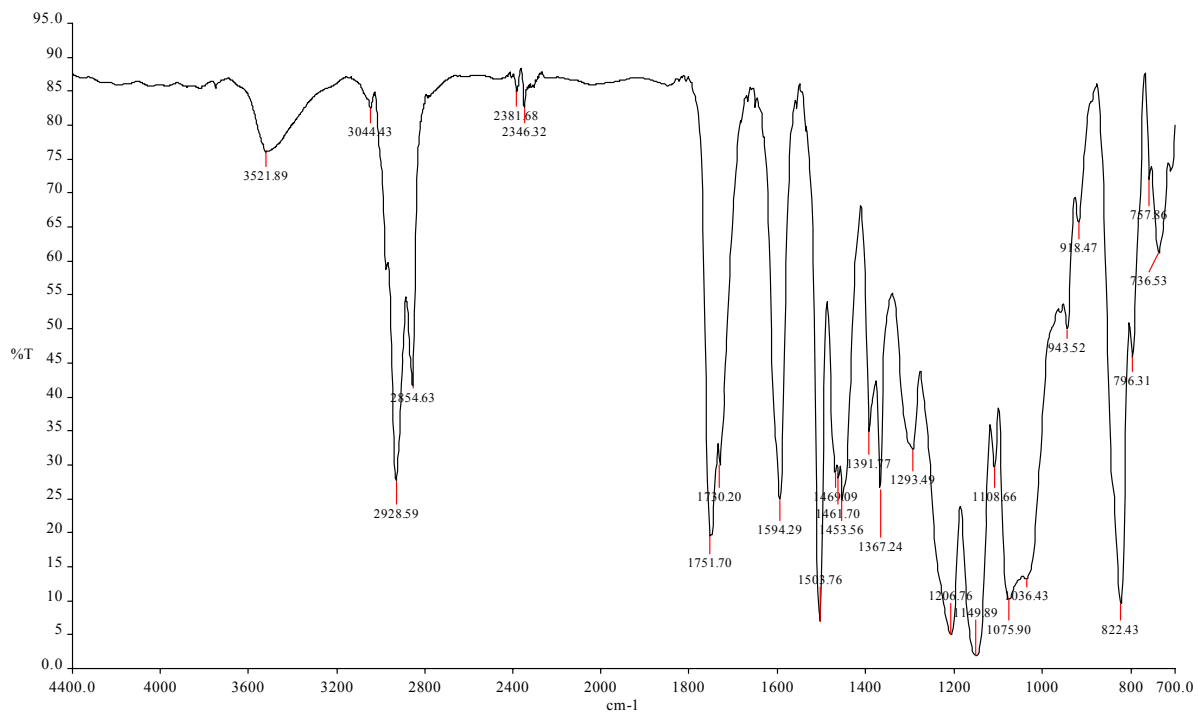
Compuesto **8a**: 6G0-OH.
 RMN ^{13}C en CHCl_3



Compuesto **8b**: 8G0-OH.

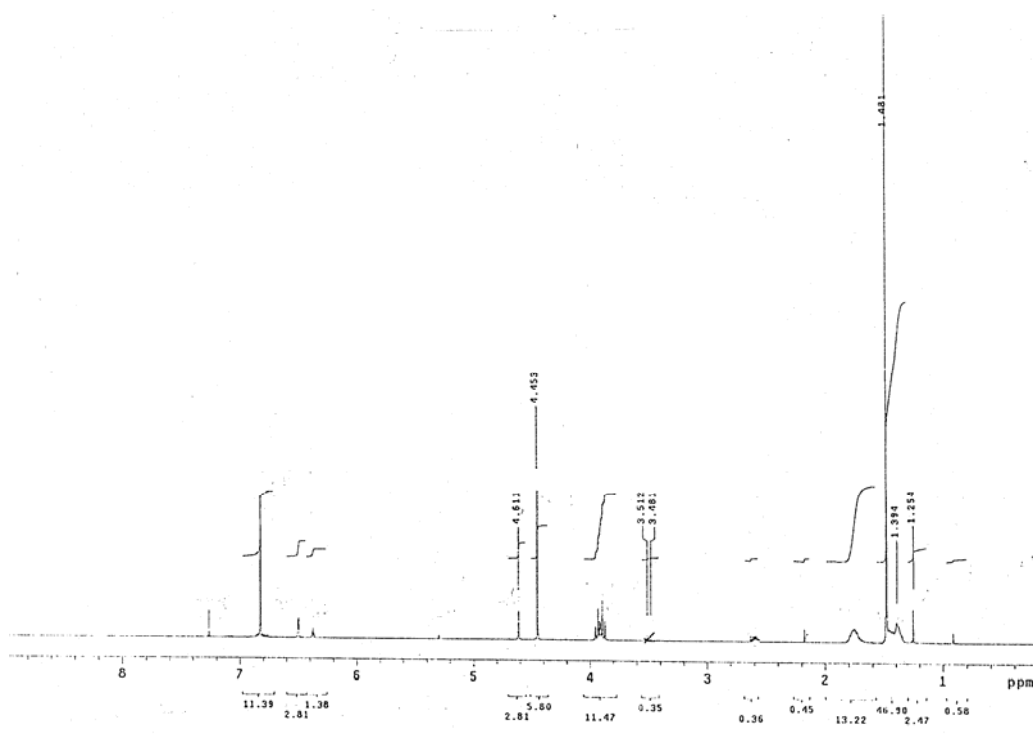


FT-IR ATR

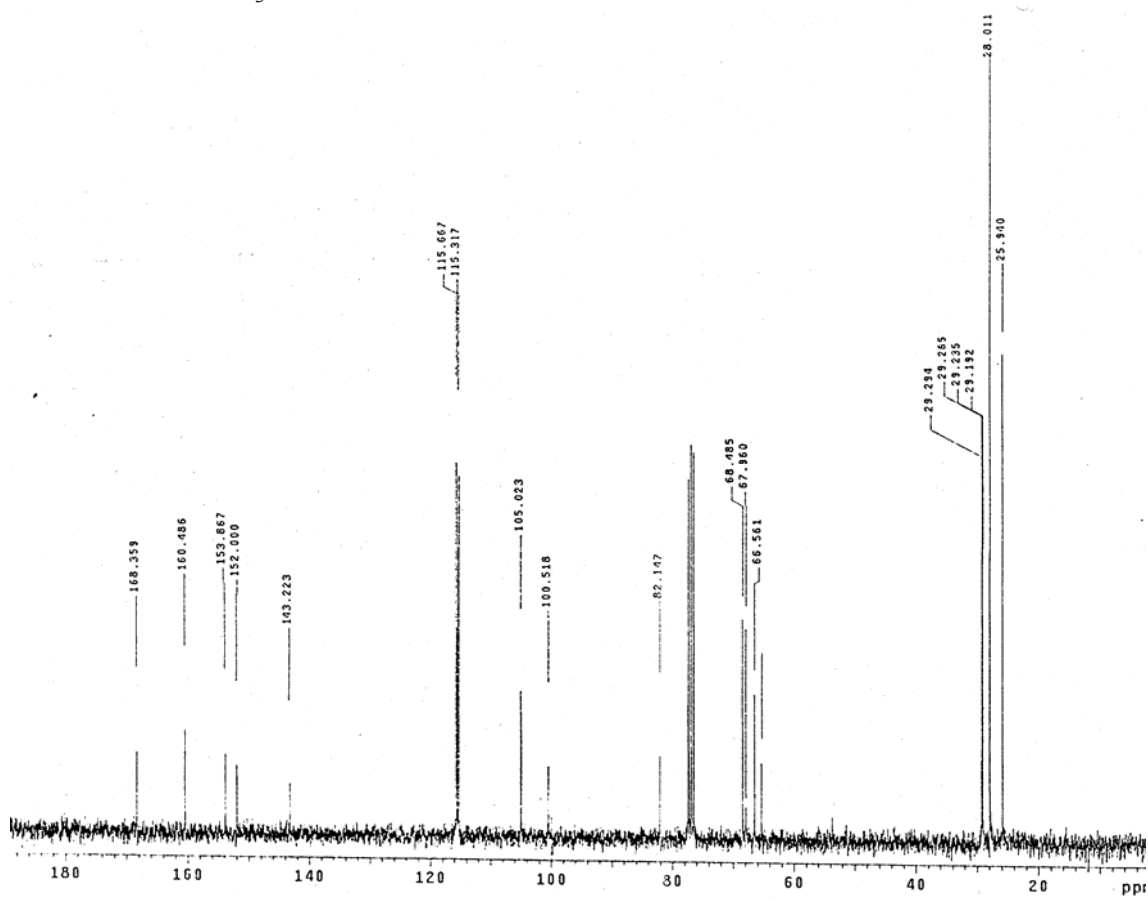


Compuesto **8b**: 8G0-OH.

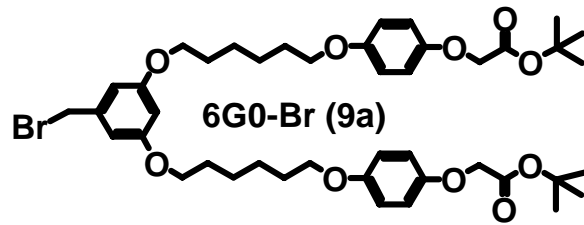
RMN ¹H en CHCl₃



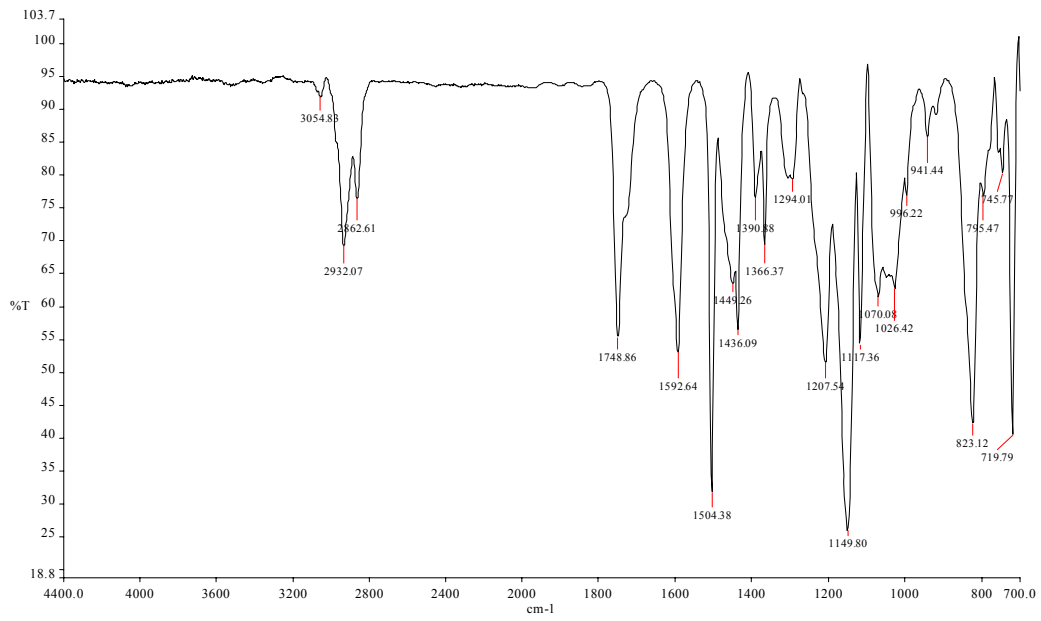
Compuesto **8b**: 8G0-OH.
 RMN ¹³C en CHCl₃



Compuesto **9a**: 6G0-OH.

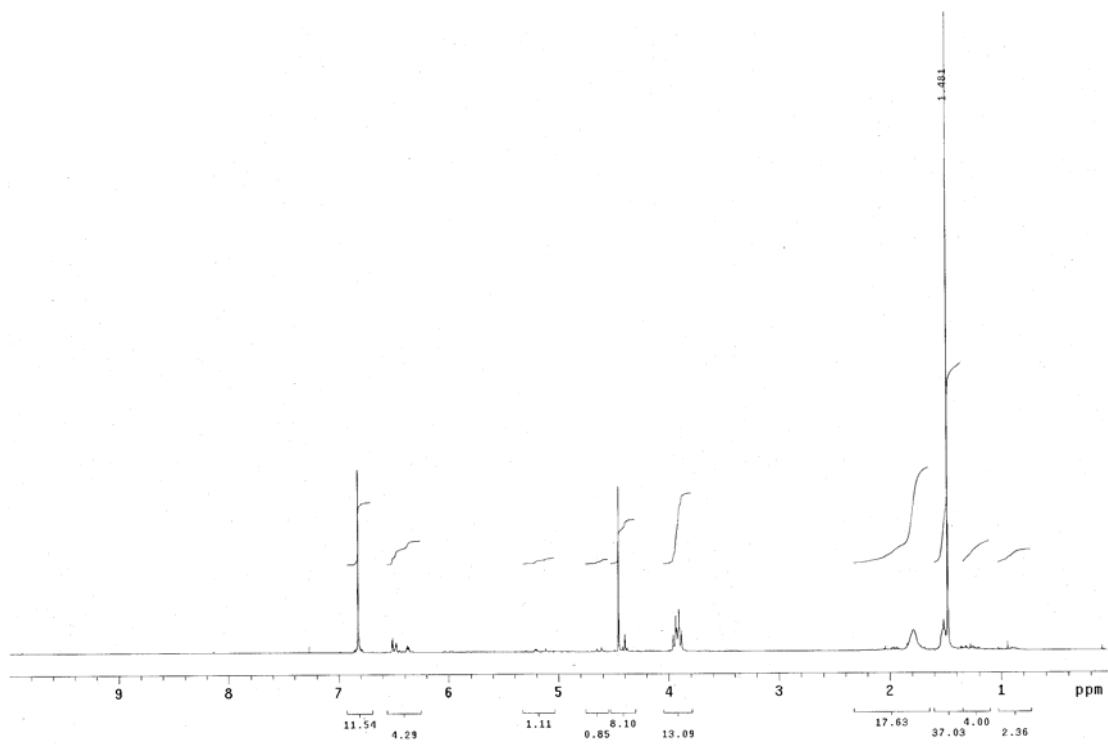


FT-IR ATR

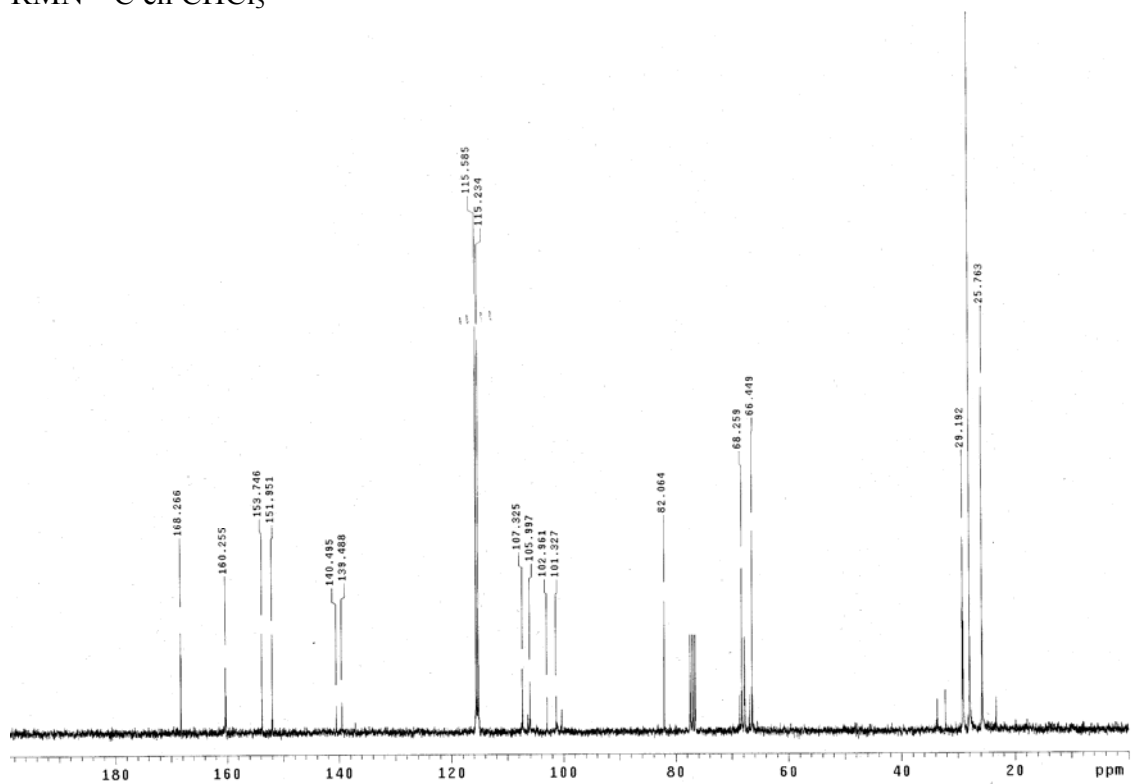


Compuesto **9a**: 6G0-OH.

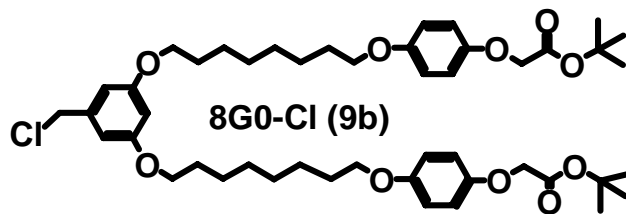
RMN ¹H en CHCl₃



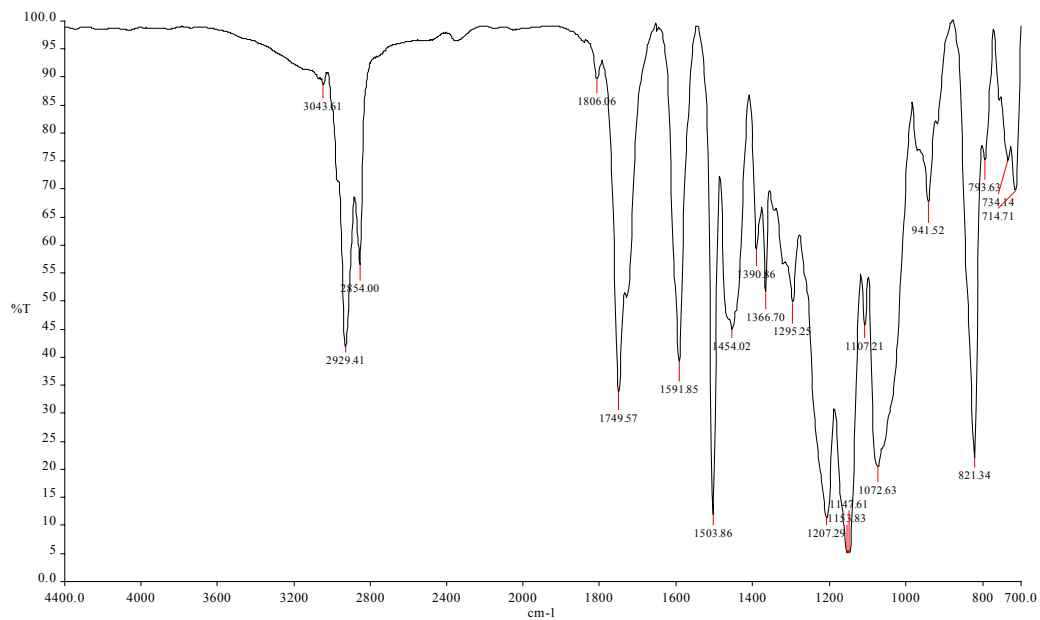
Compuesto **9a**: 6G0-OH.
 RMN ¹³C en CHCl₃



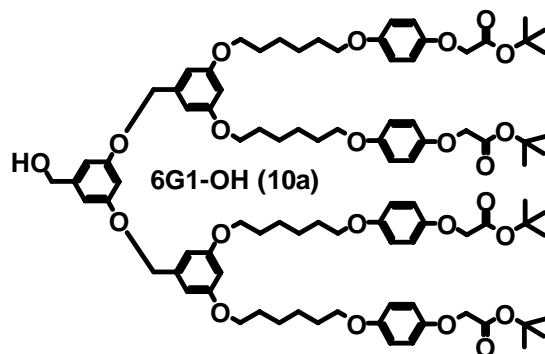
Compuesto **9b**: 8G0-Cl.



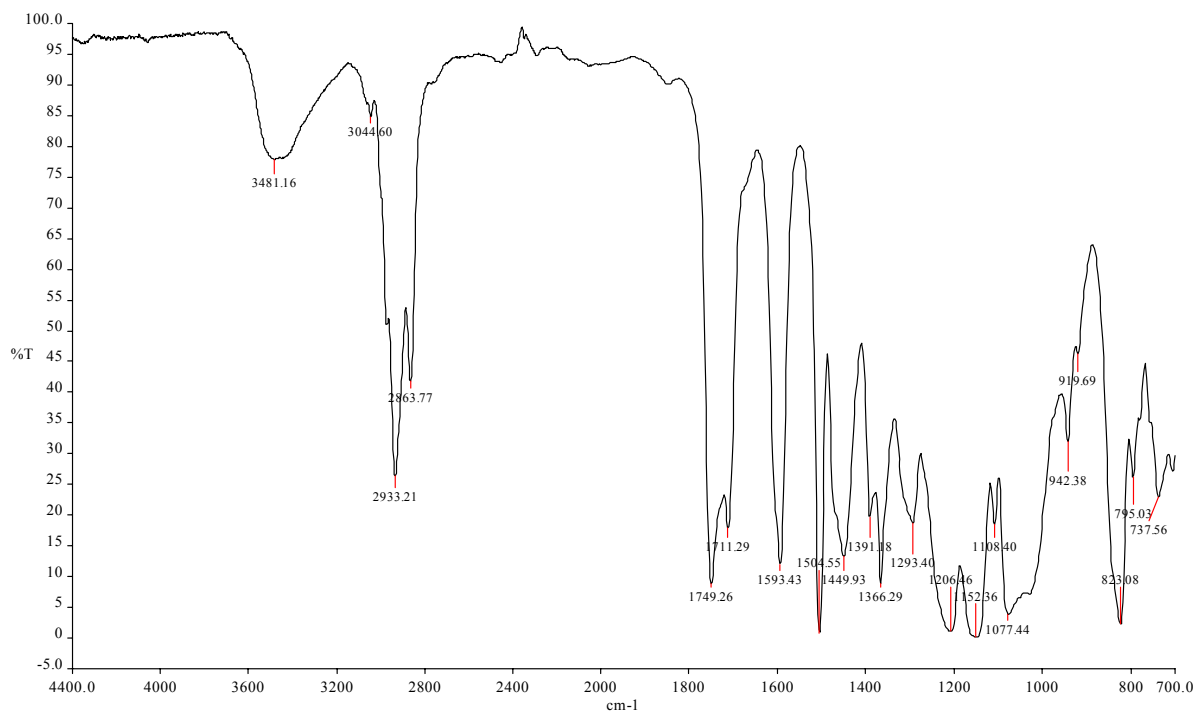
FT-IR ATR



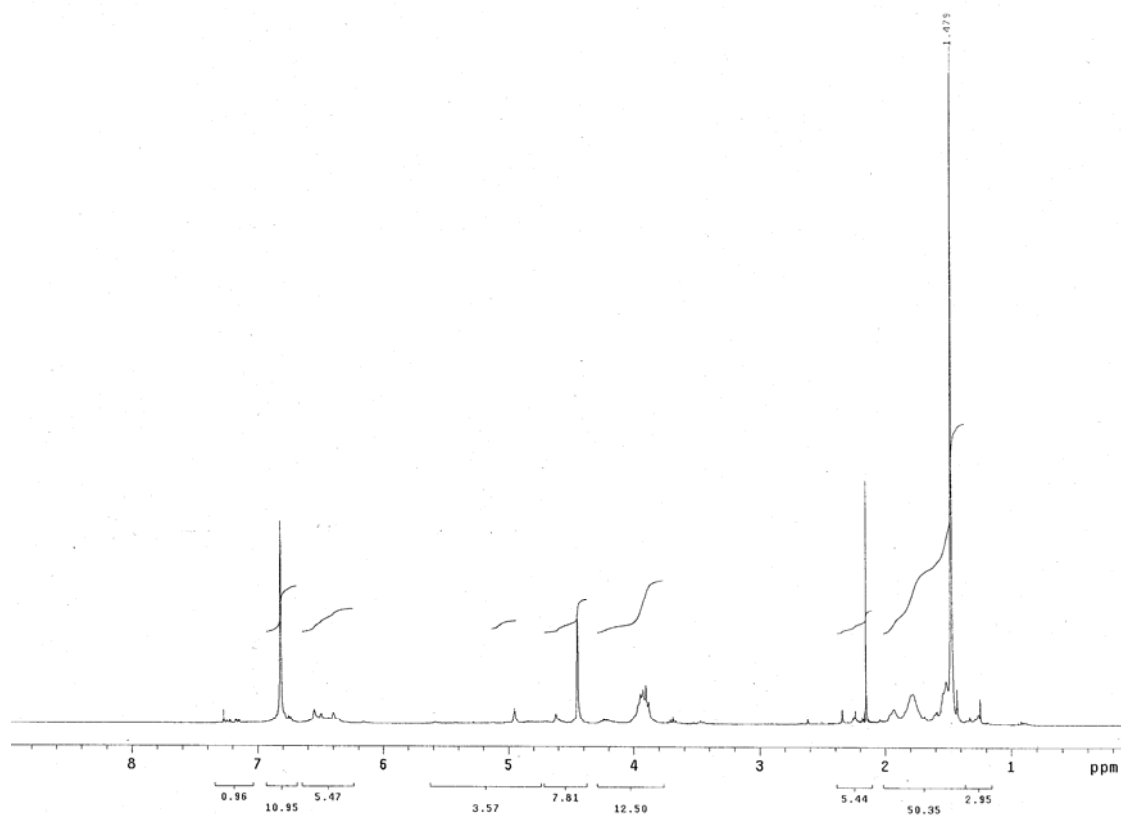
Compuesto **10a**: 6G1-OH.



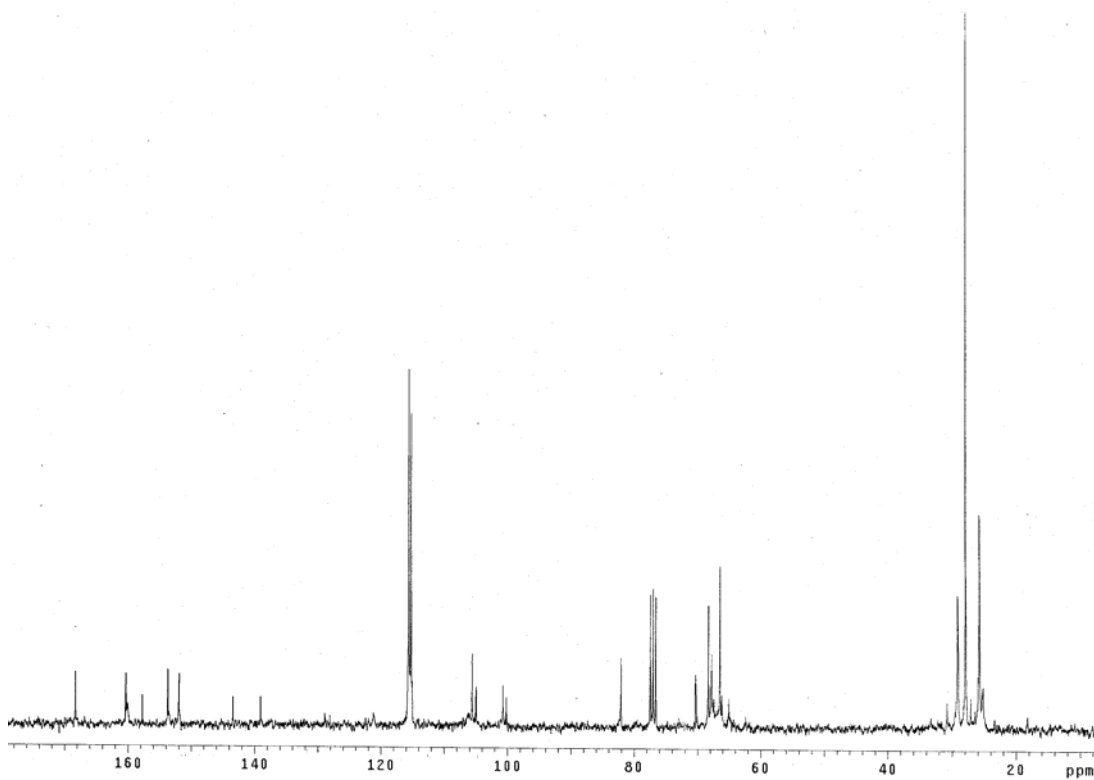
FT-IR en CHCl₃



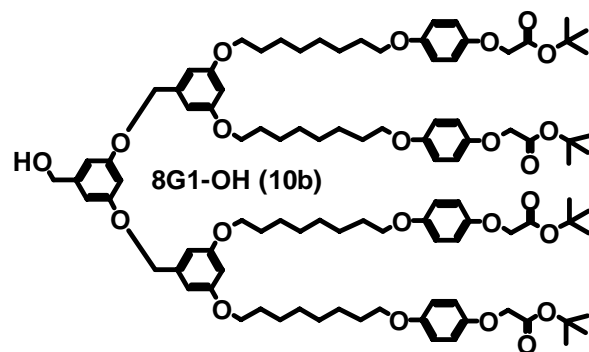
Compuesto **10a**: 6G1-OH.
RMN ^1H en CHCl_3



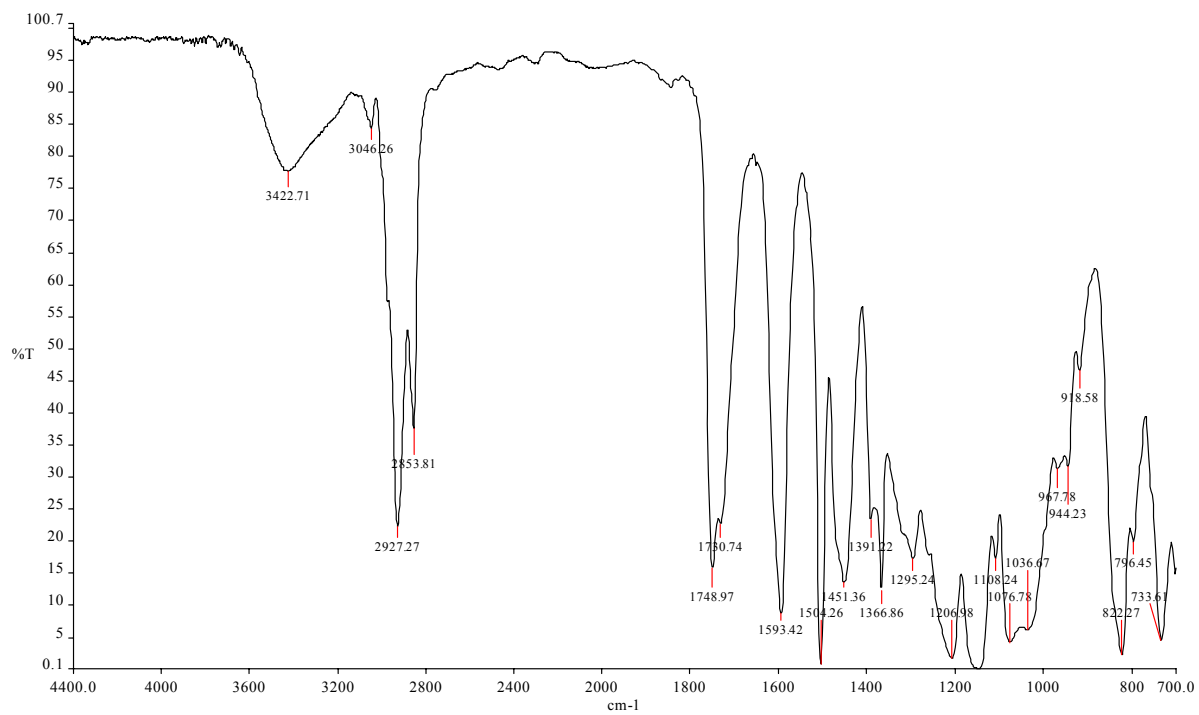
Compuesto **10a**: 6G1-OH.
RMN ^{13}C en CHCl_3



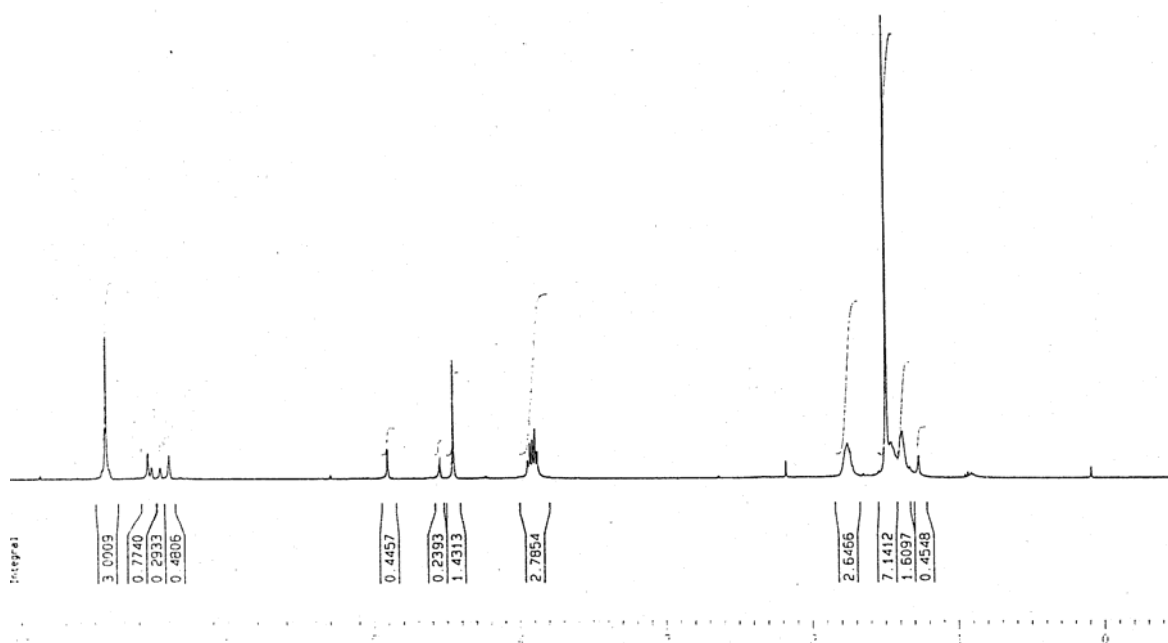
Compuesto **10b**: 8G1-OH.



FT-IR en CHCl_3



Compuesto **10b**: 8G1-OH.
RMN ^1H en CHCl_3



Compuesto **10b**: 8G1-OH.
RMN ^{13}C en CHCl_3

