

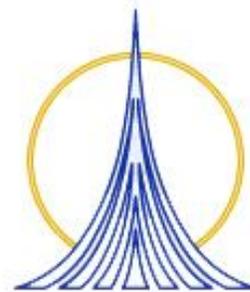


**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA**



**Síntesis de dendrímeros  
ferrocenílicos con una molécula  
de Porfirina como centro**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**Químico Farmacéutico Biólogo**

**P r e s e n t a :**

**Eric Guadalupe Morales Espinoza**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. MARCOS MARTÍNEZ GARCÍA  
ASESOR DE TESIS: DR. ADELFO N. REYES RAMÍREZ**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Marcos Martínez García por su confianza otorgada, el apoyo y la asesoría brindada para la realización de este trabajo.

A la DGAPA número de proyecto IN211408.

Al honorable jurado por sus aportaciones para enriquecer este trabajo:

Dr. Adelfo Reyes Ramírez  
M. en C. Ma. Patricia Shirley Demare Negrete  
Q.F.B. Evangelina Mercado Marín  
Q.F.I. Ma. Del Carmen Niño de Rivera Oyarzabal

Al Instituto de Química y a la planta de técnicos, por las facilidades otorgada para la realización de este trabajo:

Maria de las Nieves Zavala  
Maria del Rocio Patiño  
Maria del Carmen Márquez.  
Elizabeth Huerta  
Eréndira García  
Héctor Ríos García  
Simón Hernández  
Javier Pérez  
Luis Velasco

A mis compañeros del laboratorio 6 del Instituto de Química: Isabel, Irina, Cesar, Jacob, Jorge, algunos tuve la dicha de conocerlos un poco más, pero todos me brindaron su apoyo dentro del laboratorio.

## **DEDICATORIAS**

A mi mamá Paula Espinoza, por todo su apoyo brindado durante toda mi vida sin esperar nada a cambio, te amo mami.

A Verónica, mi moustrito favorito, gracias por soportarme, te adoro corazón de tigger.

---

---

**CONTENIDO**

ABREVIATURAS	3
INTRODUCCIÓN	4
1. ANTECEDENTES	5
1.1. Metalocenos	5
1.2. Ferroceno	5
1.2.1. Propiedades químicas	8
1.2.2. Propiedades estructurales	9
1.2.3. Quiralidad del ferroceno	10
1.2.4. Reactividad del ferroceno	11
1.2.5. Aplicaciones del ferroceno	13
1.3. Sistemas $\pi$ -conjugados	17
1.3.1. Síntesis de sistemas $\pi$ -conjugados	19
1.3.2. Aplicaciones de los sistemas $\pi$ -conjugados	20
1.4. Porphirinas	21
1.4.1. Síntesis de porfirinas	23
1.4.2. Aplicaciones de las porfirinas	26
1.5. Dendrímeros	27
1.5.1. Síntesis de dendrímeros	28
1.5.2. Aplicaciones de los dendrímeros	30
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	32
3. OBJETIVO	32
4. HIPÓTESIS	32
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
5.1. Equipos	33
5.2. Reactivos y disolventes	34
5.3. Diagrama de flujo	35
5.4. Síntesis de dendrones de primera generación	36
5.4.1. Síntesis del vinilferroceno	36
5.4.2. Síntesis del 3,5-bis[( <i>E</i> )-2-ferroceniletetil]benzaldehído	37
5.4.3. Síntesis del alcohol 3,5-bis[( <i>E</i> )-2-ferroceniletetil]bencilico	38
5.4.4. Síntesis del 1-(clorometil)-3,5-bis[( <i>E</i> )-2-ferroceniletetil]benceno	39
5.5. Síntesis de dendrones de segunda generación	40

5.5.1. Síntesis del 3,5-bis[( <i>E</i> )-2-ferroceniletetil]vinilbenceno	40
5.5.2. Síntesis del 3,5-bis(( <i>E</i> )-2-{3,5-bis[( <i>E</i> )-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)benzaldehído	41
5.5.3. Síntesis del alcohol 3,5-bis(( <i>E</i> )-2-{3,5-bis[( <i>E</i> )-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)bencilico	42
5.5.4. Síntesis del 1-(clorometil)-3,5-bis(( <i>E</i> )-2-{3,5-bis[( <i>E</i> )-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)benceno	43
5.6. Síntesis de dendrímeros de primera y segunda generación	44
5.6.1. Síntesis del dendrímero de primera generación	44
5.6.2. Síntesis del dendrímero de segunda generación	45
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	46
6.1. Síntesis de dendrones de primera generación	46
6.1.1. Síntesis del vinilferroceno	46
6.1.2. Mecanismo de reacción de Wittig	48
6.1.3. Síntesis del 3,5-bis[( <i>E</i> )-2-ferroceniletetil]benzaldehído	49
6.1.4. Mecanismo de reacción para el acoplamiento tipo Heck	51
6.1.5. Síntesis del alcohol 3,5-bis[( <i>E</i> )-2-ferroceniletetil]bencilico	52
6.1.6. Mecanismo de reacción de reducción de un aldehído con LiAlH <sub>4</sub>	54
6.1.7. Síntesis del 1-(clorometil)-3,5-bis[( <i>E</i> )-2-ferroceniletetil]benceno	54
6.1.8. Mecanismo de reacción de un alcohol primario con SOCl <sub>2</sub>	56
6.2. Síntesis de dendrones de segunda generación	58
6.2.1. Síntesis del 3,5-bis[( <i>E</i> )-2-ferroceniletetil]vinilbenceno	58
6.2.2. Síntesis del 3,5-bis(( <i>E</i> )-2-{3,5-bis[( <i>E</i> )-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)benzaldehído	61
6.2.3. Síntesis del alcohol 3,5-bis(( <i>E</i> )-2-{3,5-bis[( <i>E</i> )-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)bencilico	62
6.2.4. Síntesis 1-(clorometil)-3,5-bis(( <i>E</i> )-2-{3,5-bis[( <i>E</i> )-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)benceno	64
6.3. Síntesis de dendrímeros de primera y segunda generación	65
6.3.1. Síntesis del dendrímero de primera generación	65
6.3.2. Mecanismo de la reacción de Williamson para formación de éteres	68
6.3.3. Síntesis del dendrímero de segunda generación	69
7. CONCLUSIONES	72
8. BIBLIOGRAFÍA	73
9. ANEXOS	75

---

---

**ABREVIATURAS**

$^{\circ}\text{C}$	Grados Centígrados
$\text{CDCl}_3$	Cloroformo deuterado
mL	Mililitro
THF	Tetrahidrofurano
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alúmina (óxido de aluminio)
$\delta$	Desplazamiento químico en ppm
ppm	Partes por millón
s	Singulete
d	Doblete
q	Cuadruplete
Hz	Hertz
MHz	Mega hertz
RMN $^1\text{H}$	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN $^{13}\text{C}$	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
FTIR	Infrarrojo en transformada de Fourier
UV-vis	Ultravioleta visible
$\lambda$	Longitud de onda en nm
nm	Nanómetros
$\nu$	Número de onda en $\text{cm}^{-1}$
m/z	Masa por unidad de carga
mmol	Milimoles
g	Gramo
M	Molar
J	Constante de acoplamiento
Py	Piridina
TC	Transferencia de carga
TTF	Tetratiofulvaleno
TCNQ	7,7,8,8-tetracianoquinodimetano
PVFc	Poli(vinilferroceno)
PPV	Poli( <i>p</i> -fenilenvinileno)
TOP	Tri- <i>o</i> -toluil fosfina

### INTRODUCCIÓN

La síntesis de macroestructuras altamente ordenadas es uno de los grandes retos en el área de la síntesis orgánica.

El impacto que tuvo el descubrimiento de la síntesis de los dendrímeros, marcó un fuerte cambio en la forma de sintetizar estas nuevas estructuras de un alto peso molecular, perfectamente bien definidas y globulares, lo cual ha permitido la obtención de diferentes macromoléculas, las cuales han demostrado poseer o mejorar las propiedades físico-químicas a las reportadas anteriormente, además de presentar una gran estabilidad y sobre todo versatilidad para su posible aplicación en diferentes áreas de la ciencia, entre las cuales podemos mencionar: medicina, catálisis, síntesis asimétrica, óptica no lineal, fotoquímica, entre otras.

La importancia que tiene el ferroceno, es sin duda debido a la estabilidad y a la gran cantidad de aplicaciones que poseen sus derivados. Por otro lado, la porfirina es una estructura que está presente en los sistemas biológicos, además de que han sido reportados una gran cantidad de aplicaciones de compuestos que contienen esta molécula.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de dendrímeros de primera y segunda generación, utilizando el método convergente. Logrando la unión del ferroceno, un derivado de la porfirina y sistemas  $\pi$ -conjugados de oligofenilvinileno en una sola molécula.

### 1. ANTECEDENTES

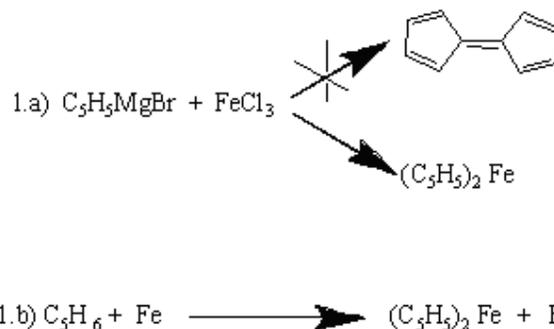
#### 1.1. Metalocenos

Los compuestos que contienen un enlace entre un metal y el carbono se definen generalmente como compuestos organometálicos.<sup>1</sup> La interacción del enlace puede ser iónica, covalente, localizada o deslocalizada entre uno o mas átomos de carbono de una molécula o un grupo orgánico y un lantánido, actínido o de algún elemento metálico de la tabla periódica.

En la década de los cincuenta, la síntesis y caracterización de una nueva molécula denominada ferroceno (diciclopentadienilhierro) despertó el interés de la comunidad científica en el campo de la química organometálica.<sup>2</sup> Aunque en esos años se tenía la idea de la existencia únicamente de un enlace entre el metal y ligante en donde solo se incluían el enlace covalente coordinado (M-CO) y el enlace covalente (M-CH<sub>3</sub>). En la teoría del enlace, fue revolucionario proponer un enlace metal-ligante entre el metal y los orbitales  $\pi$  de un compuesto orgánico, un ejemplo de esto lo podemos encontrar en el ferroceno, que fue el primero de este tipo de complejos. A partir del ferroceno se iniciaron investigaciones sobre una nueva área de la química denominada química de los metalocenos.

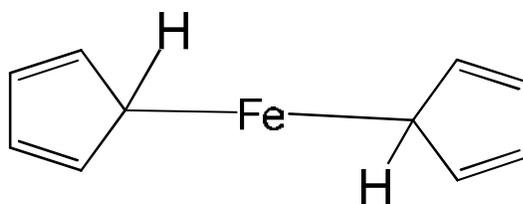
#### 1.2. Ferroceno

Dos grupos de investigación independientes, sintetizaron el mismo producto por casualidad, mientras trabajaban en diferentes campos de la química. El primer grupo (*Kealey y Pauson*, diciembre de 1951),<sup>3</sup> en su síntesis, tratando de obtener al fulvaleno a partir del bromuro de ciclopentadienilmanganeso y tricloruro de hierro, aislaron cristales de color naranja, cuyo análisis elemental correspondía a la fórmula molecular C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe (figura 1.1a). El segundo grupo (*Miller*, enero 1952),<sup>4</sup> trabajando en la síntesis de aminas obtuvieron el mismo compuesto, por reacción directa de ciclopentadieno con hierro, en presencia de óxidos de aluminio, potasio o molibdeno a 300°C (figura 1.1b). Ambos grupos coincidieron en que el producto obtenido era estable al aire, sublimable, con un punto de fusión de 173°C, soluble en disolventes orgánicos e insoluble en agua.



**Figura 1.1.** Síntesis del ferroceno por dos diferentes metodologías: 1.a) *Kealey y Pauson*; 1.b) *Miller*

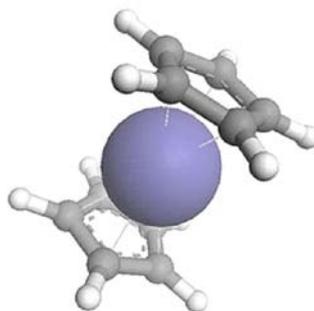
Como sucede en la química cuando se cree haber sintetizado algún tipo de molécula, se procede a caracterizarla por técnicas espectroscópicas para determinar su estructura, la primera estructura propuesta para este compuesto consistía en dos anillos de ciclopentadienilo planos unidos a un átomo central de hierro destacando el carácter covalente (figura 1.2). Este tipo de química despertó el interés de muchos grupos de investigación. En primer lugar había algunos hechos que no podían ser explicados considerando dos enlaces sigma en el compuesto  $C_{10}H_{10}Fe$ , por ejemplo las propiedades térmicas y químicas. Además el enlace sigma entre el fragmento metálico y el orgánico debería ser relativamente inestable y la volatilidad observada no podía ser consecuencia de una interacción iónica.



**Figura 1.2.** Primera estructura propuesta para el ferroceno

Debido a las incongruencias ya mencionadas entre la posible estructura y sus propiedades químicas y térmicas, *Wilkinson* y colaboradores utilizaron métodos químicos, físicos y espectroscópicos para determinar la estructura correcta del dicitlopentadienilhierro,<sup>5</sup> *Wilkinson* advirtió que los diez átomos de carbono contribuían del mismo modo al enlace con el hierro y en base a ello formuló una estructura con dos anillos de ciclopentadienilo paralelos y el átomo de hierro en el centro de ambos como si fuera un “sandwich”. De este modo, el enlace era muy fuerte

debido al solapamiento entre los orbitales atómicos  $d$  del metal, y los orbitales moleculares  $p$  del ciclopentadienilo (figura 1.3).

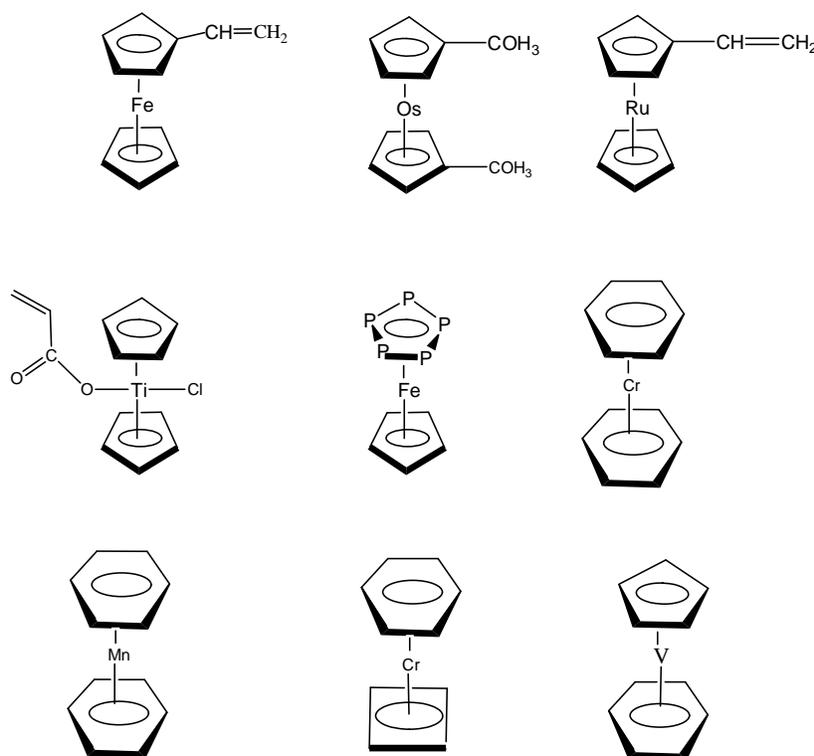


**Figura 1.3.** Estructura molecular tipo “sandwich” del ferroceno

Esta hipótesis sonaba muy bien, pero seguía siendo algo nuevo hasta la fecha, y para corroborarlo, se realizaron estudios espectroscópicos de infrarrojo, ultravioleta y susceptibilidad magnética, realizando mediciones del momento bipolar, llegando a la conclusión de que existía un único enlace C-H, que el compuesto era diamagnético (sin electrones desapareados), con un momento bipolar efectivo de cero. Esta información indicaba que la estructura tipo “sandwich” debería ser la correcta, unos meses más tarde *Fisher* y *Pfaff* utilizaron la difracción de rayos-X de monocristales determinando la estructura correcta del ferroceno,<sup>6</sup> los estudios cristalográficos de *Fisher* corroboraron inequívocamente la estructura propuesta. Aunque este tipo de enlace había sido propuesto con anterioridad, no fue sino hasta que la estructura se confirmó por difracción de rayos-X de manera exacta. Esto dio inicio a una revolución de la química organometálica.

La elucidación de la estructura del ferroceno pronto se extendió, dando origen a la química de los metallocenos, compuestos tipo sandwich y a otros metales de transición como el cobalto, níquel, etc., poniendo de manifiesto que este tipo de enlaces no era único para el hierro. *Woodward* descubrió que los anillos de ciclopentadienilo del ferroceno eran de una naturaleza suficientemente aromática como para sufrir reacciones de sustitución tipo *Friedel* y *Crafts*. Por esta propiedad y muchas otras similitudes entre los anillos ciclopentadienilos del ferroceno y el benceno es que *Mark* y *Whiting*, decidieron darle el nombre de ferroceno, esta nomenclatura se aplicó a todos

los compuestos con metales que presentaban la misma estructura y los agruparon en una nueva familia denominada metalocenos<sup>7</sup> (figura 1.4).

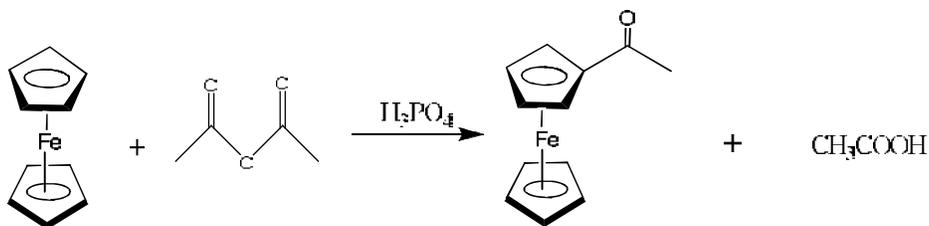


**Figura 1.4.** Compuestos tipo sándwich (metalocenos)

### 1.2.1. Propiedades químicas

El ferroceno tiene un punto de fusión de 172-173°C, sublima a 100°C, es soluble en alcohol, éter y benceno, insoluble en agua.

Los metalocenos son más reactivos que el benceno, un ejemplo de la mayor reactividad del ferroceno, es la reacción de acilación del ferroceno (esquema 1) con el anhídrido acético utilizando ácido fosfórico como catalizador, en donde el ferroceno reacciona mucho más rápido que el benceno. Esto indica que los electrones de los ciclopentadienos presentes en el ferroceno se encuentran más disponibles que los electrones del benceno; se demostró que la velocidad de acilación del ferroceno es  $10^6$  veces más rápida que la del benceno.

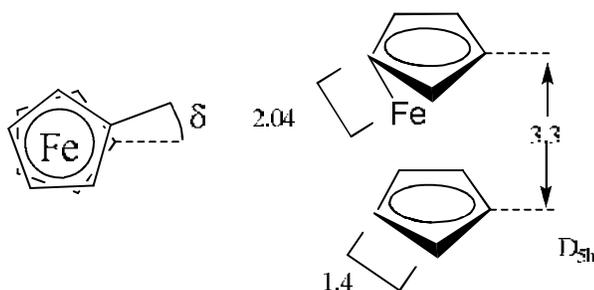


**Esquema 1.** Acilación del ferroceno con anhídrido acético y ácido fosfórico como catalizador

### 1.2.2. Propiedades estructurales

Los primeros estudios cristalográficos del ferroceno mostraron que a temperatura ambiente este cristaliza con un sistema monocíclico, adoptando una conformación alternada y con una simetría molecular  $D_{5d}$ . Estudios posteriores demostraron que esta estructura no es correcta y que el ferroceno presenta polimorfismo. A temperaturas inferiores a  $164^{\circ}\text{K}$  el ferroceno cristaliza con un sistema tricíclico, con una conformación pseudo-eclipsada, desviada  $\delta = 9^{\circ}$ . En la figura 1.5, se define el ángulo  $\delta$  y las distancias más características. Por debajo de  $110^{\circ}\text{K}$  la cristalización del ferroceno es ortorrómbica con una conformación eclipsada y con simetría molecular  $D_{5h}$ .<sup>8</sup>

Estudios teóricos demostraron que la forma eclipsada del ferroceno es ligeramente más estable ( $2.78 \text{ KJ/mol}$ ) que la forma alternada. Estos cálculos han sido corroborados de forma experimental obteniendo energías para la barrera rotacional de  $3.8 \text{ KJ/mol}$ . La energía es tan pequeña entre ambos isómeros que explica la existencia de ambos confórmers.

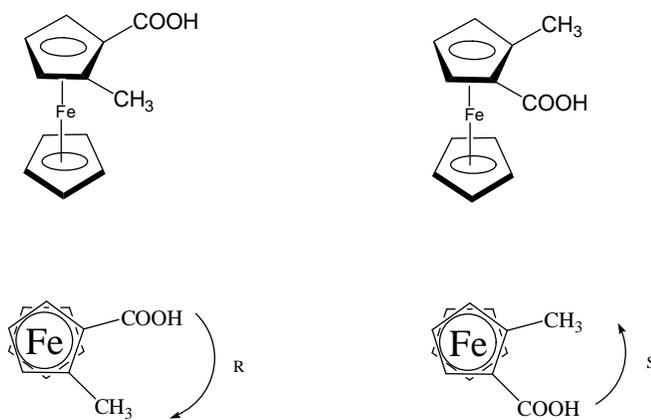


**Figura 1.5.** Estructura pseudo-eclipsada y eclipsada del ferroceno

### 1.2.3. Quiralidad del ferroceno

Estudios sobre la reactividad del ferroceno, ponen de manifiesto que presenta un comportamiento en muchos aspectos, similar al de los sistemas aromáticos. Sin embargo la estereoquímica del ferroceno es muy diferente. En concreto los derivados del ferroceno con al menos dos sustituyentes diferentes en el mismo anillo no son superponibles con su imagen especular, es decir, son quirales.

Como sucede la mayoría de las veces, se generó una gran controversia en el momento de determinar la nomenclatura de los enantiómeros en los metalocenos, la cual existe hasta la fecha. En primer lugar el trabajo desarrollado por *K. Schlägl* sugiere que este tipo de isomería es un ejemplo de quiralidad plana.<sup>9</sup> Los descriptores quirales se pueden asignar del siguiente modo: el observador tiene que colocar la molécula de modo que el anillo del ciclopentadieno sustituido esté más cercano a éste, luego los sustituyentes se ordenan siguiendo las reglas de prioridad de Canh-Ingold-Prelog (CIP) y finalmente si la rotación se produce en el sentido de las agujas del reloj se dice que es R y al contrario S, como se ilustra en la figura 1.6.



**Figura 1.6.** Enantiómeros del ácido 2-metilferrocencarboxílico

Canh-Ingold-Prelog en su tratado básico sobre estereoquímica en 1966, menciona otra forma de nombrar a estos sistemas. En donde se propone reducir la quiralidad plana del ferroceno a una quiralidad central, considerando enlaces simples entre los átomos de carbono del anillo y el átomo de hierro. De este modo puede observarse que cada uno de los carbonos sustituidos de los anillos de ciclopentadieno forma un tetraedro distorsionado. El carbono que se utiliza para describir la quiralidad

es aquel que esta enlazado al grupo de mayor polaridad,<sup>10</sup> como se muestra en la figura 1.7.

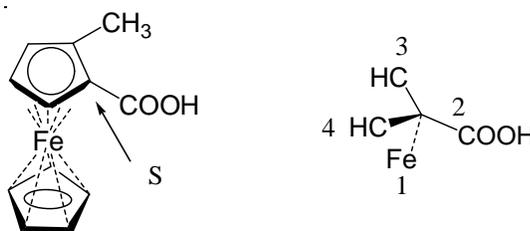


Figura 1.7. Nomenclatura de acuerdo al modelo de CIP

### 1.2.4. Reactividad del ferroceno

El ferroceno es un sistema aromático, debido a la aromaticidad proporcionada por los anillos ciclopentadienílicos, la cual es una de sus principales características. De este modo la química orgánica del ferroceno se basa y es posible predecirla en términos de la aromaticidad de los anillos ciclopentadienílicos. Es importante destacar la estabilidad del ferroceno bajo condiciones de reacción violentas, lo que hace muy extenso su uso. En la figura 1.8, se muestran algunas de las reacciones orgánicas más significativas que se realizan con el ferroceno.

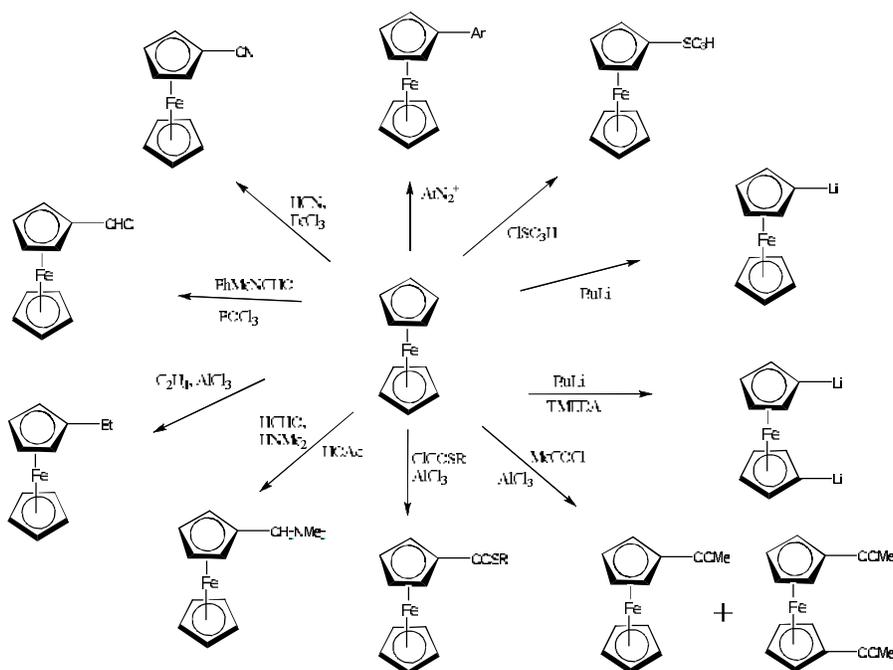


Figura 1.8. Reacciones orgánicas más representativas del ferroceno



tetracianoquinodimetano (TCNQ).<sup>13</sup> Los complejos de TC necesitan cumplir ciertos requisitos para presentar un determinado apilamiento en estado sólido, tales como:

i. Las moléculas tienen que ser planas o estar compuestas de fragmentos que lo sean.

ii. Deben de formar radicales estables en disolución en los que la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO sea relativamente pequeña. Esto fue demostrado a partir de los datos de voltametría cíclica, con estudios de oxidación y reducción así como con los estudios de absorción y emisión.

iii. Las moléculas deben poseer sistemas conjugados y deben ser capaces de aproximarse unas a otras, más cerca que la suma de la distancia de los radios de Vander Walls, aumentando de este modo el solapamiento intermolecular.

El ferroceno es una molécula cilíndrica compacta con dos anillos planos paralelos. Además el ferroceno se oxida fácilmente para dar sales estables de ferrocinio, y su capacidad dadora puede ser modificada con el número y la naturaleza de los sustituyentes.

El ferroceno forma complejos de TC débiles, sin embargo el decametilferroceno forma complejos mucho más interesantes. La introducción de los grupos metilo produce que el compuesto sea más fácil de oxidar y más resistente a reacciones de sustitución. En 1973 se descubrió que el compuesto  $(Cp^*Fe)^+ (TCNQ)^-$  poseía un elevado momento ferromagnético y una estructura lineal.<sup>14</sup>

Aparte de estas sales de TC son muchos los compuestos derivados de ferroceno que se han estudiado, con aceptores orgánicos como (TCNQ y TCNE) e incluso con inorgánicos  $(Pt\{C_2S_2(CN)_2\}_2)$  y  $[Au(dmit)_2]$ .<sup>15</sup>

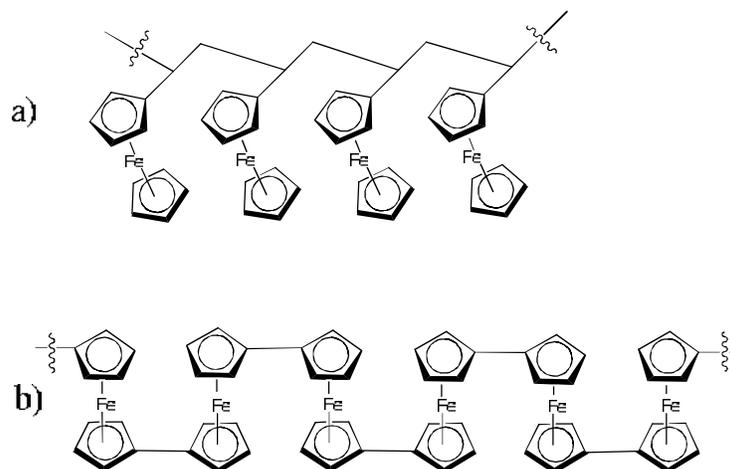
El diseño de materiales ferromagnéticos, orgánicos/organometálicos, con propiedades físicas y estructurales determinadas continúa siendo un reto de investigación y desarrollo, así como la preparación de materiales organometálicos con propiedades superconductoras.

### **Polímeros que contienen ferroceno**

Dentro del campo de los materiales poliméricos, han adquirido gran importancia los polímeros que contienen metales en su estructura, debido a las propiedades que presentan en comparación con los polímeros orgánicos tradicionales.<sup>16</sup> Como muestra

de estas propiedades cabe destacar la conductividad eléctrica (posible superconductividad),<sup>17</sup> el comportamiento magnético,<sup>18</sup> el aumento de la estabilidad térmica<sup>19</sup> y características ópticas (como los efectos en óptica no lineal).<sup>20</sup>

Los monómeros de vinilferroceno han sido estudiados a detalle para obtener poli(vinilferroceno) (PVFc), cuya estructura se muestra en la figura 1.10.



**Figura 1.10.** Polímeros con ferroceno, a) Secuencia de poli(vinilferroceno) y b) poli(ferroceno)

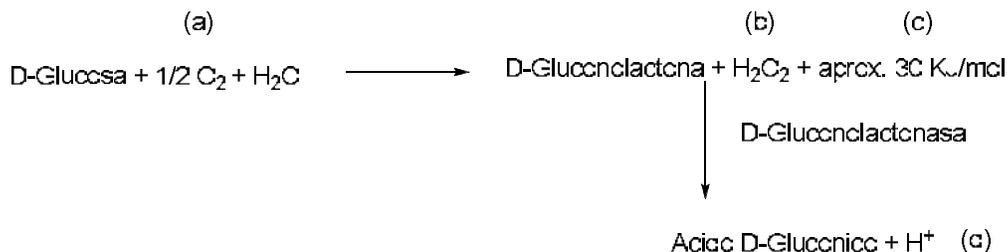
Este polímero tiene una aplicación muy importante en la fabricación de biosensores amperométricos de glucosa.<sup>21</sup> Los PVFc son empleados como películas que recubren electrodos de oro o platino. Se han reportado dos tipos de electrodos para la inmovilización de la enzima glucosa oxidasa (GOD), los electrodos de platino recubiertos de PVFc y electrodos recubiertos de PVFc y oro.

El poli(vinilferroceno) tiene otra aplicación debido a sus propiedades electroquímicas, es usado en electrodos activos como material recargable de baterías. La velocidad de descarga media que presentó es menor al 1% en el primer día, con lo cual concluyeron que el PVFc es un material prometedor como un electrodo activo en materiales de baterías recargables.<sup>22</sup>

### **Derivados de ferroceno en medicina**

El ferroceno es uno de los biosensores mas importantes empleado para medir los niveles de glucosa. Así mismo se emplea en procesos biotecnológicos como por ejemplo en el control de procesos de fermentación.<sup>23</sup>

Las enzimas específicas de la glucosa son la glucosa oxidasa (GOD), la glucosa deshidrogenada (GDH) y la glucosa-6-fosfatodeshidrogenasa (G-6-PHD). De ellas, la más extendida para aplicaciones analíticas es la oxidasa (esquema 2), que oxida la glucosa a ácido glucónico y peróxido de hidrógeno, proporcionando multitud de posibilidades de monitorización.<sup>24</sup>



**Esquema 2.** Enzima glucosaoxidasa (GOD)

Para la determinación de glucosa a través de la detección amperométrica del peróxido de hidrógeno generado, ésta se puede realizar mediante la monitorización directa del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o bien a través de la monitorización electroquímica de un mediador de la reacción enzimática de la peroxidasa. Esta última alternativa ha sido escogida para desarrollar un biosensor de glucosa, el cual está basado en la inmovilización de glucosa oxidasa, peroxidasa y ferroceno, en una matriz compuesta de grafito y teflón.

### Agentes antitumorales

En 1965 B. Rosenber y colaboradores mientras estudiaban el comportamiento bacteriano en presencia de campos eléctricos, observaron un aumento en el número de bacterias. Después de investigar las posibles causas de este fenómeno como son la variación de pH y de temperatura, entre otros factores, llegaron a la conclusión de que se debía al uso de electrodos de platino. El platino metálico es poco reactivo, pero en mayor grado de oxidación como en los compuestos PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y PtCl<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, son los que producían el comportamiento anormal de las bacterias. Además observaron que solo los isómeros *cis* del platino son activos en el aumento de número de bacterias. Esta actividad biológica de los compuestos de platino era totalmente inesperada. Los compuestos de platino se probaron para ver si tenían actividad antitumoral. El compuesto *cis*-diaminodicloroplatino (II) resultó ser especialmente eficaz.<sup>25</sup> Este

compuesto es muy conocido en el tratamiento contra el cáncer y se conoce con el nombre de *cis*-platino. El principal inconveniente de este compuesto es que presenta efectos colaterales, hoy en día los estudios para tratar el cáncer se centran en la búsqueda de compuestos altamente eficaces y que sean menos tóxicos.

Algunos derivados del ferroceno han mostrado poseer propiedades antitumorales muy buenas, como por ejemplo el ferrocinio. Las sales derivadas de ferrocinio solubles en agua son agentes eficaces en el tratamiento del tumor Ehrlich Ascites, llegando a unos niveles de curación de entre el 70 y el 100%. Otros tumores inhibidos por el ferrocinio son el melanoma B16, carcinoma de colon 38 y el carcinoma de pulmón de Lewis. La principal ventaja en el uso de estos derivados es que son mucho menos tóxicos que los derivados de platino.<sup>26</sup>

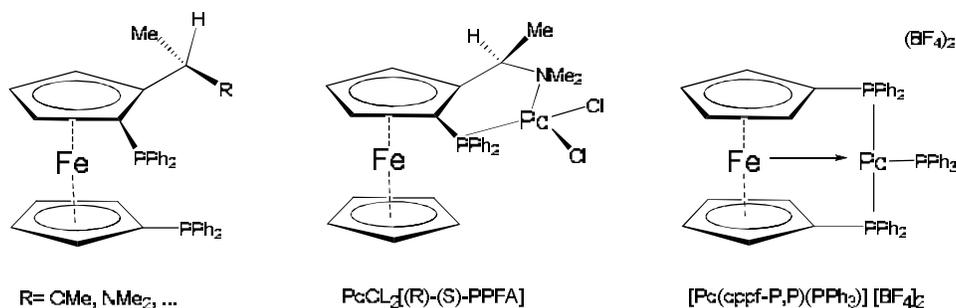
### **Catálisis asimétrica con ligantes ferrocenílicos**

Existe una gran variedad de catalizadores derivados de metales de transición que tienen muchas aplicaciones, sobre todo en química orgánica. Entre ellos cabe mencionar el uso de ligantes de ferroceno quirales. Estos compuestos han demostrado ser muy eficaces en reacciones asimétricas, cómo por ejemplo, en la síntesis estereoselectiva de péptidos, en transaminaciones y condensaciones asimétricas.<sup>27</sup>

Los derivados del ferroceno mas ampliamente utilizados en catálisis, son las ferrocenilfosfinas quirales. Su importancia reside en un conjunto de características que difícilmente pueden encontrarse en otros ligantes de fosfinas quirales, como son:

- Fácil introducción de grupos funcionales en la posición del ferrocenil metilo
- Poseen la quiralidad impuesta por el ferroceno
- Métodos sintéticos de preparación relativamente sencillos
- La coloración naranja del ferroceno permite que la purificación por columna sea muy sencilla<sup>28</sup>

La versatilidad de coordinación de las ferrocenilfosfinas permite controlar la influencia de los factores estéricos y electrónicos del ligante en la estereoselectividad del catalizador. En la figura 1.11 se muestra la estructura más común de los ligantes quirales de ferrocenilfosfina.

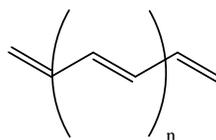


**Figura 1.11.** Ligantes quirales de ferrocenilfosfina y sus diferentes formas de coordinación

Existen otras familias de ligantes quirales derivados del ferroceno como puede ser los alcoholes, aminoalcoholes y calcogenuros. Estos ligantes conducen a la obtención de catalizadores similares a los de ferrocenilfosfinas pero su estudio aun no ha sido ampliamente detallado.

### 1.3. Sistemas $\pi$ -conjugados

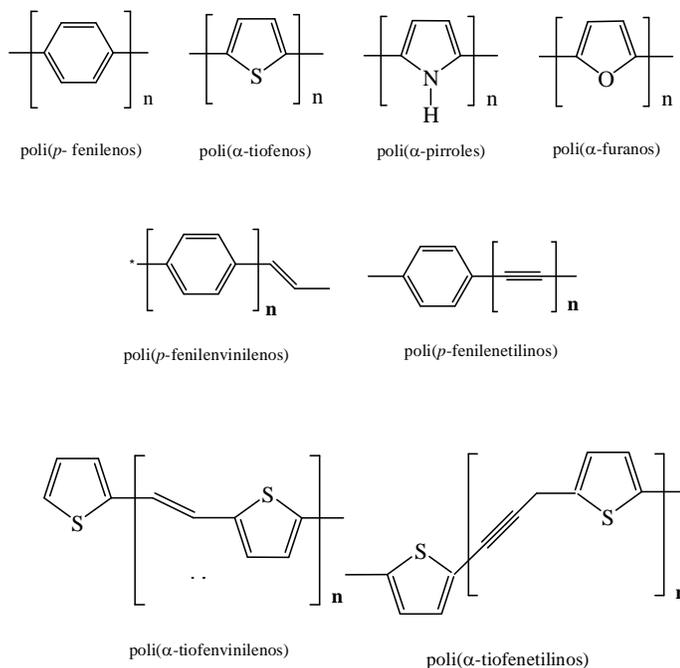
Por otra parte el interés por la síntesis de sistemas  $\pi$ -conjugados comenzó a finales de 1970, después del descubrimiento de la conductividad del poliacetileno, figura 2.1. Este descubrimiento originó toda una revolución en la química orgánica, ya que un gran número de investigadores se enfocó a la síntesis de sistemas  $\pi$ -conjugados a partir de un gran número de precursores tales como: pirrol, benceno, anilina, tiofeno, etc. Estos trabajos fueron dirigidos principalmente a: i) el desarrollo de métodos de síntesis para el control exacto de la estructura y propiedades electrónicas, ii) la síntesis de polímeros  $\pi$ -conjugados con propiedades electrónicas originales asociadas a su estructura molecular. iii) el estudio de su estructura, propiedades y posibles aplicaciones.<sup>29</sup>



**Figura 2.1.** Poliacetileno

La estructura de los polímeros  $\pi$ -conjugados no se limita a un sólo tipo de unidad olefínica repetitiva, sino que ésta puede ser extremadamente variada. Por ejemplo, puede estar formada por carbonos con hibridación de tipo  $sp$  [poli(inos)] o de núcleos

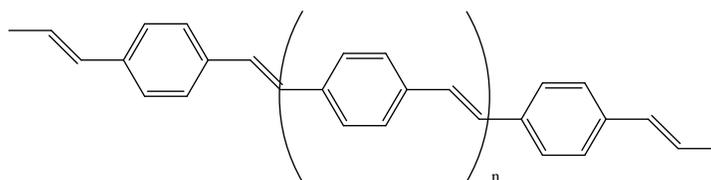
de naturaleza aromática como los poli(*para*-fenilenos) o de heterociclos aromáticos tales como: tiofenos, pirroles, furanos, e incluso formadas mediante la combinación de estos, (figura 2.2).<sup>30</sup>



**Figura 2.2.** Sistemas  $\pi$ -conjugados

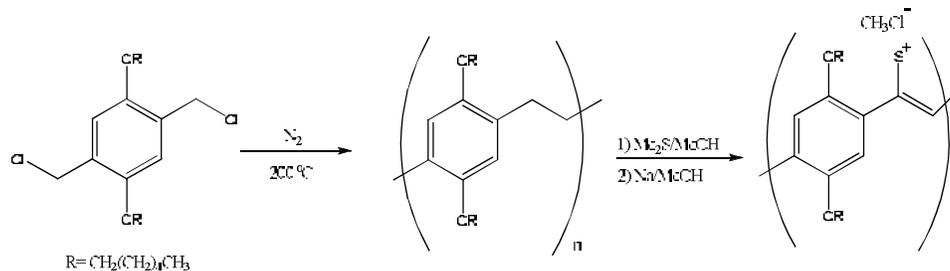
### 1.3.1. Síntesis de sistemas $\pi$ -conjugados

De los diversos tipos de sistemas  $\pi$ -conjugados que han sido sintetizados, el poli(*p*-fenilvinileno) conocido como PPV, ha sido el más estudiado (figura 2.3).<sup>31</sup>



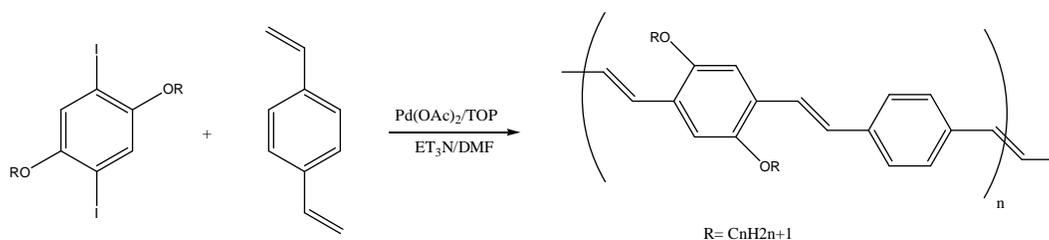
**Figura 2.3.** Poli(*p*-fenilvinileno)

En 1987, sintetizaron el primer derivado de PPV, mediante la polimerización de un monómero funcionalizado con cadenas alifáticas (esquema 3).<sup>32</sup>



**Esquema 3.** Polímero  $\pi$ -conjugado derivado de PPV con [poli(2,5-diexiloxifenilenvinileno)], preparado a partir de la sal de sulfonilo

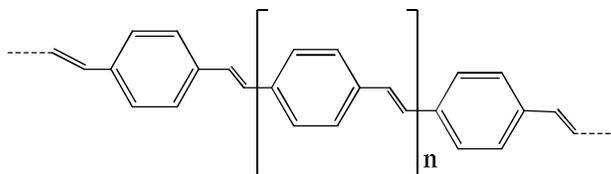
Otra ruta de síntesis de sistemas con compuestos  $\pi$ -conjugados, se realizó mediante una reacción de acoplamiento tipo Heck, esta reacción se efectuó entre el divinilbenceno y un halogenuro de arilo en presencia de una base fuerte (Esquema 4).<sup>33</sup>



**Esquema 4.** Síntesis de sistemas  $\pi$ -conjugados mediante una reacción de acoplamiento tipo Heck

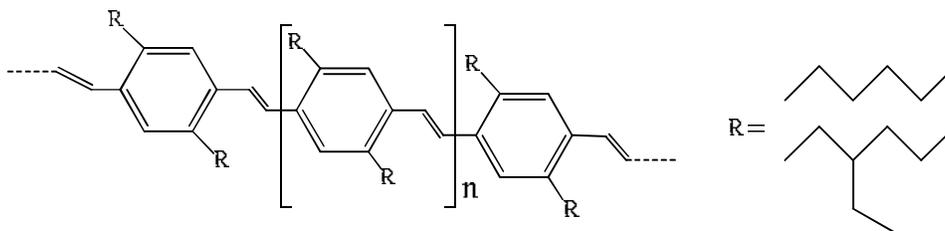
### 1.3.2. Aplicaciones de sistemas $\pi$ -conjugados

Entre los diversos sistemas  $\pi$ -conjugados que se han desarrollado, el poli(*p*-fenilenvinileno) conocido como **PPV** (figura 2.4), además de ser el más estudiado es uno de los más utilizados debido a sus propiedades electroquímicas. Aunque con ciertas limitaciones, debido a que las fuertes interacciones  $\pi$ - $\pi$  que existen en el sistema hacen que sea poco soluble en disolventes orgánicos, como: tolueno, diclorometano, cloroformo, hexano, metanol, THF, etc., lo cual ha limitado el estudio de sus propiedades y posibles aplicaciones.<sup>34</sup>



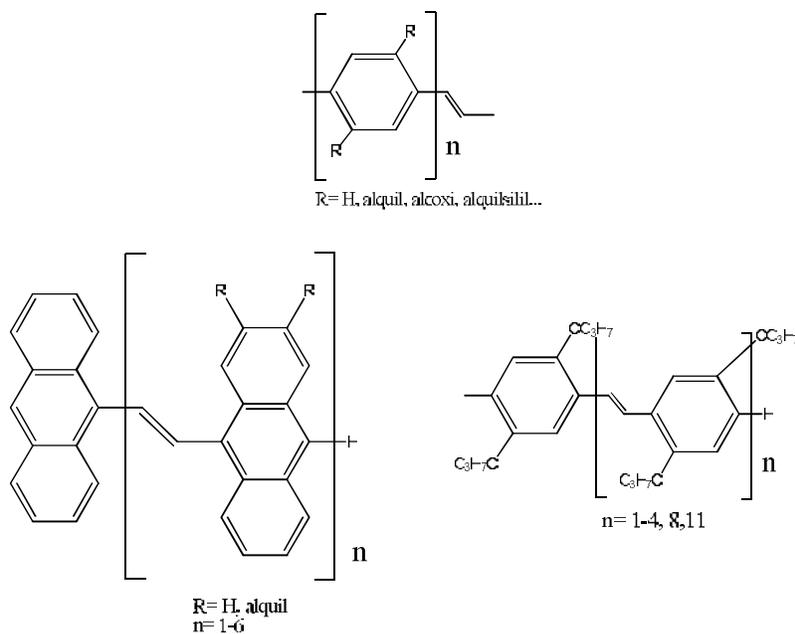
**Figura 2.4.** poli(*p*-fenilenvinileno)

Se ha demostrado que a el PPV se le puede modificar su solubilidad mediante la introducción en su estructura de cadenas alifáticas de diferente naturaleza, ya sea lineal o ramificada (figura 2.5).



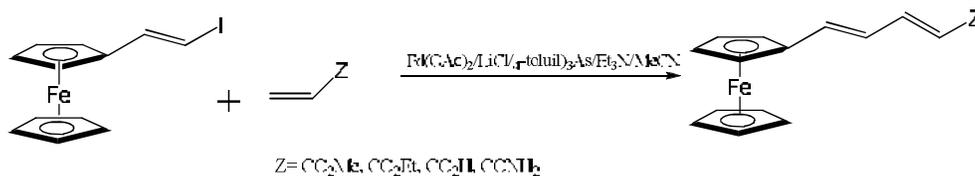
**Figura 2.5.** Modificación del PPV con cadenas alifáticas

Para los compuestos de PPV se les encontró otra gran aplicación, cuando se construyó un dispositivo emisor de luz con películas de poli(*p*-fenilenvinileno), figura 2.6. La síntesis de PPV con diferentes sustituyentes también permitió el control y la manipulación de la barrera energética (gap) en polímeros, copolímeros y combinaciones de estos basados en PPV, lo que permitió la fabricación de materiales electroluminescentes para la construcción de dispositivos emisores de luz por sus siglas en ingles (LEDs), con emisiones de luz que cubren el espectro visible, y celdas electroquímicas emisoras de luz LECs.<sup>35</sup>



**Figura 2.6.** PPVs y compuestos oligoméricos modelo

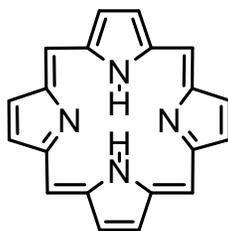
En la bibliografía se ha reportado la importancia de los alquenos y los dienos ferrocénlicos como sustratos para la síntesis de copolímeros y homopolímeros, los cuales son utilizados como materiales para recubrir aeronaves espaciales, incrementando su resistencia a la fotodegradación (esquema 5).<sup>36</sup>



**Esquema 5.** Dieno empleado para recubrir aeronaves espaciales

## 1.4. Porphirinas

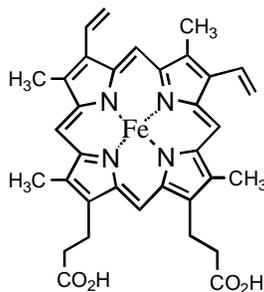
Un compuesto formado por cuatro unidades de pirrol, unidos en las posiciones  $\alpha$  a través de cuatro grupos metino, se conoce como porfina (figura 3.1), mientras que, si esta porfina se encuentra ya sustituida se conoce como porfirina; el término suele utilizarse indistintamente en algunos de los textos.



**Figura 3.1.** Estructura de la porfina

La porfina es un macrociclo aromático, que contiene 22 electrones  $\pi$ , pero sólo 18 de ellos están deslocalizados. Esto obedece a la regla de la aromaticidad de Huckel, por difracción de rayos X de monocristales se ha demostrado que la porfina posee una estructura planar. El carácter aromático de las porfirinas puede ser visto también por espectroscopia de RMN. Debido al efecto anisotrópico del anillo de la porfina, las señales en RMN de  $^1\text{H}$ , para los protones *meso* desprotegidos (protones en los carbonos de los puentes de metino) aparecen a campo bajo (de 8 a 10 ppm), mientras que las señales para los protones internos protegidos en los átomos de nitrógeno aparecen a un campo muy alto (-2 a -4 ppm).<sup>37</sup>

La porfina por sí misma no se encuentra en la naturaleza, pero las porfirinas están ampliamente distribuidas, tanto en forma libre y también formando complejos con metales de transición, un ejemplo es con hierro, de las cuales se conoce que tienen un papel muy importante en muchos procesos biológicos. El grupo hemo (complejo de hierro (II) y protrombina-IX), figura 3.2, es el grupo prostético presente en la hemoglobina y la mioglobina, las cuales son las responsables del transporte y almacenamiento de oxígeno en los tejidos de los seres vivos. El grupo hemo también puede encontrarse en los citocromos, los cuales sirven como transportadores de un electrón en la cadena de transporte de electrones de la célula, así como en las enzimas peroxidasa y catalasa.



**Figura 3.2.** Protoporfirina Hemo

La reducción de una de las unidades pirrónicas en el anillo de la porfirina, forma una clase de derivados de la porfirina llamados cloritas (figura 3.3 a). Las clorofilas que pertenecen a la categoría de las cloritas, por ejemplo la clorofila- $\alpha$  (figura 3.3 b), se encuentra abundantemente en las plantas verdes y tienen un papel muy importante en la fotosíntesis.<sup>38</sup>

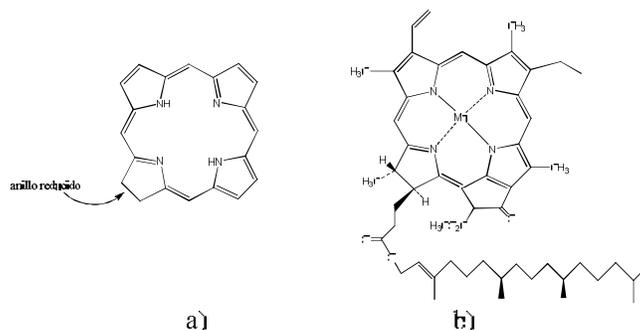


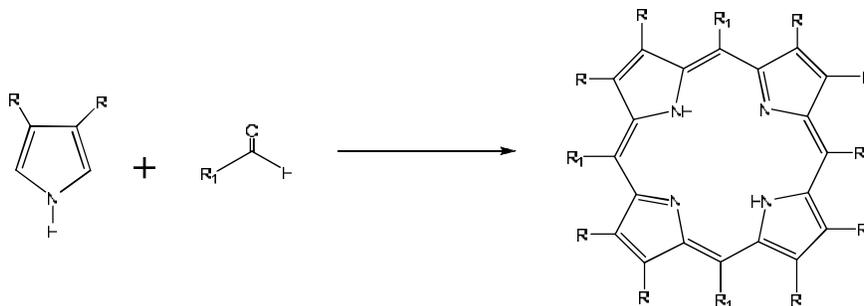
Figura 3.3. a) Clorita, b) Estructura de la clorofila- $\alpha$

### 1.4.1. Síntesis de porfirinas

#### Tetramerización de monopirroles

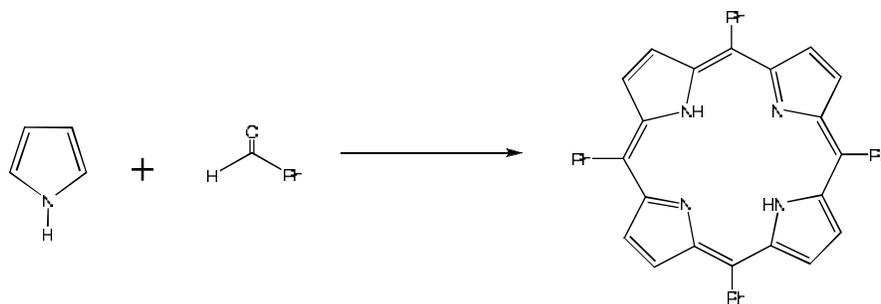
Para sintetizar porfirinas conteniendo sólo un tipo de sustituyente, se utiliza comúnmente la tetramerización de monopirroles.

Uno de estos métodos involucra la reacción entre un pirrol 3,4 disustituído y un aldehído para obtener los puentes metino (esquema 3.1).



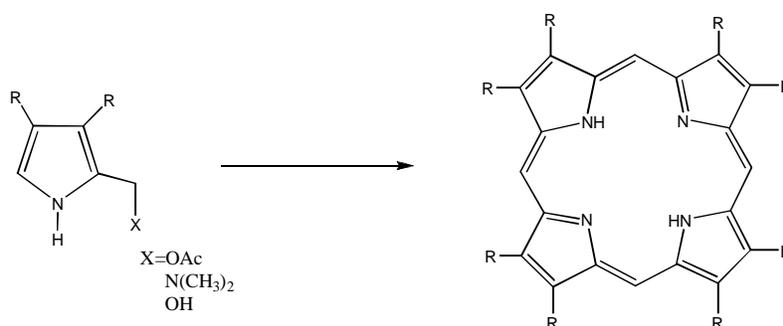
**Esquema 3.1.** Síntesis de porfirinas a partir de un pirrol 3,4 disustituído y un aldehído

Este método también ha sido utilizado en la síntesis de diferentes meso-tetraarilporfirinas, incluyendo meso-tetrafenilporfirina (esquema 3.2).



**Esquema 3.2.** Síntesis de meso-tetraarilporfirinas y benzaldehído

Otro método de tetramerización del pirrol, es la autocondensación de un 2-acetoximetilpirrol o 2-N,N-dimetilaminometilpirrol (esquema 3.3).



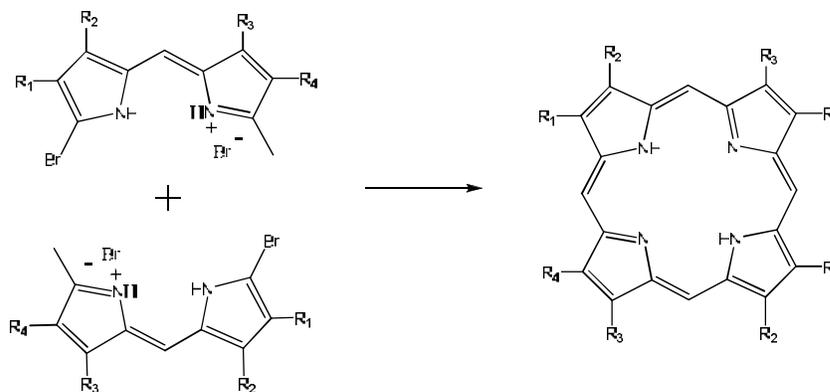
**Esquema 3.3.** Síntesis de porfirinas por autocondensación

### Condensación de intermediarios dipirrólicos

Este método de síntesis de porfirinas es útil para la formación de porfirinas que están sustituidas asimétricamente respecto al centro, así como las porfirinas que tienen simetría en una o en las dos mitades de la molécula. Se pueden utilizar tres tipos de intermediarios dipirrólicos: dipirrometenos, dipirrometasos.

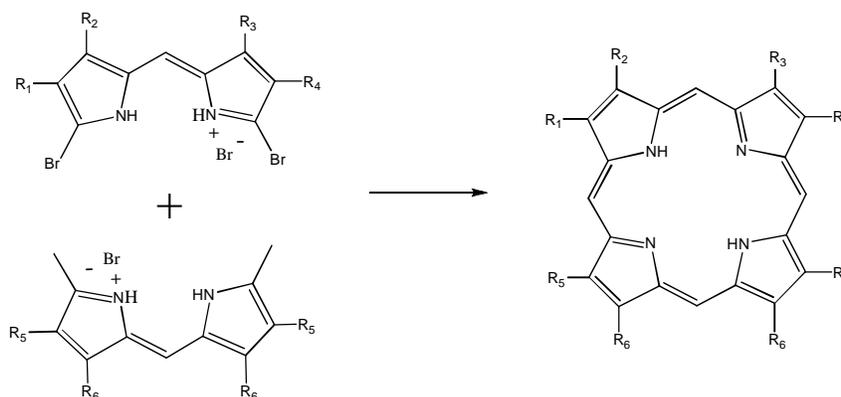
#### Dipirrometenos

Este método fue realizado por Fischer, la autocondensación de 1-bromo-9-metildipirrometenos en una mezcla orgánica ácida de reacción (por ejemplo ácido succínico) a temperaturas mayores de 200°C, obteniéndose buenos resultados (esquema 3.4).



**Esquema 3.4.** Autocondensación de 1-bromo-9-metildipirrometenos

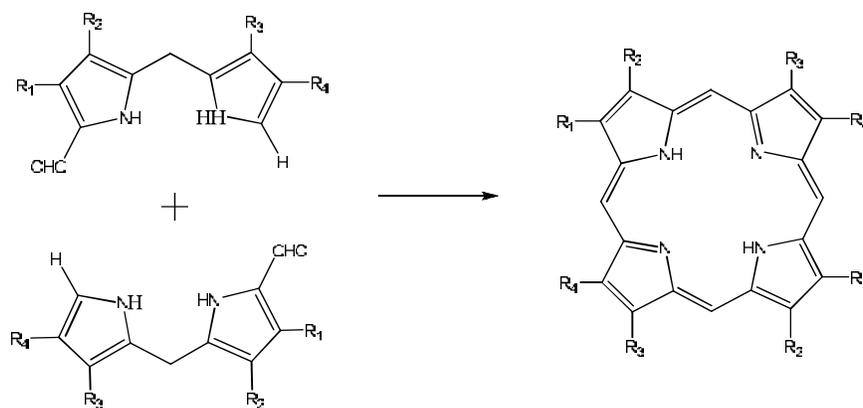
Las porfirinas también se pueden obtener realizando una condensación empleando el 1,9-dimetildipirrometeno, en las cuales una o dos de las mitades de la molécula sean simétricas (esquema 3.5).



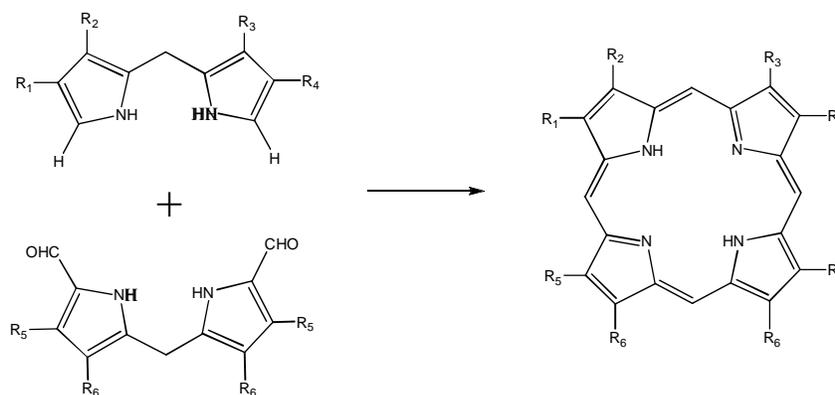
**Esquema 3.5.** Síntesis de porfirinas empleando 1,9-dimetildipirrometeno

### Dipirrometanos

La síntesis de Mac Donald, involucra la autocondensación de 1-insustituido-9-formildipirrometanos (esquema 3.6) o la condensación de un dipirrometano 1,9-diinsustituido y un 1,0-diformilpirrometano (esquema 3.7) en presencia de un ácido como catalizador, por ejemplo ácido yodhídrico o ácido *p*-toluensulfónico. Esta ruta se utiliza ampliamente hoy en día, debido a que los dipirrometanos requeridos para la síntesis de Mac Donald, son fáciles de preparar y purificar en comparación con los dipirrometenos correspondientes.<sup>39</sup>



Esquema 3.6. Síntesis de porfirinas (Mac Donald)



Esquema 3.7. Síntesis de porfirinas (Mac Donald)

### 1.4.2. Aplicaciones de porfirinas

Un reciente campo de aplicación de las porfirinas es lo que se conoce como PDT (photodynamic therapy), en donde se emplea en combinación con luz visible y la fotosensibilidad del fármaco, logrando una respuesta terapéutica en enfermedades de la piel, esto se logra porque la porfirina se concentra en las células tumorales, posteriormente se realiza una radiación en presencia de oxígeno, generando la destrucción de las células cancerígenas.<sup>40</sup>

Otra de las aplicaciones, es debida a las características que poseen algunos dendrímeros de la porfirina con ferroceno, que es la facilidad para aceptar y liberar electrones, generando distintos potenciales, desarrollando un gran interés para las catálisis redox multi-electrón.<sup>41</sup>

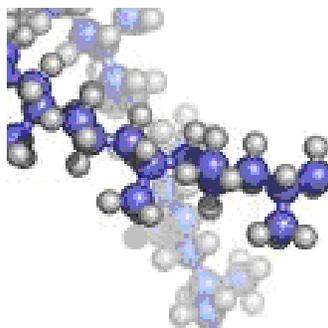
Las porfirinas son buenas candidatas para su uso en materiales opto-electrónicos, debido a su gran estabilidad térmica, debido a ser un macrociclo con sistemas  $\pi$ -conjugados, lo cual genera efectos en óptica no lineal.<sup>42</sup>

Se ha logrado un gran avance en el campo de aplicación de las porfirinas, entre las aplicaciones que se han encontrado destacan, la conversión de energía solar, como catalizadores, en espectrometría y el desarrollo de la química organometálica.<sup>43</sup>

### 1.5. Dendrímeros

La síntesis de polímeros, así como el estudio de sus propiedades fisicoquímicas, han captado el interés de la comunidad científica, encontrándose aplicaciones de gran importancia para estos compuestos. Pero una de sus desventajas es que carecen de un orden en su estructura, generalmente los polímeros son lineales, circulares o hiperramificados, no hay un control en el crecimiento durante el proceso de polimerización, el cual permita saber con exactitud el tamaño del polímero obtenido.

Los polímeros hiperramificados son generalmente el producto de un procedimiento de polimerización no interactiva, y por lo tanto, exhiben una arquitectura irregular con algunas terminales sin reaccionar, las cuales se pueden presentar a través de toda la estructura, estas estructuras no son monodispersas, ya que se pueden aislar compuestos de diferentes pesos moleculares, su crecimiento es lineal y teóricamente pueden crecer hasta el infinito (figura 4.1).



**Figura 4.1.** Polímero lineal

En la última década se ha realizado un intenso estudio de una nueva clase de macromoléculas altamente ramificadas, con una clara definición de sus propiedades estructurales, que presentan una extraordinaria simetría y sin duda una de las mejores cualidades de esta nueva clase de macromoléculas es la versatilidad para diseñar y modificar todos y cada uno de los grupos presentes en su estructura, además de que sean

fáciles de caracterizar por las técnicas tradicionales en química orgánica. A esta nueva clase de moléculas se les denominó dendrímeros.

El término dendrímero fue utilizado por primera vez por *Donald Tomalia* y colaboradores en 1980, el término se origina del griego *dendron* que significa árbol.<sup>44</sup>

Los dendrímeros han tenido un gran impacto, debido a sus aplicaciones en química de los materiales, biotecnología, química nuclear.<sup>45</sup>

Los dendrímeros constan de una estructura tipo núcleo-capa, la cual posee tres componentes principales: 1) centro o núcleo, 2) capas de unidades ramificadas que se repiten y provienen del núcleo, a las cuales se les conoce como ramificaciones, 3) grupos terminales en la capa exterior (figura 4.2).<sup>46</sup>



**Figura 4.2.** Estructura de un dendrímero

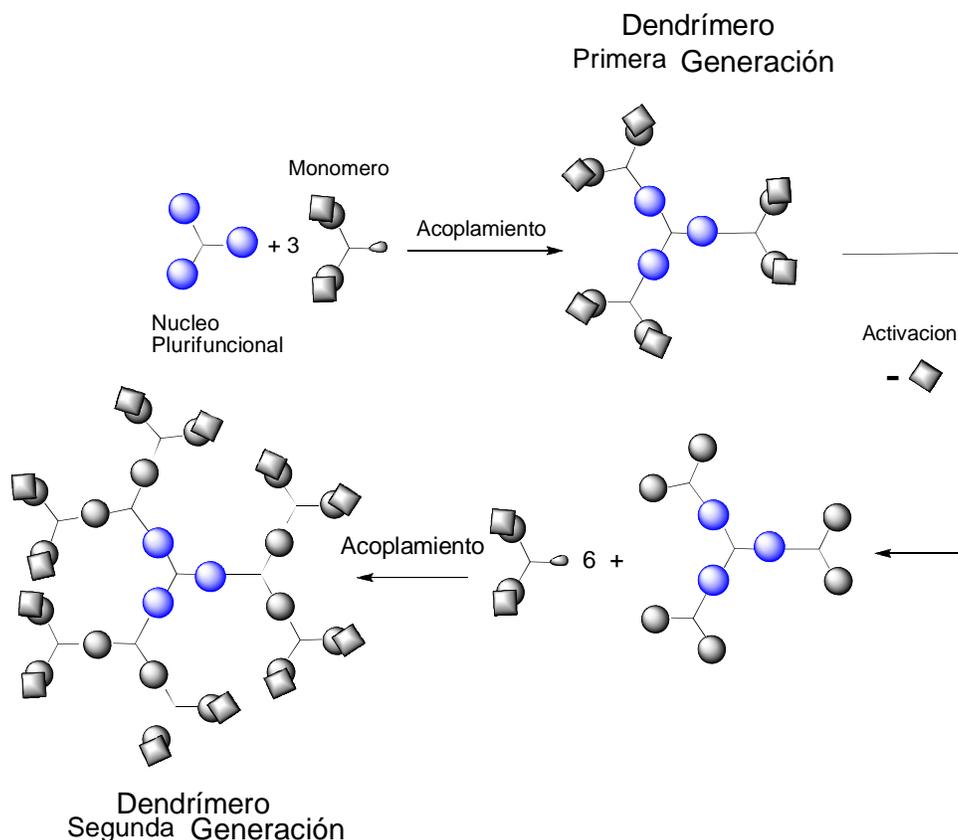
### 1.5.1. Síntesis de dendrímeros

Se conocen dos métodos de síntesis de dendrímeros, el método divergente y el método convergente, ambos han sido empleados y ampliamente estudiados.

#### **Método divergente**

La síntesis se inicia con el crecimiento del centro hacia la periferia del futuro dendrímero. La molécula núcleo se acopla con una unidad monomérica activada, la cual contiene un centro reactivo y dos centros inactivos; esto para evitar un crecimiento no controlado, dando así la primera generación del dendrímero.

La periferia del dendrúmero se activa para poderla acoplar nuevamente con otra unidad monomérica, este proceso de activación y acoplamiento se repite hasta formar diferentes generaciones del dendrúmero (figura 4.3).<sup>47</sup>



**Figura 4.3.** Síntesis de dendrimeros por el método divergente

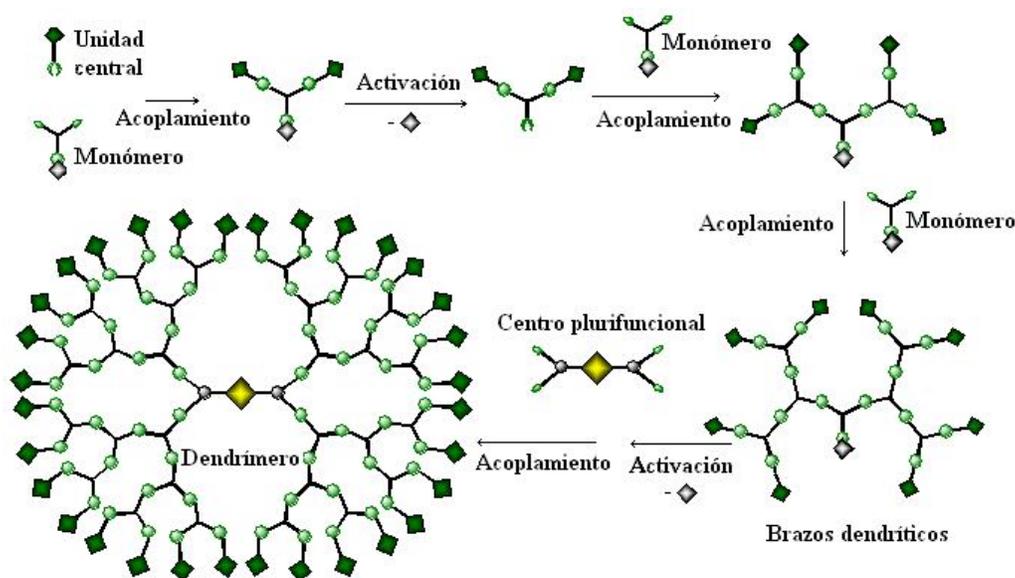
La adecuada elección de los pasos de acoplamiento y activación, reactivos y condiciones de reacción, hacen de este método una excelente herramienta para la formación de grandes cantidades de dendrimeros.

La principal desventaja de este método, es que el número de reacciones de acoplamiento se incrementa exponencialmente con cada generación, la probabilidad de que se lleve a cabo una funcionalización incompleta de todos los sitios activados también aumenta, provocando que se utilicen grandes cantidades de monómero, para asegurar la completa funcionalización de todos los centros reactivos. Otra desventaja que presenta este método, es que el monómero activado es capaz de reaccionar consigo mismo, iniciando un nuevo crecimiento, por eso se deben tomar, medidas rigurosas para asegurar la eliminación completa del monómero activado y así evitar impurezas dendríticas.<sup>48</sup>

**Método convergente**

En este método, la síntesis se inicia con lo que será la periferia del dendrímoro, por medio de reacciones de acoplamiento entre un monómero base y el monómero que tendrá los grupos terminales, obteniéndose lo que se conoce como dendron de primera generación, la activación del monómero base y las subsecuentes reacciones de acoplamiento y activación, genera la formación de dendrones de generaciones mayores.

Cuando estas etapas terminan de realizarse, se procede a unir el punto focal del dendron con la molécula núcleo, generando de esta manera el dendrímoro correspondiente (figura 4.4).<sup>49</sup>



**Figura 4.4.** Síntesis de dendrímoros por el método convergente

Entre las ventajas que este método tiene, esta la facilidad de purificación de los compuestos obtenidos, la introducción de una infinidad de diferentes grupos terminales en la periferia de la macromolécula, sobre todo, que permite un menor número de “fallas” en la estructura del dendrímoro.

**1.5.2. Aplicaciones de dendrímoros**

El interés por hallar aplicaciones específicas o particulares a los dendrímoros ha ido creciendo, ya que en un principio, las publicaciones solo se enfocaban en la síntesis y caracterización de estas macromoléculas.

Algunos dendrímeros se emplean para modificar las propiedades redox de ciertas moléculas, otros son empleados como sistemas de liberación de fármacos, “encapsulando” el principio activo en los espacios ubicados en las ramificaciones o en el centro del dendrímero. Por otro lado los dendrímeros luminescentes tienen gran potencial para ser empleados en fibras ópticas y otros dispositivos de amplificación de señales. Los dendrímeros también pueden emplearse como catalizadores moleculares, por ejemplo, la terminal catalítica puede acoplarse en la periferia de cierto dendrímero, lo que además aumentaría la superficie de contacto por su estructura globular.<sup>50</sup>

---

---

## 2. Planteamiento del problema

Los dendrímeros son macroestructuras altamente ordenadas, útiles en diferentes áreas científicas. En el presente trabajo de investigación se propone unir en una sola molécula a los ferrocenos, sistemas  $\pi$ -conjugados y a la porfirina como centro, con la finalidad de obtener una nueva clase de dendrímeros.

## 3. Objetivos

### Objetivo General

- Realizar la síntesis de dendrímeros ferrocénlicos de primera y segunda generación con una molécula de porfirina como centro.

### Objetivos Específicos

- Realizar la síntesis de dendrones de primera y segunda generación con un grupo ferrocénlico terminal y sistemas  $\pi$ -conjugados de oligofenilvinileno en su estructura.
- Acoplar los dendrones (de primera y segunda generación del punto anterior) a un derivado de la porfirina, para obtener los dendrímeros de primera y segunda generación.

## 4. Hipótesis

La presencia de un grupo ferrocénlico con sistemas  $\pi$ -conjugados debe aumentar la estabilidad de los dendrones y de los dendrímeros.

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 5.1. Equipos

- Resonancia Magnética Nuclear

Espectrómetro Broker Avance 300 MHz  $^1\text{H}$  y 75 MHz  $^{13}\text{C}$

Espectrómetro Varian Unity 300 MHz  $^1\text{H}$  y 75 MHz  $^{13}\text{C}$

Referencias  $^1\text{H}$  Tetrametilsilano ( $\text{Me}_4\text{Si}$ , 0.00 ppm)

$^{13}\text{C}$  Cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ , 77.00 ppm)

- Espectrofotometría de UV-vis

Espectrofotómetro Shimadzu UV 160 U

- Espectrofotometría de IR

Espectrofotómetro FT-IR Magna 700

- Espectrometría de masas

Espectrómetro de masas JEOL JMS AX505 HA ( $\text{IE}^+$ )

Espectrómetro de masas JEOL JMS AX102 A ( $\text{FAB}^+$ )

- Difracción de Rayos-x

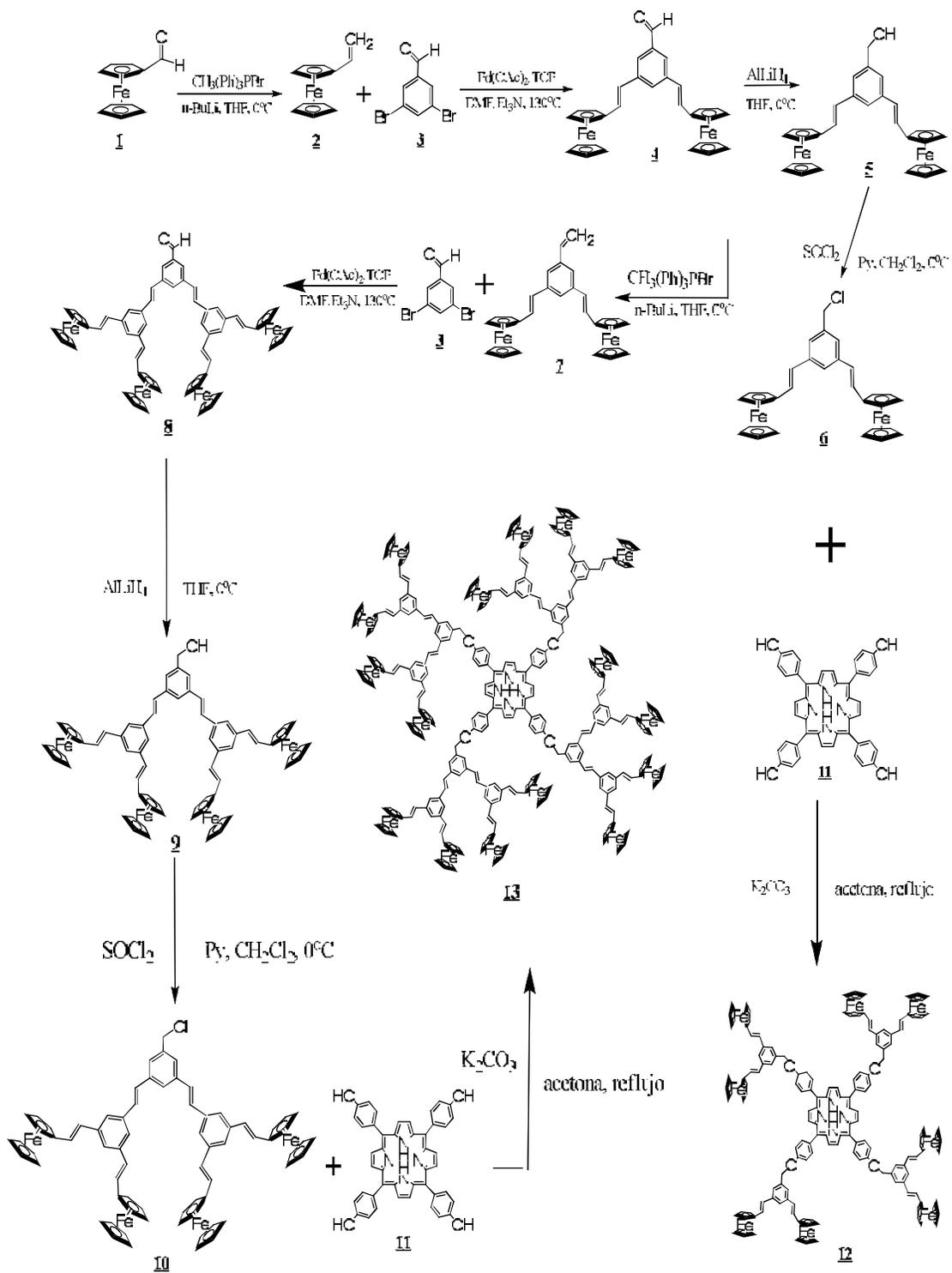
Difractómetro Siemens P/4

## 5.2. Reactivos y Disolventes

Acetato de etilo\*  
Hexano\*  
Diclorometano\*  
Acetona\*  
THF (Aldrich)  
Alúmina neutra (Aldrich)  
n-Butil litio (2.5 M en hexane) (Aldrich)  
Ferrocencarboxaldehído 99.8% (Aldrich)  
Bromuro de trifenilmetilfosfonio 98 % (Aldrich)  
3,5-dibromobenzaldehído (Aldrich)  
tri-(o-tolil)fosfina (Aldrich)  
N,N,-Dimetilformamida 99.8% (Aldrich)  
Trietilamina (Aldrich)  
Acetato de paladio (II) (Aldrich)  
LiAlH<sub>4</sub> 95 % (Aldrich)  
Piridina 99 % (Aldrich)  
Cloruro de tionilo (Merck)  
(5, 10, 15, 20, *tetrakis*-(4-hidroxifenil)-21*H*, 23*H*-porfirina) (Aldrich)  
Carbonato de potasio 99.9 % (Aldrich)

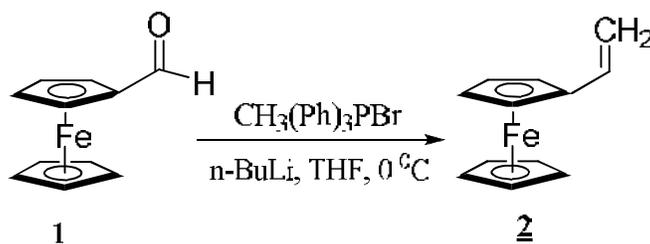
**\*Nota.** Estos disolventes no fueron adquiridos en Aldrich, por lo que fueron purificados por medio de destilación simple, empleando hidróxido de potasio (hexano, acetato de etilo) o cloruro de calcio (diclorometano, acetona) para eliminar el agua residual.

5.3. DIAGRAMA DE FLUJO



## 5.4. Síntesis de dendrones de primera generación

### 5.4.1. Síntesis de vinilferroceno (2)



Esquema 1

En un matraz con 100 mL de THF seco, se adicionó bromuro de trifenilmetilfosfonio 3.1 g (8.7 mmol) y 3.5 mL (8.7 mmol) de *n*-butil litio (2.5 M en hexano), y posteriormente 2.0 g (9.3 mmol) de ferrocencarboxaldehído (**1**) disuelto en 10 mL de THF seco. La reacción se realizó a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$ , La mezcla se dejó en agitación por 24 horas. Posteriormente se adicionó 3 mL de agua para detener la reacción. Se separaron las fases, la fase orgánica fue evaporada y el producto purificado por columna cromatográfica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) usando hexano como fase móvil, obteniéndose 1.2 g (61.0 %) de compuesto (**2**), como un sólido de color naranja.

#### Caracterización:

**p.f.:** 40-42  $^\circ\text{C}$ .

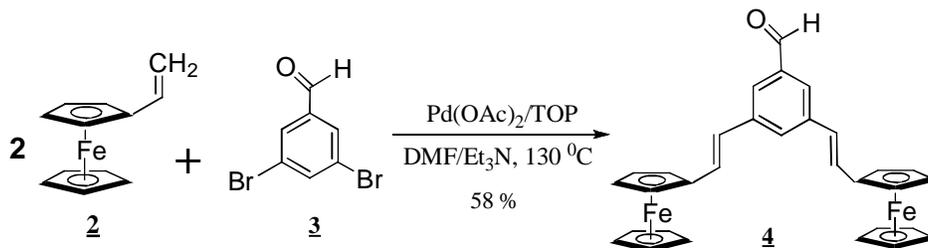
**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ (ppm):** 4.08 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.18 (s, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.33 (s, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.00 (d, 1H, =CH<sub>2</sub>,  $J=10.8$  Hz), 5.31 (d, 1H, =CH<sub>2</sub>,  $J=17.4$  Hz), 6.42 (da, 1H, =C-H).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$  (ppm):** 66.6 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 68.6 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 69.2 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 83.5 (*Cipso*), 110.9 (=CH<sub>2</sub>), 134.5 (=CH).

**FTIR (KBr, pastilla),  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ :** 3081, 1628, 1239, 1102, 1047, 1024, 998, 895, 817, 726, 519, 482.

**UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  (nm):** 442, 274, 245.

**Masas I.E.:** 212 m/z.

5.4.2. Síntesis de 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]benzaldehído (**4**)

Esquema 2

Se colocaron en un matraz; 2.5 g (9.5mmol) de 3,5-dibromobenzaldehído (**3**), 0.82 g (2.6 mmol) de tri-(*o*-toluil)fosfina, 10.3 g (19.51 mmol) de vinilferroceno (**2**), posteriormente se adicionó una mezcla de (4:1) de dimetilformamida y trietilamina, finalmente se adicionó acetato de paladio en cantidades catalíticas. La mezcla reaccionante se calentó a 130 °C y se mantuvo en agitación constante por 48 horas. Los disolventes fueron evaporados al vacío, y el producto fue purificado por columna cromatográfica (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), utilizando una mezcla hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1) como fase móvil. Obteniéndose 2.9 g (58.3 %) de compuesto (**4**) como un sólido de color rojo.

**Caracterización:**

**p.f.** 147-150 °C.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>(ppm):** 4.15 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.34 (s, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.48 (s, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.68 (d, 2H, =CH, *J*=16.2 Hz), 7.05 (d, 2H, =CH, *J*=16.2 Hz), 7.78 (s, 2H, Ar), 7.82 (s, 1H, Ar), 9.96 (s, 1H, O=C-H).

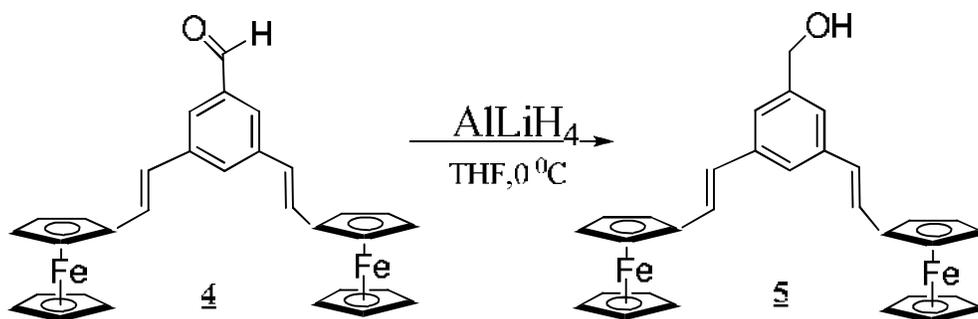
**RMN <sup>13</sup>C (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>(ppm):** 66.9 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 69.1 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 69.2 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 82.4 (C<sub>ipso</sub>), 124.2 (Ar), 124.6 (=CH), 125.5 (Ar), 129.1 (=CH), 131.8 (C<sub>ipso</sub>), 132.0 (C<sub>ipso</sub>), 192.6 (O=C-H).

**FTIR (KBr, pastilla), ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>:** 3090, 2961, 2926, 2853, 2724, 1700, 1632, 819.

**UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ<sub>max</sub> (nm):** 463, 312, 253 nm.

**Masas I.E.:** 526 m/z.

## 5.4.3. Síntesis de alcohol 3,5-bis[(E)-2-ferroceniletetil]bencilico (5)



Esquema 3

A una solución de 0.2 g (32 mmol) de  $\text{LiAlH}_4$  en 100 mL de THF seco, se adicionó gota a gota, mediante un embudo de adición, una solución de 1.0 g (1.9 mmol) de compuesto (**4**) en 10 mL de THF seco. La mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 20 horas en agitación constante, al final de la reacción la mezcla se colocó en un baño de hielo y se adicionaron gota a gota 2 mL de agua. La mezcla se filtró por una capa de celita y se lavó con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Obteniéndose 1.0 g (99.0 %) de compuesto (**5**), como un sólido de color naranja.

**Caracterización:**

**p.f.** 83-85  $^\circ\text{C}$ .

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ (ppm):** 2.49 (s, 1H, -OH), 4.15 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.30 (s, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.48 (s, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.73 (s, 2H, C-OH), 6.72 (d, 2H, =CH,  $J=15.9$  Hz), 6.93 (d, 2H, =CH,  $J=16.2$  Hz), 7.32 (s, 2H, Ar), 7.38 (s, 1H, Ar).

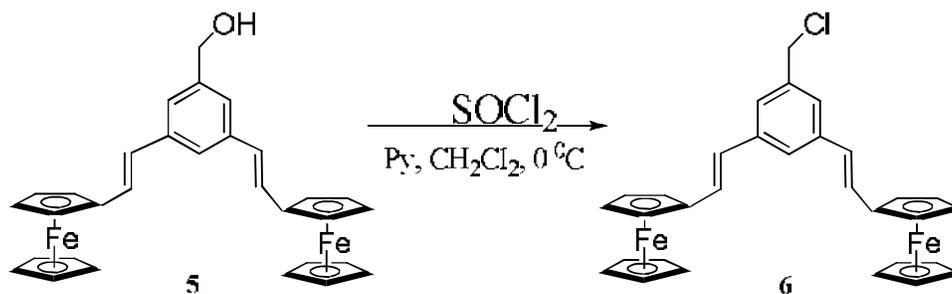
**RMN  $^{13}\text{C}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$  (ppm):** 65.4 (C-OH), 66.9 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 69.1 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 69.2 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 83.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 122.5 (Ar), 125.7 (CH=), 127.5 (=CH), 130.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 141.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ),

**FTIR (KBr, pastilla),  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ :** 3577, 3409, 3090, 1633, 1591, 958, 816, 487.

**UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  (nm):** 455, 313, 263, 231 nm.

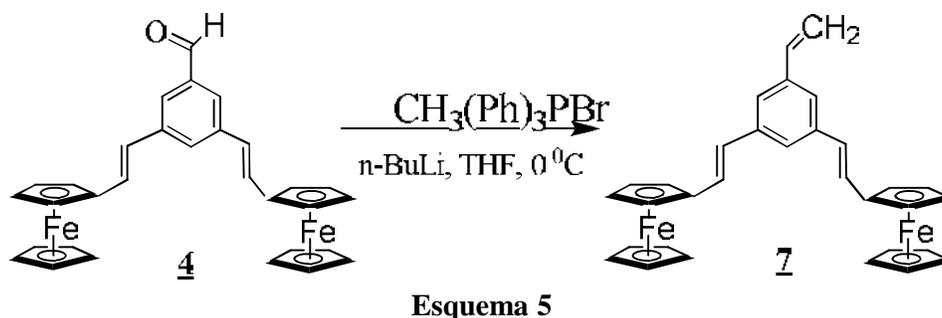
**Masas I.E.:** 528 m/z.

## 5.4.4. Síntesis de 1-(clorometil)-3,5-bis[(E)-2-ferroceniletetil]benceno (6)



## 5.5. Síntesis de dendrones de segunda generación

### 5.5.1. Síntesis de 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]vinilbenceno (7)



En un matraz con 100 mL de THF seco, se adicionó bromuro de trifenilmetilfosfonio 2.7 g (5.3 mmol), y 2 mL (94.9 mmol) de *n*-butil litio (2.5 M solución en hexano), a 0 °C en atmósfera de nitrógeno, posteriormente se adicionaron 2.7 g (5.1 mmol) de compuesto (**4**) disuelto en 15 mL de THF seco. La mezcla se agitó vigorosamente por 24 horas. Posteriormente se adicionaron 25 mL de agua gota a gota para detener la reacción. Se separaron las fases, la fase orgánica fue evaporada y el producto fue purificado por columna cromatográfica (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), empleando hexano como fase móvil. Obteniéndose 1.8 g (70.0 %) de compuesto (**7**), como un sólido de color naranja.

#### Caracterización:

**p.f.** 161-165 °C.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>(ppm):** 4.18 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.34 (s, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.53 (s, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.30 (d, 1H, =CH<sub>2</sub>, *J*=10.6 Hz), 5.82 (d, 1H, =CH, *J*=17.6 Hz), 6.63 (d, 2H, =CH, *J*=15.6 Hz), 6.77 (d, 1H, =CH, *J*=17.4 Hz), 6.90 (d, 2H, =CH, *J*=15.8 Hz), 7.31 (s, 2H, Ar), 7.35 (s, 1H, Ar).

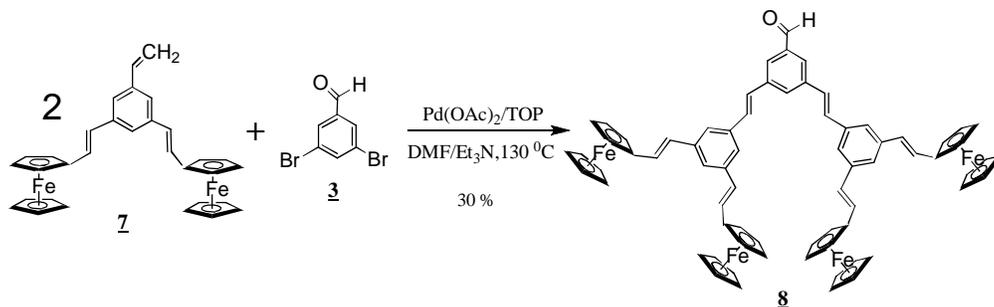
**RMN <sup>13</sup>C (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub> (ppm):** 67.0 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 69.4 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 69.7 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 84.1 (*C*<sub>ipso</sub>), 114.1 (=CH<sub>2</sub> terminal), 122.3 (Ar), 122.9 (*C*<sub>ipso</sub>), 126.1 (=CH), 127.3 (=CH), 136.8 (*C*<sub>ipso</sub>), 138.2 (CH=).

**FTIR (KBr, pastilla), ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>:** 3422, 3087, 3028, 1632, 1585, 996, 957, 815, 487.

**UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ<sub>max</sub> (nm):** 458, 313, 249.

**Masas I.E.:** 524 m/z.

5.5.2. Síntesis de 3,5-bis((E)-2-{3,5-bis[(E)-2-ferrocenil]fenil}etenil)benzaldehído (8)



Esquema 6

Se colocó en un matraz 5 g (4.35 mmol) de compuesto (7), 0.3 g (0.9 mmol) de tri-(o-toluil)fosfina, 0.53 g (2.0 mmol) 3,5-dibromobenzaldehído (3), posteriormente se adicionó una mezcla de (4:1) de dimetilformamida y trietilamina, finalmente se adicionó acetato de paladio en cantidades catalíticas. La mezcla reaccionante se calentó a 130 °C y se mantuvo en agitación constante por 48 horas. Los disolventes fueron evaporados al vacío a 90 °C, el producto fue purificado por columna cromatográfica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), empleando una mezcla hexano/acetato de etilo (1:1) como fase móvil. Obteniéndose 0.7 g (30.0 %) de compuesto (8), como un sólido de color rojo.

**Caracterización:**

**p.f.** 161-163 °C.

**RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ (ppm):** 4.18 (s, 20H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.33 (s, 8H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.52 (s, 8H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.76 (d, 6H, =CH,  $J=16.0$  Hz), 6.99 (d, 6H, =CH,  $J=16.2$  Hz), 7.29 (s, 2H, Ar), 7.43 (s, 3H, Ar), 7.51 (s, 4H, Ar), 10.12 (s, 1H, O=C-H).

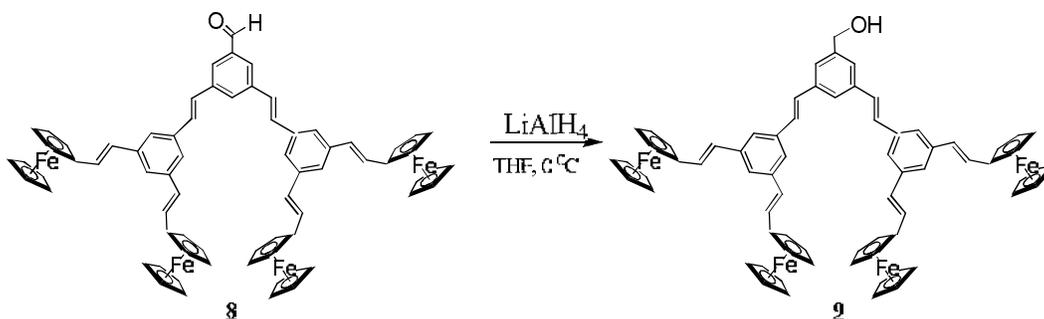
**RMN  $^{13}\text{C}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$  (ppm):** 66.9 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 69.1 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 69.2 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 83.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 122.5 (Ar), 123.2 (Ar), 125.5 (=CH), 126.4 (=CH), 127.3 (=CH), 127.7 (=CH), 130.1 (Ar), 130.7 (Ar), 137.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 138.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 138.78 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 192.25 (O=C-H).

**FTIR (KBr, pastilla),  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ :** 3443, 2924, 1696, 1587, 956, 812, 686, 484.

**UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  (nm):** 454, 316, 259, 231, 217.

**Masas FAB $^+$ :** 1150 m/z.

5.5.3. Síntesis de alcohol 3,5-bis((E)-2-{3,5-bis[(E)-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)bencilico (9)



Esquema 7

A una solución de 0.1 g (2.6 mmol) de  $\text{AlLiH}_4$  en 100 mL de THF seco a 0 °C, se adicionaron gota a gota mediante un embudo de adición 1.4 g (1.2 mmol) de compuesto (8) disueltos en 20 mL de THF seco. La mezcla se dejó en agitación constante por 24 horas. Posteriormente se adicionaron 5 mL de agua para detener la reacción. La mezcla se filtró por una capa de celita y se lavó con diclorometano. Obteniéndose 1.17 g (85.0 %) de compuesto (9), como un producto sólido de color naranja.

**Caracterización:**

p.f. 102-105 °C.

RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ (ppm): 3.91 (s, 1H, -OH), 4.17 (s, 20H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.31 (s, 8H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.51 (s, 8H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.81 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 6.75 (d, 6H, =CH,  $J=16.0$  Hz), 6.97 (d, 6H, =CH,  $J=16.2$  Hz), 7.18 (s, 2H, Ar), 7.40 (s, 3H, Ar), 7.48 (s, 4H, Ar).

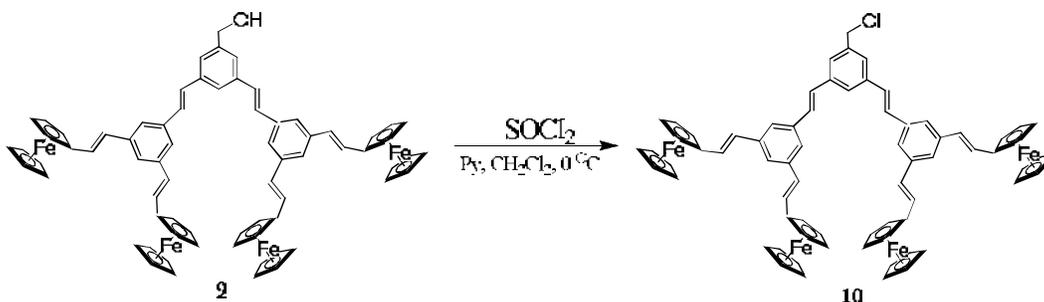
RMN  $^{13}\text{C}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$  (ppm): 66.9 (C-OH), 68.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 68.4 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 69.2 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 83.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 122.4 (Ar), 124.2 (Ar), 125.7 (=CH), 127.5 (=CH), 128.5 (=CH), 129.2 (=CH), 131.8 (Ar), 133.0 (Ar), 137.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 138.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 138.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

FTIR (KBr, pastilla),  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3565, 3391, 3089, 2927, 1588, 957, 815, 487.

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 455, 314, 264, 232.

Masas FAB $^+$ : 1152 m/z.

5.5.4. Síntesis de 1-(clorometil)-3,5-bis((E)-2-{3,5-bis[(E)-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)benceno (10)



Esquema 8

0.2 g (0.17 mmol) de compuesto (9), se adicionaron a una solución de 0.02 mL (0.17 mmol) de piridina en 100 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en atmósfera de  $\text{N}_2$ , la mezcla de reacción se colocó en un baño de hielo y se agitó durante 30 min. Posteriormente se adicionaron 0.2 mL (0.19 mmol) de cloruro de tionilo y la mezcla se dejó en agitación constante por 12 horas. Se evaporó el disolvente y el producto fue purificado por columna cromatográfica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), empleando hexano como fase móvil. Obteniéndose 0.04 g (18.0 %) de producto (10), como un sólido café.

**Caracterización:**

**p.f.** 185-190 °C.

**RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ (ppm):** 4.23 (s, 20H, 4.17,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.43 (s, 8H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.62 (s, 8H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.81 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 6.75 (d, 6H, =CH,  $J=16.0$  Hz), 6.98 (d, 6H, =CH,  $J=16.4$  Hz), 7.18 (s, 2H, Ar), 7.40 (s, 3H, Ar), 7.46 (4H, Ar).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$  (ppm):** 65.3 (C-Cl), 66.9 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 69.1 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 69.2 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 83.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 122.4 (Ar), 124.9 (Ar), 125.7 (Ar), 128.4 (=CH), 128.5 (=CH), 130.7 (=CH), 132.0 (Ar), 132.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 132.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ),

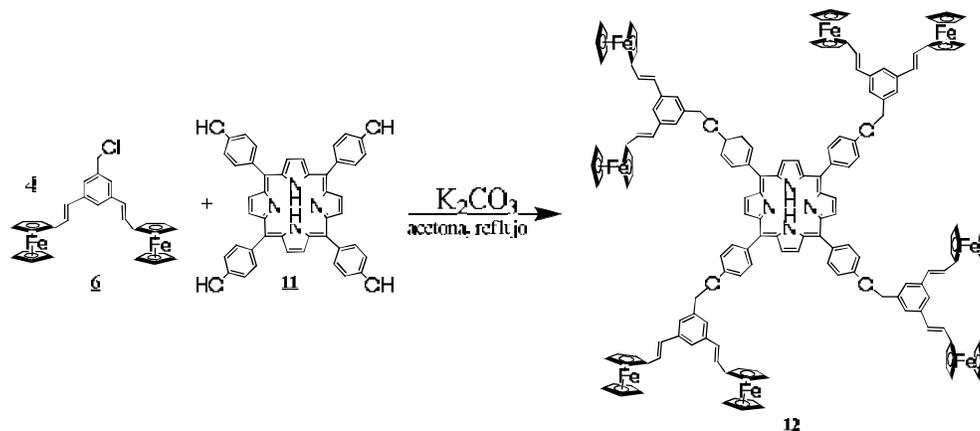
**FTIR (KBr, pastilla),  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ :** 3642, 2958, 2925, 2870, 1727, 1435, 1157.

**UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  (nm):** 458, 314, 277, 245.

**Masas FAB $^+$ :** 1170 m/z.

## 5.6. Síntesis de dendrímeros de primera y segunda generación

## 5.6.1. Síntesis de dendrímero de primera generación (12)



Se colocaron en un matraz 0.1 g (0.18 mmol) de compuesto (6), 0.03 g (0.04 mmol) de porfirina (5, 10, 15, 20, *tetrakis*-(4-hidroxifenil)-21*H*, 23*H*-porfirina) (11) y 0.04 g (0.34 mmol) de carbonato de potasio. Se adicionaron 50 mL de acetona y la mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo durante 2 semanas, el curso de la reacción se monitoreo por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de materia prima “porfirina”, la mezcla de reacción se filtró y se lavó con acetona. El producto se purificó por diferencia de solubilidad entre acetona y diclorometano. Obteniéndose 0.24 g (44.0 %) de dendrímero de primera generación (12), como un sólido de color negro.

**Caracterización:**

**p.f.** >300 °C.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>(ppm):** -2.72 (s, 2H, N-H), 4.18 (s, 40H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.32 (s, 16H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.53 (s, 16H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.34 (s, 8H, CH<sub>2</sub>-O), 6.82 (d, 8H, =CH<sub>2</sub>, *J*=16.2 Hz), 7.04 (d, 8H, =CH<sub>2</sub>, *J*=15.6 Hz), 7.41 (s, 8H, Ar), 7.47 (s, 4H, Ar), 7.54 (d, 8H, Ar, *J*=6.8 Hz), 8.17 (d, 8H, Ar, *J*=8.4 Hz), 8.89 (s, 8H, pirrol).

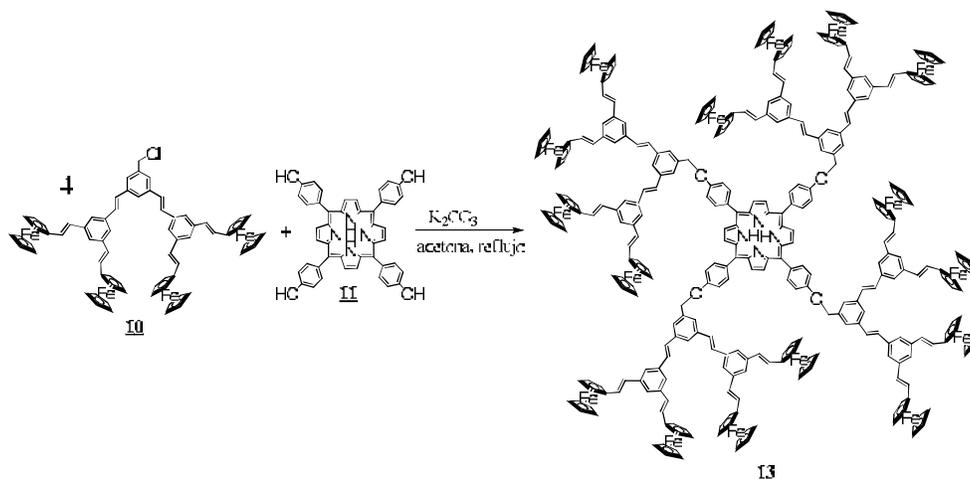
**RMN <sup>13</sup>C (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub> (ppm):** 66.9 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 69.1 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 69.2 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 71.0 (Ar-C-O), 83.1 (C<sub>ipso</sub>), 113.1 (Ar.porfirina), 119.7 (Ar), 123.2 (pirrol), 123.5 (Ar), 125.7 (CH=), 127.7 (CH=), 131.0 (C<sub>ipso</sub>), 134.9 (porfirina), 135.6 (C<sub>ipso</sub>), 137.7 (C<sub>ipso</sub>), 138.7 (Ar.porfirina), 158.6 (C<sub>ipso</sub>).

**FTIR (KBr, pastilla), ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>:** 3093, 2925, 1599, 1505, 1238, 1175, 958, 806, 753.

**UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ<sub>max</sub> (nm):** 693, 651, 593, 555, 519, 455, 421, 312, 262, 231.

**Masas Electro spray:** 2718 m/z.

## 5.6.2. Síntesis del dendrímero de segunda generación 13



Esquema 10

Se colocó en un matraz 0.15 g (0.12 mmol) de compuesto (**10**), 0.02 g (0.02 mmol) de porfirina (5, 10, 15, 20, *tetrakis*-(4-hidroxifenil)-21*H*, 23*H*-porfirina) (**11**), 0.06 g (0.47 mmol) de carbonato de potasio y 50 mL de acetona. La mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo durante 2 semanas, el tiempo en que se observó la ausencia de materia prima “porfirina”. Se filtró la reacción y se lavó con acetona. El producto se purificó por diferencia de solubilidad entre acetona y diclorometano. Se obtuvieron 0.16 g (11.0 %) de dendrímero de segunda generación (**13**), como un sólido de color rojo oscuro.

**Caracterización:**

**p.f.** >300 °C.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>(ppm):** -2.76 (s, 2H, N-H), 4.16 (s, 80H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.31 (s, 32H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.50 (s, 32H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.35 (s, 8H, CH<sub>2</sub>-O), 6.74 (d, 8H, =CH<sub>2</sub>, *J*=15.6 Hz), 6.76 (d, 16H, =CH<sub>2</sub>, *J*=15.6 Hz), 6.96 (d, 8H, =CH<sub>2</sub>, *J*=15.9 Hz), 6.98 (d, 16H, =CH<sub>2</sub>, *J*=15.6 Hz), 7.41 (s, 8H, Ar), 7.47 (d, 16H, Ar, *J*=7.2 Hz), 7.54 (d, 8H, Ar, *J*=6.8 Hz), 7.68 (q, 12H, Ar), 8.13 (d, 8H, *J*=7.2 Hz, Ar), 8.85 (s, 8H, pirrol).

**RMN <sup>13</sup>C (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub> (ppm):** 64.95 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 66.96 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 69.28 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 73.42 (Ar-C-O), 83.16 (C<sub>ipso</sub>), 112.8 (Ar.porfirina), 119.68 (C<sub>ipso</sub>), 122.52 (porfirina), 125.64 (pirrol), 127.74 (C<sub>ipso</sub>), 128.42 (CH=), 128.54 (CH=), 130.92 (Ar), 131.95 (Ar), 132.05 (Ar), 132.18 (Ar), 133.23 (C<sub>ipso</sub>), 135.30 (C<sub>ipso</sub>), 135.69 (C<sub>ipso</sub>), 138.72 (Ar).

**FTIR (KBr, pastilla), ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>:** 2924, 1725, 1597, 1505, 1238, 1173, 805, 753.

**UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ<sub>max</sub> (nm):** 649, 594, 556, 423, 313, 245.

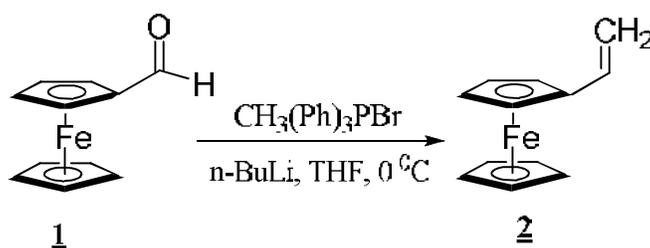
## 6. Discusión de resultados

### 6.1 Síntesis de dendrones de primera generación

En la última década se ha realizado una intensa búsqueda de nuevos materiales nanoestructurados que permitan tener un control exacto de las propiedades físico-químicas, esta nueva clase de macromoléculas deben poseer características bien específicas es decir, deben ser altamente ramificadas, con una clara definición de sus propiedades estructurales, que presenten una extraordinaria simetría y se debe tener una gran versatilidad para diseñar y modificar todos y cada uno de los grupos presentes en su estructura, además de que sean fáciles de caracterizar por las técnicas tradicionales en química orgánica, esta nueva clase de moléculas se les denominó dendrímeros. El presente trabajo de investigación partió de la síntesis de los dendrones los cuales serán unidos a una unidad central o molécula centro para obtener de esta manera el dendrímero correspondiente.

#### 6.1.1. Síntesis de vinilferroceno (2)

Inicialmente se realizó la síntesis de vinilferroceno (2), partiendo de ferrocencarboxaldehído (1), mediante una reacción de Wittig. Para lo cual se colocó bromuro de trifenilmetilfosfonio, n-butil litio (2.5 M en hexano) en THF seco, la mezcla se dejó reaccionar por 30 minutos bajo atmósfera de nitrógeno y posteriormente se adicionó el ferrocencarboxaldehído (1) disuelto en e THF seco. La reacción se realizó a 0°C en atmósfera de N<sub>2</sub>,



**Esquema 1.** Síntesis de vinilferroceno (2).

Este compuesto fue inicialmente caracterizado por resonancia magnética nuclear de protones (RMN <sup>1</sup>H), donde se observaron las siguientes señales; en 4.08 ppm un

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

singulete que integra para cinco protones que corresponden al ciclopentadienilo no sustituido del grupo ferrocénflico, dos singuletes correspondientes al ciclopentadienilo sustituido del grupo ferrocénflico en 4.18 y a 4.33 ppm que integran para dos protones cada una. De igual manera se observaron dos dobletes en 5.31 y 5.00 ppm correspondientes a los protones vinílicos =CH<sub>2</sub> con una constante de acoplamiento  $J=17.4$  Hz y  $J=10.8$  Hz respectivamente, finalmente se observó una señal doble ancha en 6.42 ppm correspondiente al protón vinílico =CH.

En la figura 1 se muestra el espectro de RMN <sup>13</sup>C, en donde se pueden observar; dos señales en 66.6 y 68.6 ppm correspondientes a los carbonos del ciclopentadienilo sustituido del grupo ferrocénflico, en 69.2 ppm la señal correspondiente a los carbonos del anillo ciclopentadienílico no sustituido del grupo ferrocénflico, en 83.5 ppm se observa una señal correspondiente al carbono *ipso* del grupo ferrocénflico. En 110.9 ppm, una señal correspondiente al carbono =CH<sub>2</sub> y en 134.5 ppm la señal correspondiente al carbono =CH de la doble ligadura del grupo vinílico.

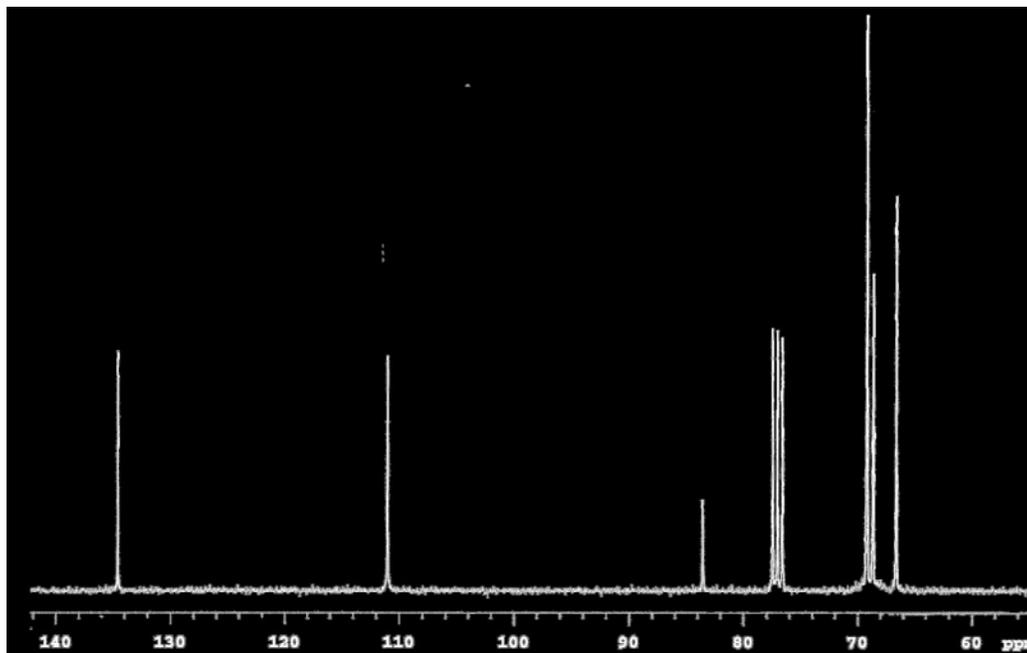
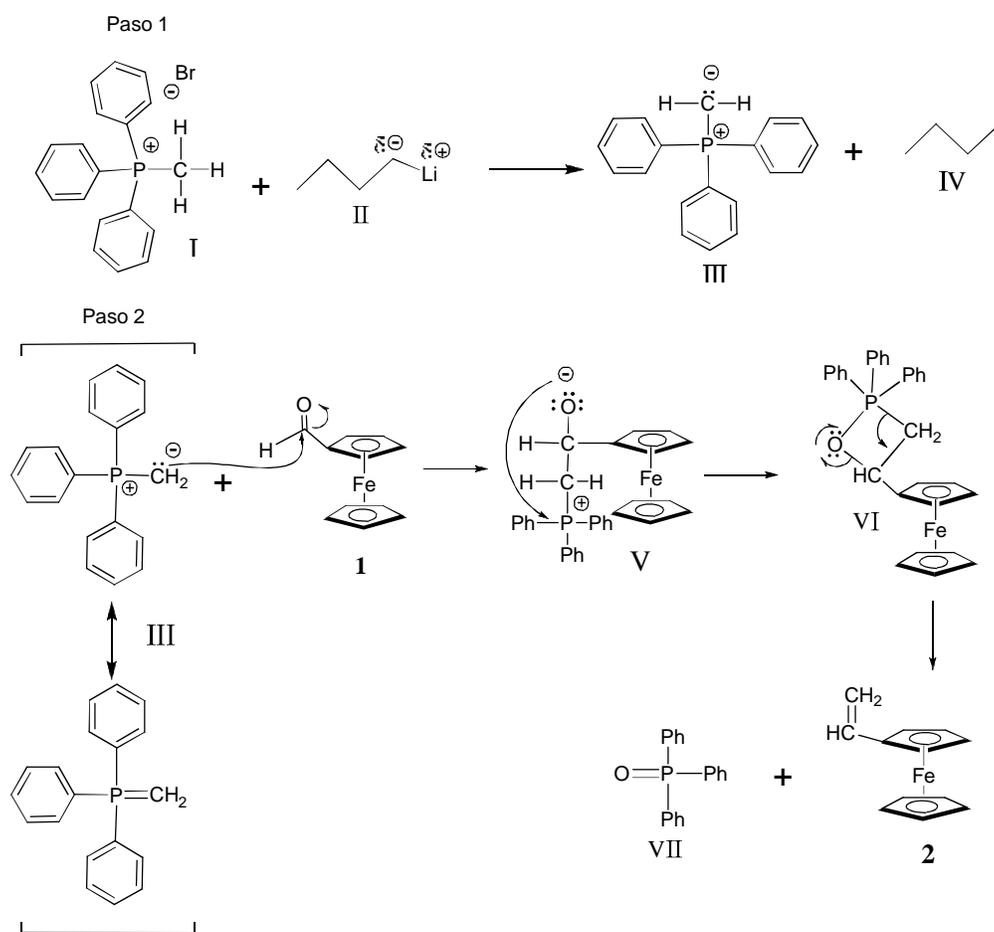


Figura 1. Espectro de RMN <sup>13</sup>C de vinilferroceno (2)

La síntesis de alquenos terminales es una de las reacciones más empleadas en síntesis orgánicas, ya que estos son buenos grupos precursores para la síntesis de nuevas moléculas, es por esta razón que se consideró importante discutir brevemente el mecanismo de la reacción de Wittig en la formación de alquenos.

### 6.1.2. Mecanismo de la reacción de Wittig

Como se muestra en el esquema 2, el iluro de fosforo se forma mediante la desprotonación de la sal de fosonio (**I**) al reaccionar con *n*-butil litio, para formar el metilentrifenilfosforano (iluro, **III**), el cual después ataca al grupo carbonilo del ferrocenocarboxaldehído (**1**) para generar la betaina (**V**). La betaina (**V**) experimenta una unión intramolecular para formar el enlace P-O generando un anillo de cuatro miembros, intermediario **VI**. Posteriormente ocurre la ruptura del anillo dando lugar a un alqueno terminal **2** y el óxido de trifenilfosfina (**VII**).<sup>51</sup>



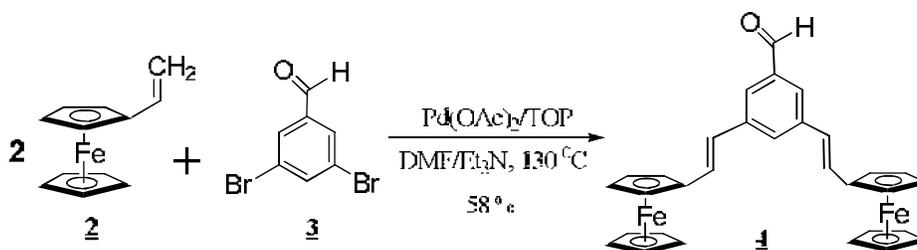
**Esquema 2.** Mecanismo de la reacción de Wittig

Una vez obtenido, purificado y caracterizado el vinilferroceno (**2**), se utilizó en la siguiente etapa para la obtención de los dendrones. Teniendo como objetivo el aumentar el número de grupos ferrocénlicos en una sola molécula y obtener

compuestos de un alto peso molecular, así es como se realizó la síntesis del dendron de primera generación.

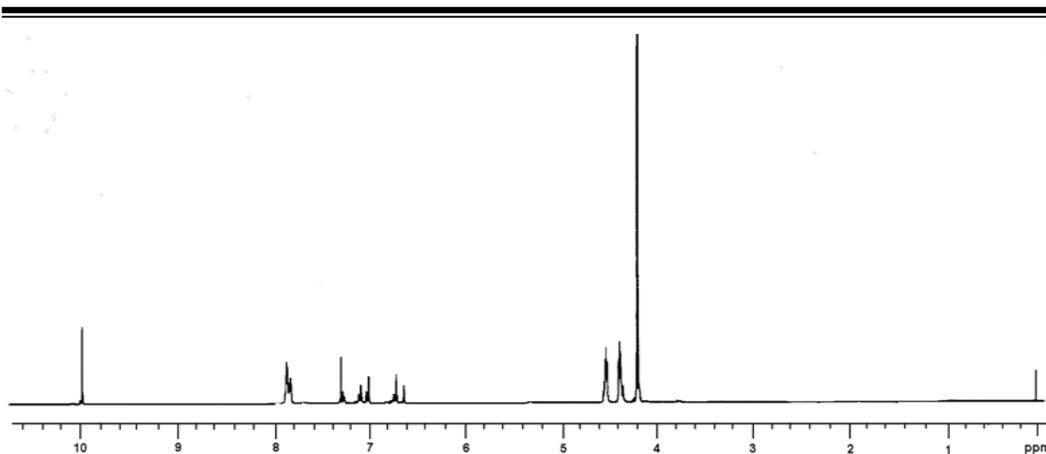
### 6.1.3. Síntesis de 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]benzaldehído (4)

Para la síntesis del dendron de primera generación, el vinilferroceno (**2**) y el 3,5-dibromobenzaldehído (**3**) se hicieron reaccionar en presencia de la tri-(*o*-toluil)fosfina en una mezcla de (4:1) de dimetilformamida y trietilamina y acetato de paladio como catalizador, después de calentar a 130 °C durante 48 horas, el compuesto **4** fue obtenido con un 58 % de rendimiento.



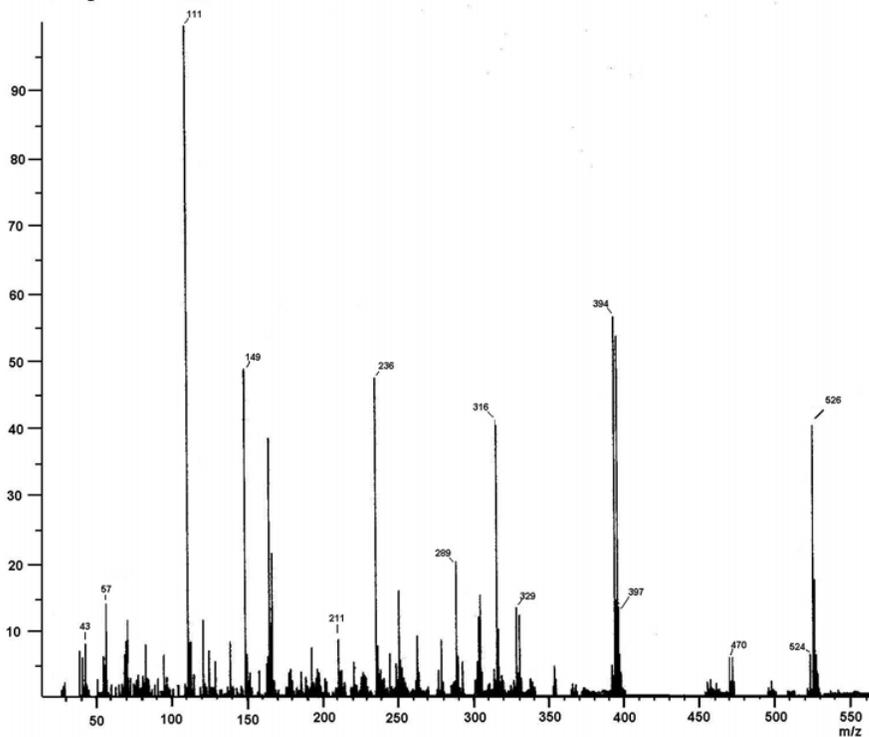
**Esquema 3.** Síntesis de 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]benzaldehído (**4**)

En la figura 2, se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el compuesto **4**. En el se puede observar un singlete en 4.15 ppm correspondiente al ciclopentadienilo no sustituido del grupo ferrocénico, en 4.34 y 4.48 ppm se observan dos singletes, asignados al ciclopentadienilo sustituido del grupo ferrocénico, en 6.68 y 7.05 ppm se observan dos dobletes que integran para dos protones cada uno, correspondientes a los protones vinílicos =CH con una constante de acoplamiento  $J=16.2\text{ Hz}$ , correspondientes a una isomería *trans*, de igual manera se pueden observar dos singletes en 7.78 y a 7.81 correspondientes a los protones aromáticos, finalmente en 9.96 ppm se observa un singlete que integra para un protón correspondiente al grupo aldehído O=C-H.



**Figura 2.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]benzalhído (**4**)

La formación del compuesto **4** fue confirmada por espectrometría de masas, en donde se puede observar el ión molecular de 526 m/z correspondiente a la masa del compuesto (**4**), figura 3.



**Figura 3.** Espectro de masas de 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]benzalhído (**4**)

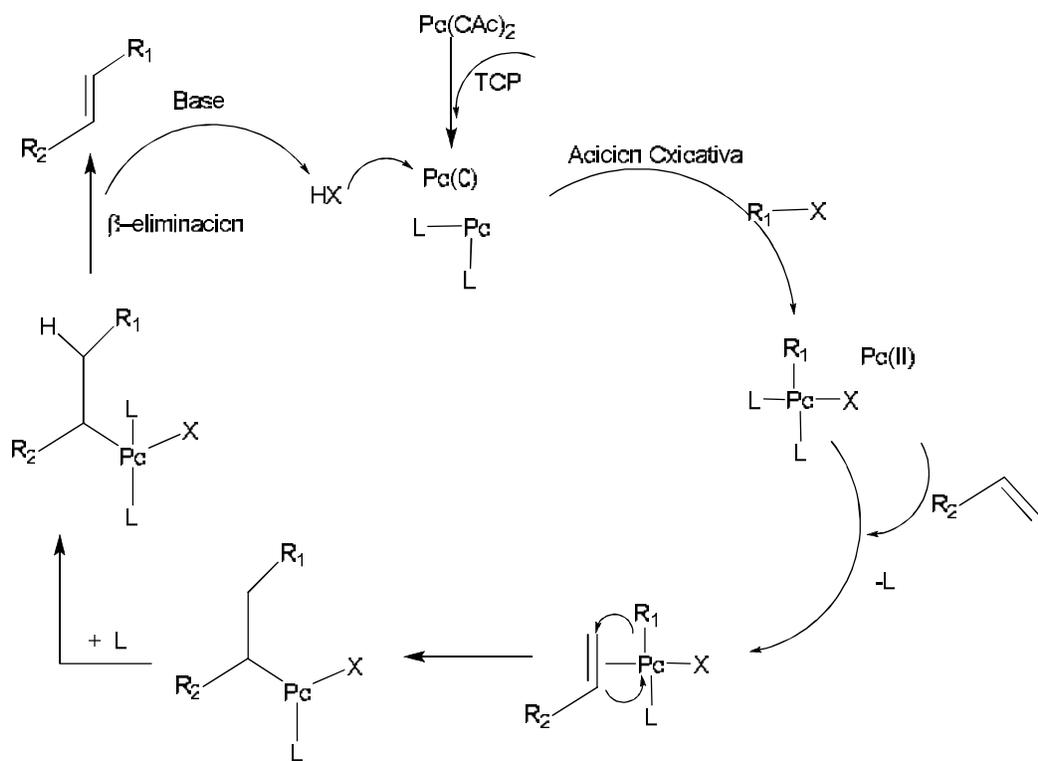
Probablemente las reacciones de acoplamiento C-C y C-heteroátomo catalizadas por complejos de Pd se encuentran entre los procedimientos más poderosos de la síntesis orgánica moderna. La construcción selectiva de nuevos enlaces C-C es con

frecuencia un paso fundamental tanto en la síntesis de derivados de alto valor añadido (Química Fina) como en la fabricación de polímeros convencionales y especiales, es por esta razón que se discute el mecanismo de reacción del acoplamiento tipo Heck.

#### 6.1.4. Mecanismo de reacción para el acoplamiento tipo Heck

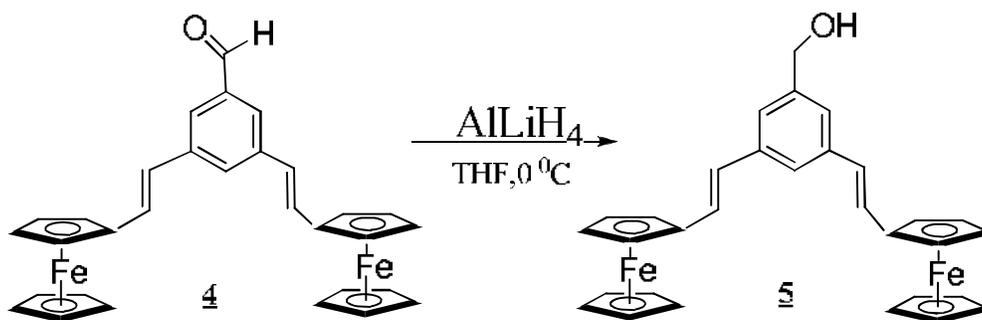
Se realiza inicialmente la activación del acetato de paladio, el cual es empleado como catalizador de la reacción, esta reactivación se lleva a cabo empleando tri-(o-tolil)fosfina, la cual permite un cambio de estado de oxidación de la especie Pd (II) a la especie Pd (0). Dentro del ciclo catalítico, se produce en primer lugar una adición oxidativa por parte del bromoarilo, regresando nuevamente a la especie Pd (II).

Posteriormente se produce la inserción migratoria de la olefina terminal, generándose una rotación interna que permite la eliminación reductiva y la formación del complejo  $\pi$ . Después de la formación del complejo  $\pi$ , se rompe el enlace entre el hidrógeno y el Pd, obteniéndose el producto del ciclo catalítico, el cual se regenera con ayuda de la base empleada.<sup>52</sup>



**6.1.5. Síntesis del alcohol 3,5-bis[(E)-2-ferroceniletenil]bencílico (5)**

Una vez caracterizado el compuesto **4** en su totalidad por las técnicas espectroscópicas (RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , IR, UV, espectrometría de masas), se procedió a efectuar la reducción para obtener el alcohol **5**. El compuesto **4** fue tratado con hidruro de aluminio y litio en THF seco en baño de hielo durante 20 horas, obteniéndose el compuesto **5**, con un rendimiento del 99 %.



**Esquema 5.** Síntesis de alcohol 3,5-bis[(E)-2-ferroceniletenil]bencílico (**5**)

El producto de color naranja fue caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$ . En la figura 4, se observa en 65.43 ppm la señal asignada al carbono del grupo  $\text{CH}_2\text{-OH}$ , en 66.94 y 69.14 ppm las señales asignadas a los carbonos del ciclopentadienilo sustituido del grupo ferrocénico, en 69.29 ppm la señal de los carbonos del ciclopentadienilo no sustituido del grupo ferrocénico, en 83.27 ppm se observó la señal del carbono  $\text{C}_{\text{ipso}}$  del ferroceno, en 125.74 y 127.52 ppm las señales correspondientes a los carbonos vinílicos, mientras que en 122.59, 122.93, 138.70 y 141.59 ppm los carbonos del anillo aromático.

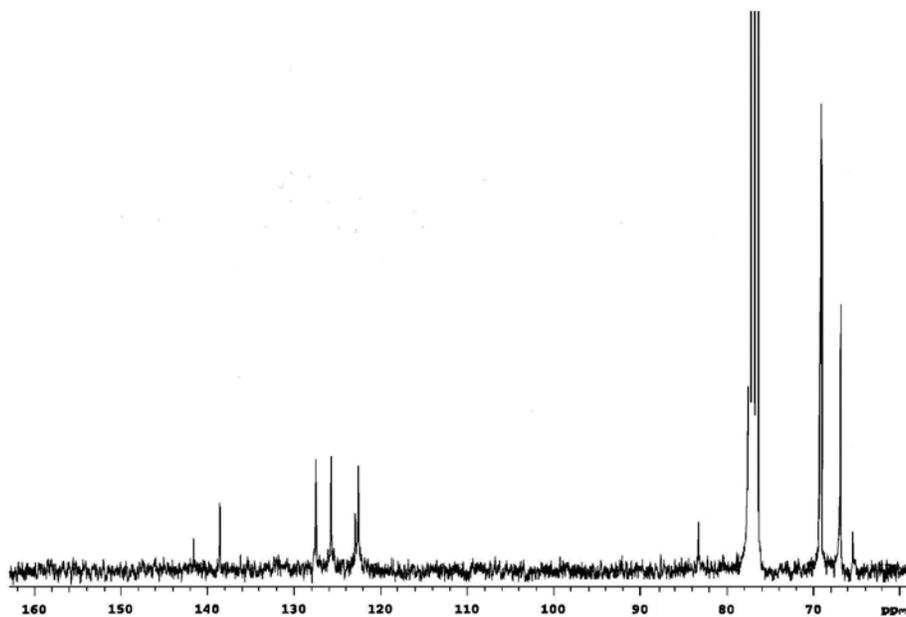


Figura 4. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del alcohol 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]bencilico (5)

La formación del compuesto **5** se confirmó por espectroscopia de IR, figura 5, en donde se puede observar una banda ancha a  $3409\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de los grupos hidroxilos.

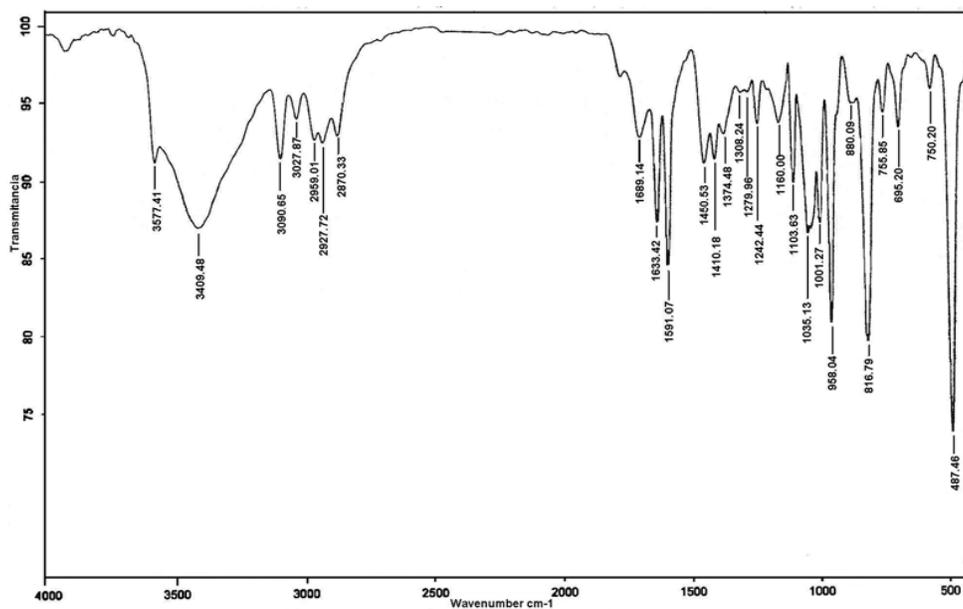
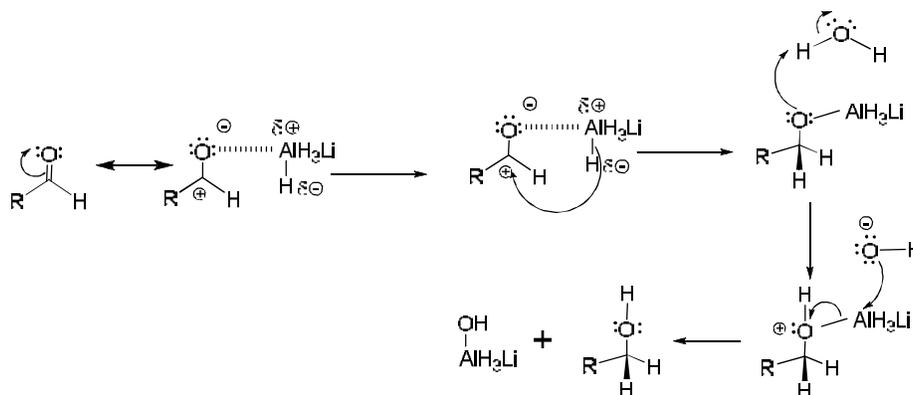


Figura 5. Espectro IR del alcohol 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]bencilico (5)

6.1.6. Mecanismo de reacción para la reducción de un aldehído con  $\text{LiAlH}_4$

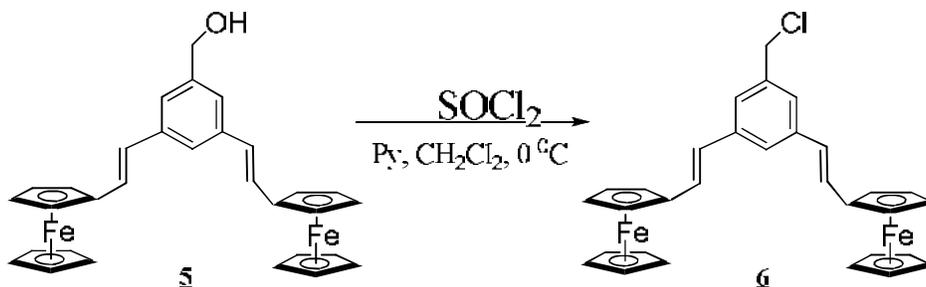
La adición nucleofílica de un hidrógeno en forma de ión hidruro al átomo de carbono del carbonilo, provoca la reducción de los aldehídos, se lleva a cabo utilizando  $\text{BNaH}_4$  y  $\text{LiAlH}_4$ , entre otros, que además de básicos son potentes nucleófilos. De hecho cada molécula de  $\text{LiAlH}_4$  es capaz de reducir cuatro grupos carbonilo.<sup>53</sup>



Esquema 6. Mecanismo de reacción de reducción de un aldehído con  $\text{LiAlH}_4$

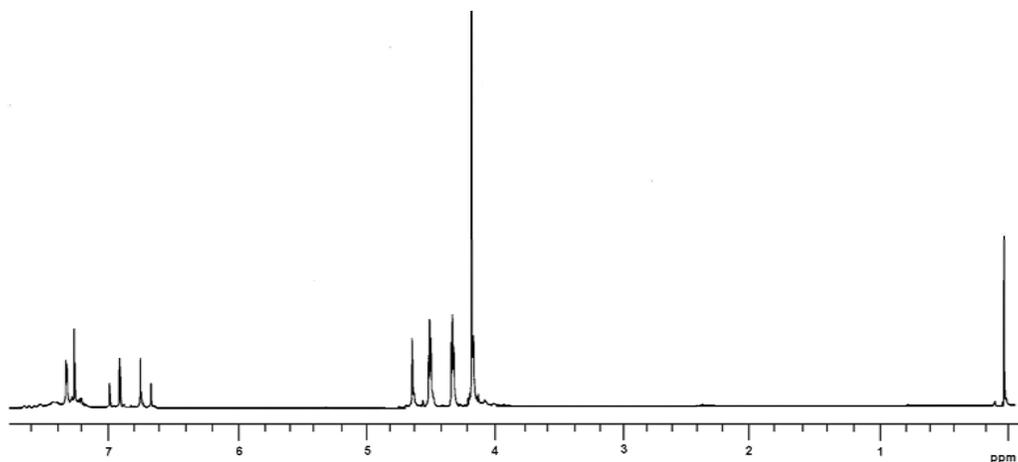
6.1.7. Síntesis de 1-(clorometil)-3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]benceno (6)

Después de haber obtenido el compuesto **5**, éste fue tratado con cloruro de tionilo en una mezcla de diclorometano y piridina que mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$ , el alcohol **5** es convertido al cloruro, compuesto **6**. Después de ser purificado por columna en alumina, se obtuvo **6** como un sólido de color café con un rendimiento del 15 %.



Esquema 7. Síntesis de 1-(clorometil)-3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]benceno (6)

El compuesto **6** fue caracterizado por métodos espectroscópicos, el espectro de RMN  $^1\text{H}$  se muestra en la figura 6, en donde se observa un singulete en 4.16 ppm que integra para diez protones del ciclopentadienilo no sustituido del grupo ferrocénico, en 4.31 y 4.49 ppm se observan dos singuletes correspondientes al ciclopentadienilo sustituido del grupo ferrocénico, en 4.62 ppm se observa un singulete que integra para dos protones del grupo  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ , en 6.70 y 6.94 ppm se observan dos dobletes que integran para dos protones cada uno correspondientes a los protones vinílicos  $=\text{CH}$  y se acoplan entre ellas mismas con una  $J=16.4$  Hz, lo que indica que el compuesto presenta una isomería *trans*, en 7.32 y 7.43 ppm se observan dos singuletes que integran para tres protones correspondientes al anillo aromático.



**Figura 6.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 1-(clorometil)-3,5-bis[(*E*)-2-ferrocenileténil]benceno(**6**)

El compuesto **6** también fue caracterizado por espectrometría de masas figura 7, en donde se puede observar el ión molecular en 546 m/z correspondiente al ión molecular del compuesto **6**.

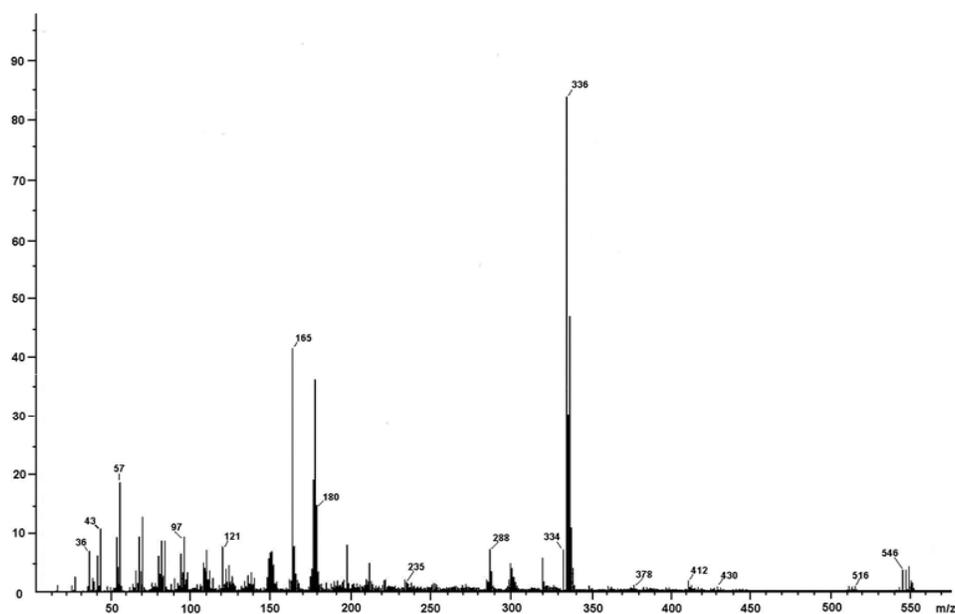
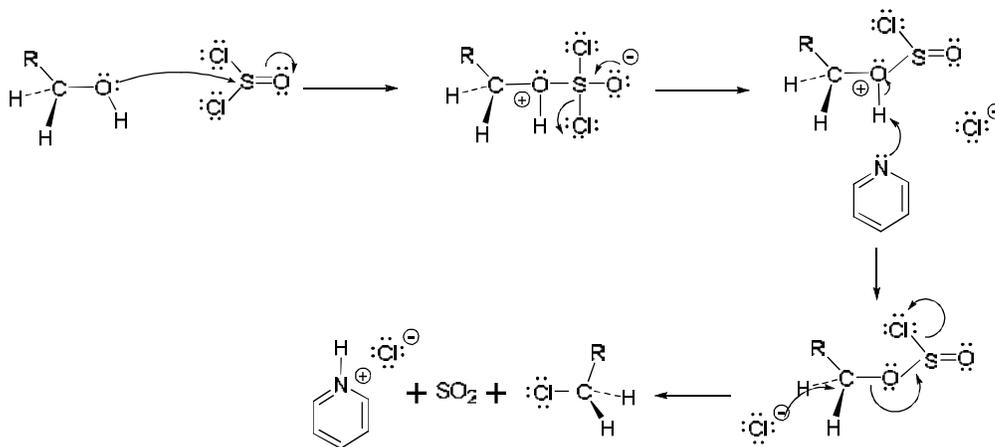


Figura 7. Espectro de masas de 1-(clorometil)-3,5-bis[(E)-2-ferroceniletetil]benceno (6)

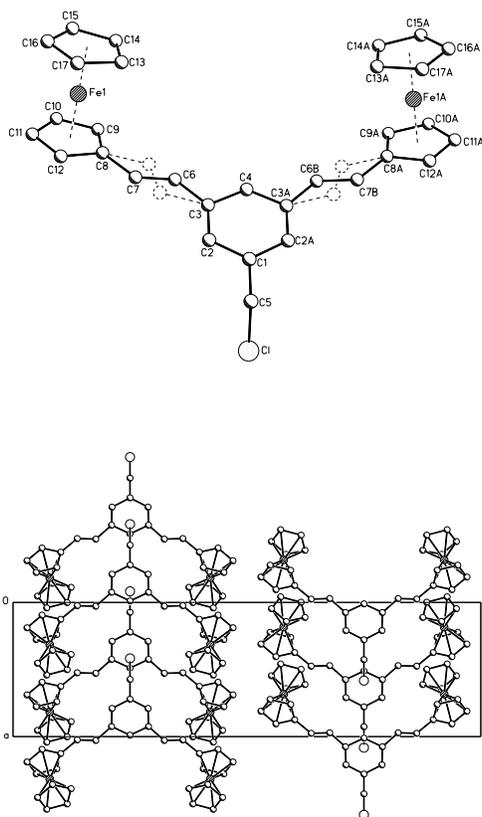
### 6.1.8. Mecanismo de la reacción un alcohol primario con $\text{SOCl}_2$

Debido a que el ión hidróxido es muy mal grupo saliente para ser desplazado por un nucleófilo en alcoholes primarios y secundarios, se emplea  $\text{SOCl}_2$ , que convierte el ( $-\text{OH}$ ) en un grupo saliente mucho mejor ( $-\text{OSOCl}$ ), que puede ser expulsado con facilidad mediante un ataque nucleofílico.<sup>54</sup>



Esquema 8. Mecanismo de la reacción un alcohol primario con  $\text{SOCl}_2$

Afortunadamente se lograron obtener cristales del dendron activado de primera generación compuesto **6**, que permitió realizar los estudios de difracción de rayos-X, en la figura 8, se muestra la estructura cristalina de éste dendron **6** así como la celda cristalina.



**Figura 8.** Difracción de rayos-X de 1-(clorometil)-3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]benceno (**6**)

Este compuesto clorado que es el dendron de primera generación activado fue empleado en el acoplamiento con el centro dendrítico.

Con base en los espectros de resonancia magnética nuclear de protones RMN  $^1\text{H}$  en donde se observan únicamente dos dobletes con constantes de acoplamiento de  $J= 16$  Hz, confirma que se obtiene solo el isómero *trans, trans*, aunque también es posible la obtención de dos isómeros más, el *trans, cis* y el *cis, cis*, figura 9. Sin embargo la obtención de estas dos últimas configuraciones, son poco probables por el impedimento estérico y repulsiones tipo  $\pi$ - $\pi$  de los dos grupos ferrocenílicos. Es decir la síntesis del compuesto **5** es una síntesis estereoselectiva. Por otra parte la configuración del isómero *trans-trans* se conserva después de las reacciones para obtener el compuesto **6**.

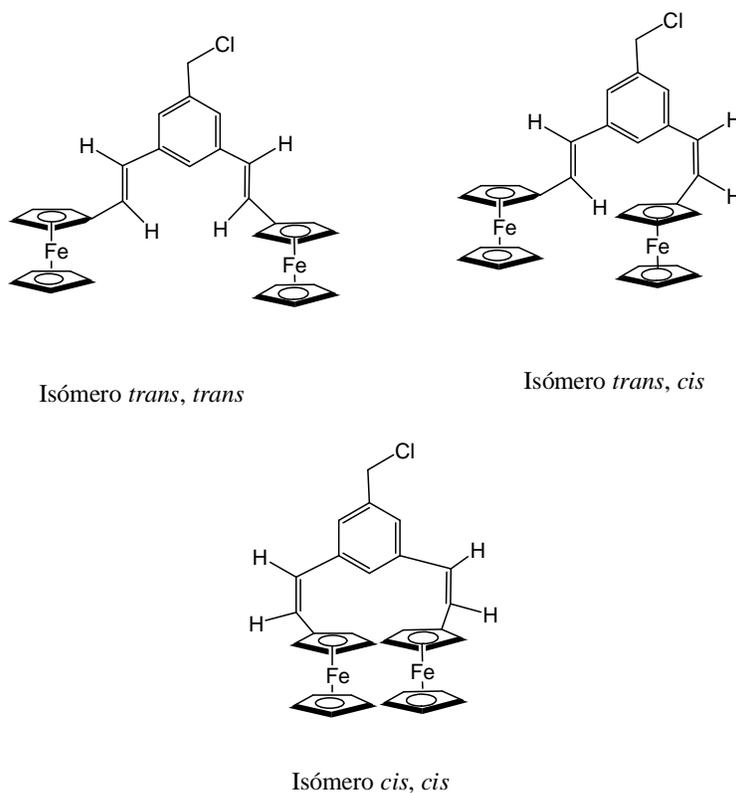
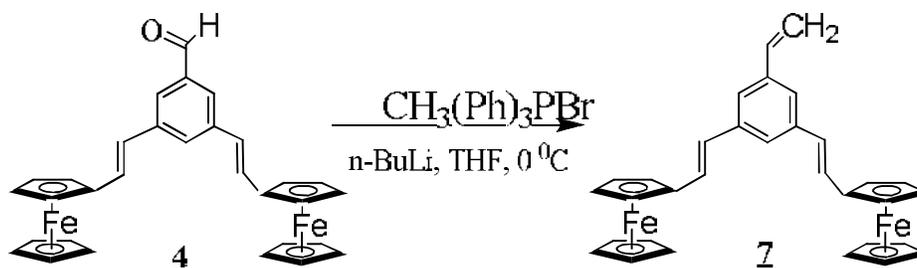


Figura 9. Isómeros del compuesto 6

## 6.2 Síntesis de dendrones de segunda generación

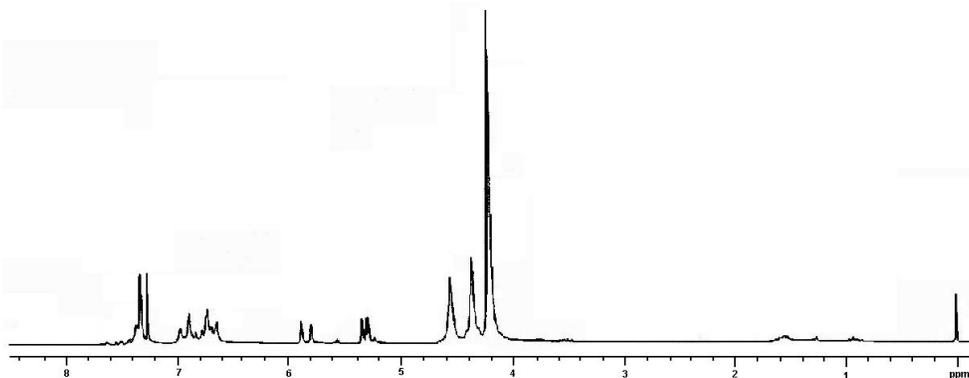
### 6.2.1. Síntesis de 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]vinilbenceno (7)

Como se mencionó anteriormente los alquenos son buenos grupos para la construcción de bloques en síntesis orgánica ya que permiten obtener nuevas moléculas. Para obtener el dendron de segunda generación, mediante la reacción de Wittig el compuesto 4 fue transformado en el alqueno terminal, compuesto 7. La reacción se realizó nuevamente, empleando el bromuro de trifenilmetilfosfonio, *n*-butil litio (2.5 M solución en hexano), a 0 °C. La mezcla se dejó reaccionando por 30 minutos hasta la formación del iluro de fósforo correspondiente, bajo atmósfera de nitrógeno, posteriormente se adicionó el compuesto 4 disuelto en THF seco, la reacción se continuó por 24 horas más, obteniéndose un sólido de color naranja.



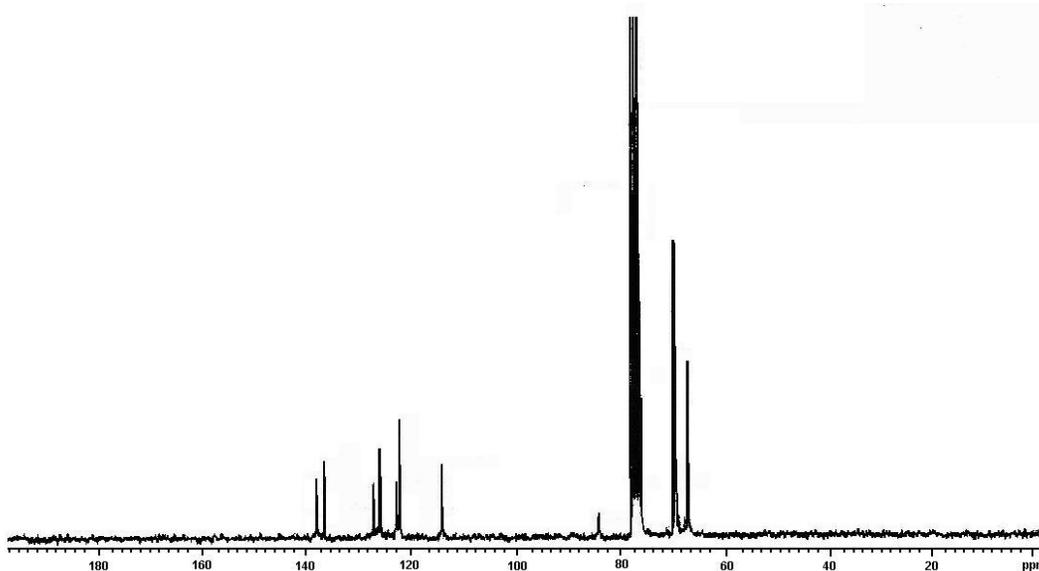
**Esquema 9.** Síntesis de 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]vinilbenceno (**7**)

El compuesto **7** fue caracterizado inicialmente por RMN  $^1\text{H}$ , figura 10, en donde se observa en 4.18 ppm un singulete que integra para diez protones correspondientes al ciclopentadienilo no sustituido del grupo ferrocénflico, en 4.34 y 4.53 ppm, se observan dos singuletes que integran cada uno para cuatro protones, correspondientes al ciclopentadienilo sustituido del grupo ferrocénflico. En 5.30 ppm se observa un doblete que integra para un protón del grupo  $\text{CH}_2$  con una constante de acoplamiento de  $J=10.6$  Hz la cual nos indica que hay un acoplamiento *cis*, en 5.82 ppm se observa un doblete que integra para un protón del CH terminal el cual tiene una constante de acoplamiento de  $J=17.6$  Hz lo cual indica un acoplamiento *trans*, en 6.68 ppm se observa un doblete que integra para dos protones del grupo CH con una constante de acoplamiento  $J=15.6$  Hz lo cual indica un acoplamiento *trans*, en 6.77 ppm se observa un doblete que integra para un protón del grupo CH con una constante de acoplamiento  $J=17.3$  Hz lo cual indica un acoplamiento *trans*, en 6.90 ppm se observa un doblete que integra para dos protones del grupo CH con una constante de acoplamiento  $J=15.8$  Hz lo cual nos indica un acoplamiento *trans*, en 7.31 ppm se observa un singulete que integra para dos protones aromáticos, en 7.35 se observa un singulete que integra para un protón aromático.



**Figura 10.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]vinilbenceno (**7**)

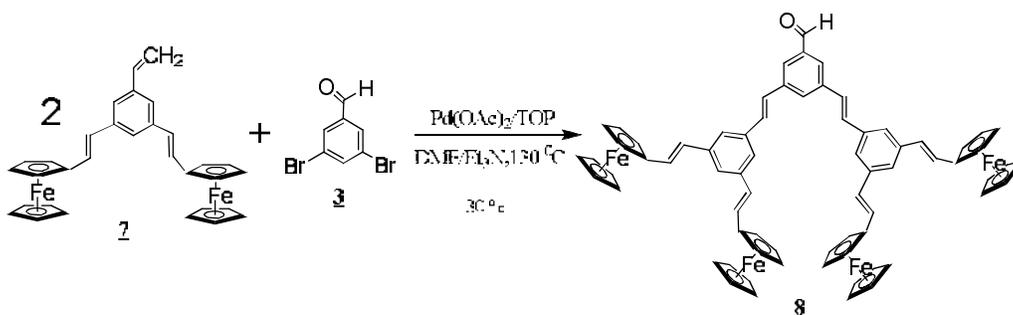
Este compuesto **7** también fue caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$ , figura 11, en donde podemos observar en 67.09 y 69.46 ppm una señal para el ciclopentadienilo sustituido del grupo ferrocénico, en 69.70 ppm se observa la señal para el ciclopentadienilo no sustituido del grupo ferrocénico, en 84.10 ppm se observa el  $\text{C}_{\text{ipso}}$  del ferroceno, en 114.17 ppm el carbono vinílico terminal  $=\text{CH}_2$ , en 122.37 ppm se observa la señal de los carbonos aromáticos, en 122.97 ppm se observa el  $\text{C}_{\text{ipso}}$  del anillo aromático, en 126.10 y 127.30 ppm se observan los dos carbonos vinílicos ( $=\text{CH}$ ), a 136.83 ppm se observa el  $\text{C}_{\text{ipso}}$  del anillo aromático y en 138.20 ppm se observa el carbono vinílico terminal  $=\text{CH}$ .



**Figura 11.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]vinilbenceno(**7**)

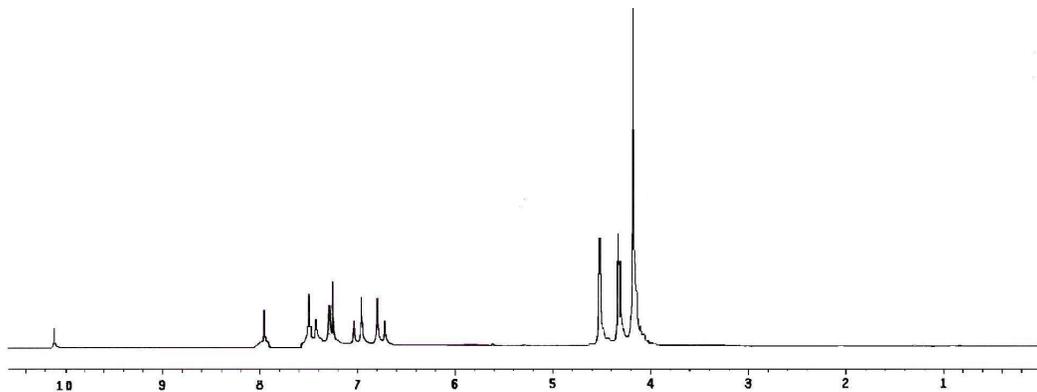
6.2.2. Síntesis de 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferrocenilenil]fenil}etenil)benzaldehído (**8**)

Una vez realizada la purificación y la caracterización del compuesto **7**, se procedió a realizar el acoplamiento tipo Heck, haciendo reaccionar el compuesto **7** con 3,5-dibromobenzaldehído (**3**), esquema 6, para la obtención del compuesto **8**, empleando la misma metodología descrita anteriormente en la obtención de **4**.



Esquema 10. Síntesis de 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferrocenilenil]fenil}etenil)benzaldehído (**8**)

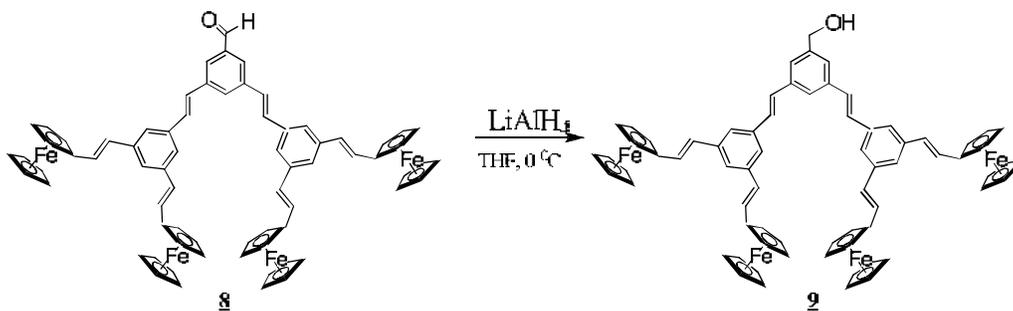
El compuesto **8** fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H, figura 12, en donde se puede observar en 4.18 ppm un singlete que integra para veinte protones asignados al ciclopentadienilo no sustituido del grupo ferrocenílico, en 4.33 y 4.52 ppm se observan dos singletes que integran para ocho protones cada uno correspondientes al ciclopentadienilo sustituido del grupo ferrocenílico, en 6.76 ppm se observa un doblete que integra para seis protones del grupo CH con una constante de acoplamiento  $J=16.0$  Hz lo cual indica un acoplamiento *trans*, en 6.99 ppm se observa un doblete que integra para seis protones del grupo CH con una constante de acoplamiento  $J=16.2$  Hz lo cual indica un acoplamiento *trans*, en 7.29 ppm se observa un singlete que integra para dos protones aromáticos, en 7.43 ppm se observa un singlete que integra para tres protones aromáticos, en 7.51 ppm se tiene un singlete que integra para cuatro protones aromáticos y en 10.12 ppm se observa un singlete que integra para un protón del aldehído.



**Figura 12.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)benzaldehído (**8**)

### 6.2.3. Síntesis de alcohol 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)bencilico (**9**)

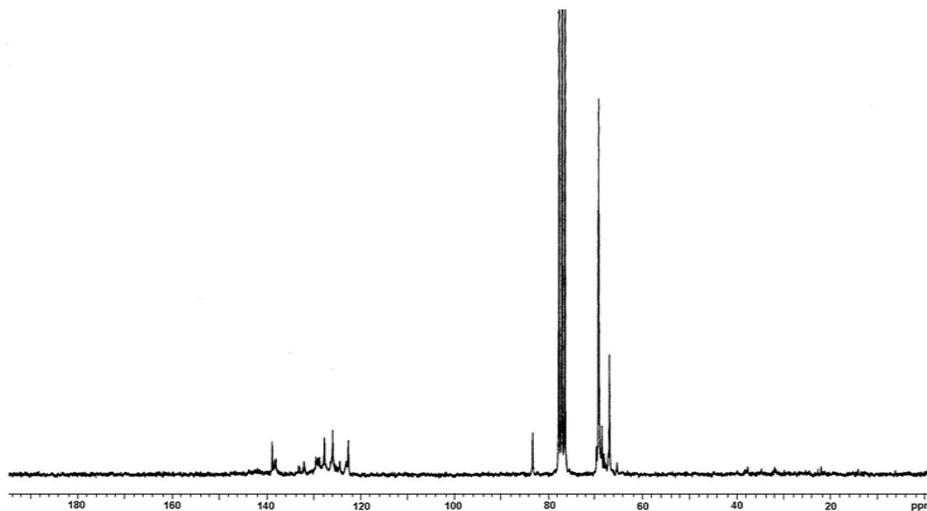
Una vez caracterizado el compuesto **8**, se realizó una reacción de reducción, obteniéndose el compuesto **9**, esquema 11.



**Esquema 11.** Síntesis de alcohol 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)bencilico (**9**)

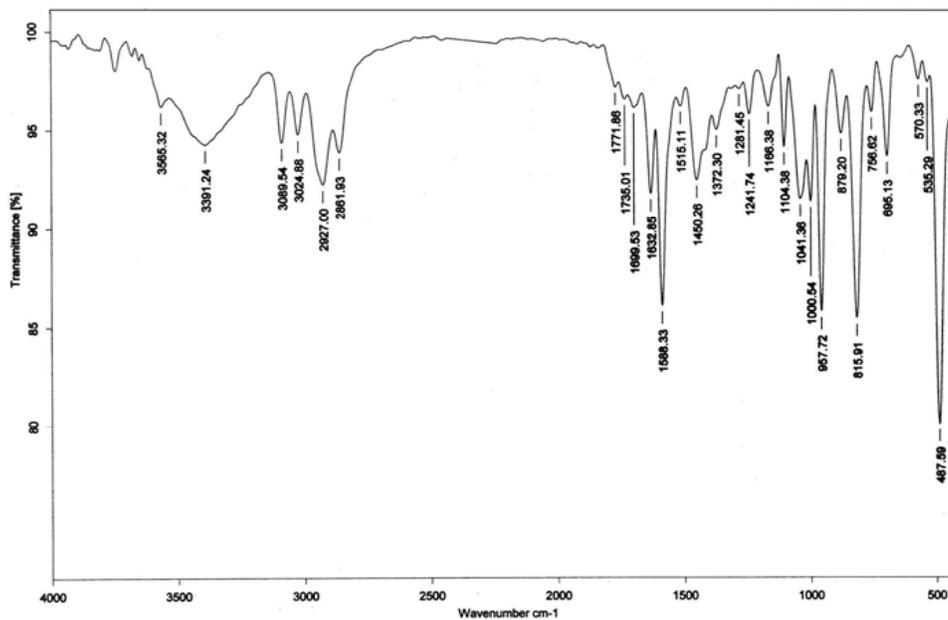
Inicialmente este compuesto fue caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$ , figura 13. En el espectro se puede observar en 66.9 ppm la señal para el carbono unido al grupo -OH, en 68.0 y 68.49 ppm se observan las señales para los carbonos del ciclopentadienilo sustituido del grupo ferrocénico, en 69.25 ppm se observa una señal asignada a los carbonos del ciclopentadienilo no sustituido del grupo ferrocénico, en 83.16 ppm se observa una señal correspondiente a el  $\text{C}_{\text{ipso}}$  del ferroceno, en 122.41, 124.22, 131.83, 133.00 ppm las señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos, en 125.72, 127.51, 128.54, 129.27 ppm las señales de los carbonos vinílicos = $\text{CH}_2$  y =CH,

en 137.81, 138.01, 138.58 ppm se observan las señales para los  $C_{\text{ipso}}$  de los anillos aromáticos.



**Figura 13.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de alcohol 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]fenil}etenil)benzilico (**9**)

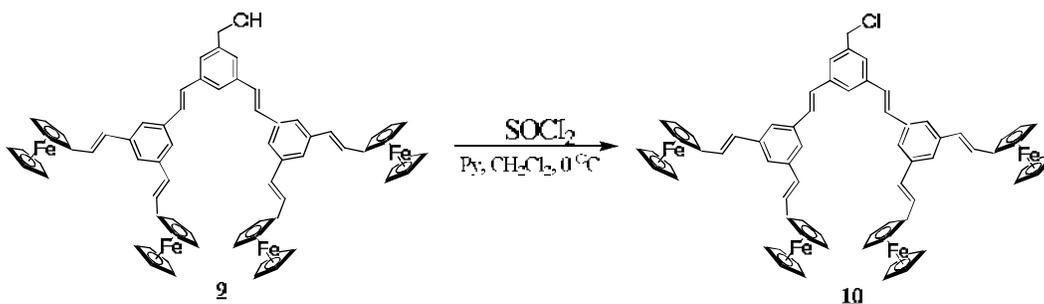
En el espectro de infrarrojo, figura 14, se puede observar a 3391 una banda ancha, característica a las vibraciones de grupos  $-\text{OH}$  en la molécula.



**Figura 14.** Espectro de IR de alcohol 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]fenil}etenil)benzilico (**9**)

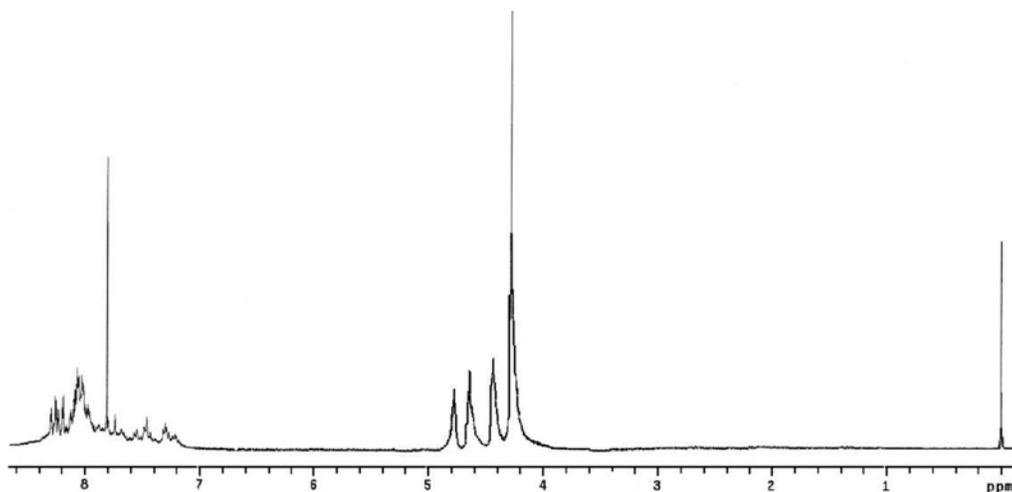
6.2.4. Síntesis de 1-(clorometil)-3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)benceno (**10**)

Una vez caracterizado el alcohol **9**, se hizo reaccionar con  $\text{SOCl}_2$  para obtener el clorometil derivado compuesto **10**, dendron activado de segunda generación.



**Esquema 12.** Síntesis de 1-(clorometil)-3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)benceno (**10**)

Se caracterizó inicialmente por RMN  $^1\text{H}$ , figura 15, en donde se observa un singulete en 4.23 ppm que integra para veinte protones del ciclopentadienilo no sustituido del grupo ferrocénico, en 4.43 y 4.62 ppm se observan dos singuletes que integran para ocho protones cada uno correspondientes al ciclopentadienilo sustituido del grupo ferrocénico, en 4.81 ppm se observa un singulete que integra para dos protones del grupo  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ , en 6.75 ppm se observa un doblete que integra para seis protones del grupo  $=\text{CH}$  con una constante de acoplamiento  $J=16.0$  Hz lo cual indica un acoplamiento *trans*, en 6.98 ppm se observa un doblete que integra para seis protones del grupo  $=\text{CH}$  con una constante de acoplamiento  $J=16.4$  Hz lo cual indica un acoplamiento *trans*, en 7.18 ppm se observa un singulete que integra para dos protones aromáticos, en 7.40 ppm se observa un singulete que integra para tres protones aromáticos y en 7.46 ppm se observa un singulete que integra para cuatro protones aromáticos.



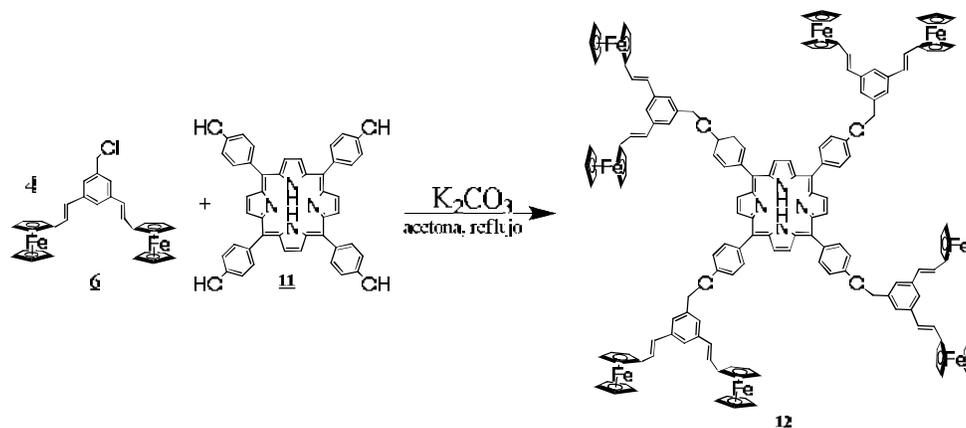
**Figura 15.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 1-(clorometil)-3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)benceno (**10**)

Con base en los espectros de resonancia magnética nuclear de protones RMN  $^1\text{H}$  en donde se observan únicamente dos dobletes con constantes de acoplamiento de  $J = 16$  Hz, confirma que se obtiene solo el isómero *trans*, aunque también es posible la obtención de otros isómeros más, sin embargo todos los demás isómeros son poco probables por el impedimento estérico y repulsiones tipo  $\pi$ - $\pi$  de los dos grupos ferrocénlicos y fenílicos. Es decir la síntesis del compuesto **8** es una síntesis estereoselectiva y la configuración del isómero se conserva para los compuestos **9** y **10**.

### 6.3 Síntesis de dendrímeros de primera y segunda generación

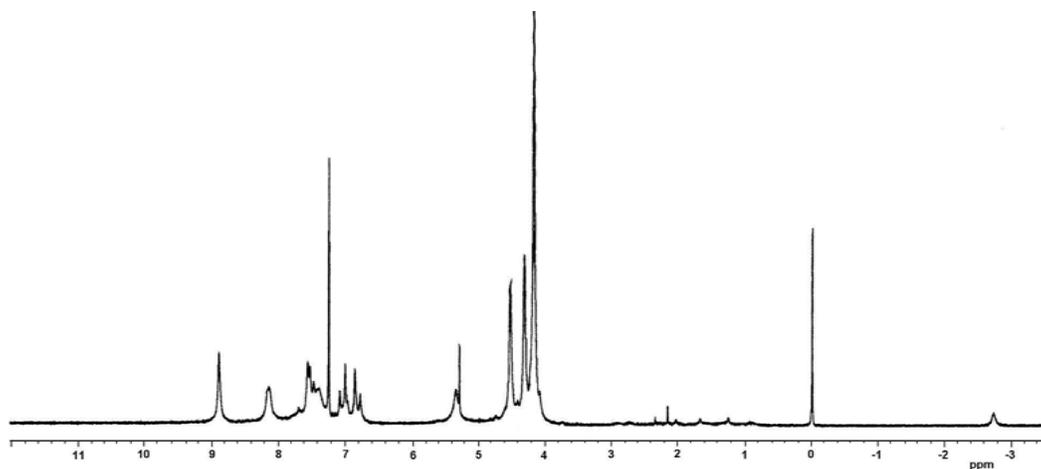
#### 6.3.1. Síntesis del dendrímero de primera generación (compuesto **12**)

La síntesis del dendrímero ramificado de primera generación, se realizó empleando un derivado de la porfirina, la (5, 10, 15, 20, tetrakis(4-hidroxifenil)-21H, 23H-porfirina) (**11**) y el dendron clorado de primera generación **6**, uniéndolos mediante una reacción de Williamson, con carbonato de potasio en acetona, la mezcla de reacción se colocó a reflujo durante 2 semanas. Al final de la reacción la mezcla reaccionante se filtro y el disolvente se evaporó a sequedad.



Esquema 13. Síntesis de dendrímero de primera generación (compuesto 12)

El dendrímero de primera generación **12** fue caracterizado inicialmente por RMN  $^1H$ , figura 16, en donde se puede observar en -2.72 ppm un singlete que integra para dos protones N-H de la porfirina, la señal aparece a campo muy alto, esto es debido al efecto de protección, en 4.18 ppm se observa un singlete que integra para cuarenta protones del ciclopentadienilo no sustituido del grupo ferrocénflico, en 4.32 y 4.53 ppm se observa un singlete que integra para dieciséis protones cada uno correspondiente al ciclopentadienilo sustituido del grupo ferrocénflico, en 5.34 ppm observamos un singlete que integra para ocho protones correspondientes al grupo  $CH_2-O$ , en 6.82 ppm se observa un doblete que integra para ocho protones del grupo vinílico  $=CH$ , con una constante de acoplamiento  $J=16.2$  Hz, en 7.04 ppm se observa un doblete que integra para ocho protones correspondientes al grupo vinillo  $=CH$ , con una constante de acoplamiento  $J=15.6$  Hz, estas dos constantes de acoplamiento corresponden a las de una conformación *trans*, lo cual nos permite concluir que la configuración se mantiene durante la síntesis del dendrímero de primera generación **12**. En 7.41 ppm se observa un singlete que integra para ocho protones correspondientes al anillo aromático, en 7.47 ppm se observa un singlete que integra para cuatro protones aromáticos, en 7.54 ppm se observa un doblete que integra para ocho protones correspondientes al anillo aromático con una constante de acoplamiento de  $J=6.8$  Hz lo cual indica un acoplamiento *orto*, en 8.17 ppm se observa un doblete que integra para ocho protones correspondientes al anillo aromático con una constante de acoplamiento de  $J=8.4$  Hz lo cual indica un acoplamiento *orto* y en 8.89 ppm se observa un singlete que integra para ocho protones de los anillos de pirrol de la porfirina.



**Figura 16.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de dendrímtero de primera generación (compuesto **12**)

Este compuesto también fue caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$ , figura 17, en donde se puede observar en 66.97 y 69.16 ppm las señales para los carbonos del ciclopentadienilo sustituido del grupo ferrocénflico, en 69.28 ppm la señal para los carbonos del ciclopentadienilo no sustituido del grupo ferrocénflico, en 71.09 ppm se puede ver la señal para el carbono unido a oxígeno (Ar-C-O), en 83.17 ppm esta la señal del  $\text{C}_{\text{ipso}}$  al ferroceno, en 113.12 y 138.75 ppm se pueden observar las señales para los carbonos aromáticos de la porfirina, en 119.73 y 123.55 ppm se observan las señales asignadas a los carbonos aromáticos del anillo unido a ferroceno, en 123.20 y 125.72 ppm se observa las señales de los carbonos del pirrol, en 127.71 y 134.99 ppm se observa las señales de los carbonos vinílicos (=CH), en 131.02 ppm se observa la señal del carbón  $\text{C}_{\text{ipso}}$  del benceno unido a la porfirina, en 135.69 y 137.72 ppm se observan los dos carbonos  $\text{C}_{\text{ipso}}$  del anillo aromático unido a ferroceno, en 158.69 ppm se localiza la señal del carbono  $\text{C}_{\text{ipso}}$  del anillo aromático unido a oxígeno.

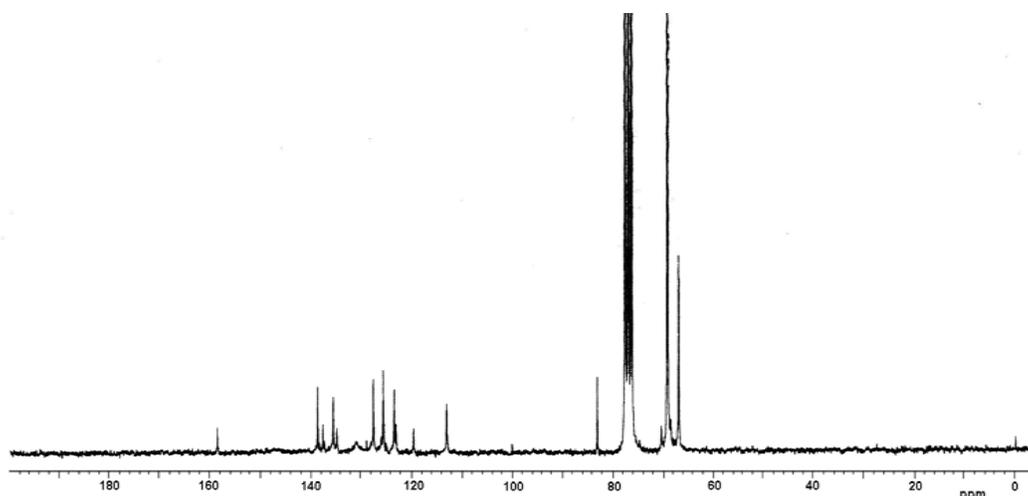
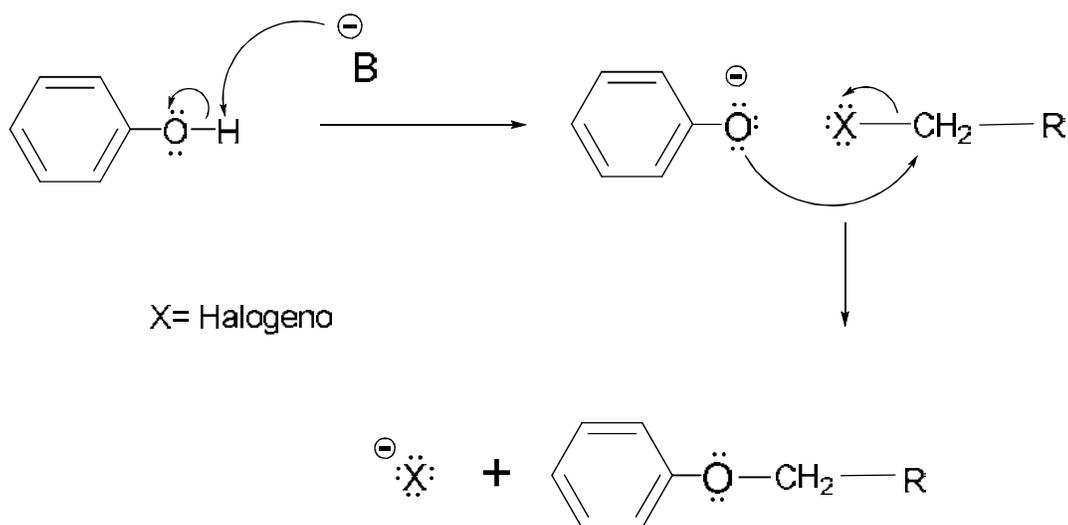


Figura 17. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de dendrímoro de primera generación (compuesto 12)

### 6.3.2. Mecanismo de reacción de Williamson para la formación de éteres

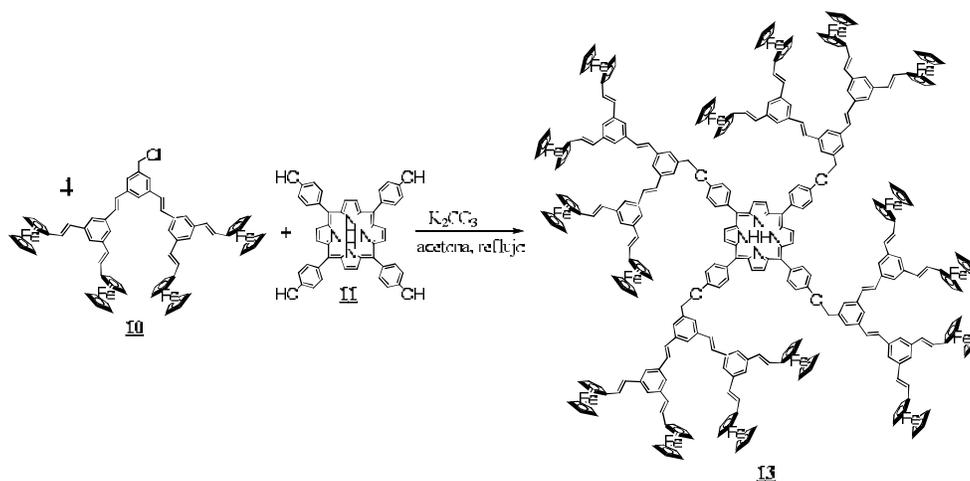
La formación de éteres mediante una reacción de Williamson se da por un mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$ , en la cual la base reacciona con el fenol extrayendo el protón, el siguiente paso es el ataque del nucleófilo hacia el carbono que sostiene al halógeno, este último saliendo con el par de electrones que tenía en el enlace que estaba formando.<sup>55</sup>



Esquema 14. Mecanismo de la reacción de Williamson para formar éteres

6.3.3. Síntesis del dendrímero de segunda generación (compuesto 13)

La síntesis del dendrímero ramificado de segunda generación, se realizó empleando el derivado de la porfirina, (5, 10, 15, 20, tetrakis(4-hidroxifenil)-21H, 23H-porfirina) (**11**) y el dendron clorado de segunda generación compuesto **10**, uniéndolos mediante una reacción de Williamson, con carbonato de potasio en acetona, la mezcla de reacción se colocó a reflujo durante 2 semanas. Al final de la reacción la mezcla reaccionante se filtró y el disolvente se evaporó a sequedad

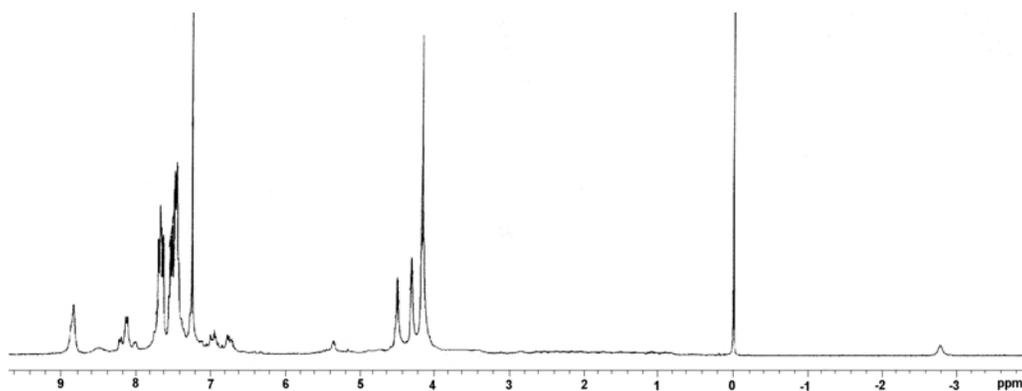


Esquema 15. Síntesis dendrímero de segunda generación (compuesto 13)

El dendrímero de segunda generación **13**, fue caracterizado inicialmente por RMN  $^1H$ , figura 18, en donde se puede observar en -2.76 ppm un singlete que integra para dos protones N-H de la porfirina, la señal aparece a campo muy alto, esto es debido al efecto de protección que ofrece la molécula, en 4.16 ppm se observa un singlete que integra para ochenta protones del ciclopentadienilo no sustituido del grupo ferrocénico, en 4.31 y 4.50 ppm se observa un singlete que integra para treinta y dos protones cada uno correspondiente al ciclopentadienilo sustituido del grupo ferrocénico, en 5.35 ppm observamos un singlete que integra para ocho protones correspondientes al grupo  $CH_2-O$ , en 6.74 ppm se observa un doblete que integra para ocho protones del grupo vinílico  $=CH$ , con una constante de acoplamiento  $J=15.6$  Hz, en 6.76 ppm se observa un doblete que integra para dieciséis protones correspondientes al grupo vinílico  $=CH$ , con una constante de acoplamiento  $J=15.6$  Hz, en 6.96 ppm se observa un doblete que integra para ocho protones del grupo vinílico  $=CH$ , con una constante de acoplamiento  $J=15.9$  Hz, en 6.98 ppm se observa un doblete que integra

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

para dieciséis protones correspondientes al grupo vinílico =CH, con una constante de acoplamiento  $J=15.6$  Hz, estas constantes de acoplamiento corresponden a las de una configuración *trans*, lo cual nos dice que la configuración se mantuvo durante toda la síntesis del dendrímero de segunda generación, en 7.41 ppm se observa un singulete que integra para ocho protones correspondientes al anillo aromático, en 7.47 ppm se observa un doblete que integra para dieciséis protones aromáticos, con una constante de acoplamiento  $J=7.2$  Hz, en 7.54 ppm se observa un doblete que integra para ocho protones correspondientes al anillo aromático, con una constante de acoplamiento de  $J=6.8$  Hz lo cual indica un acoplamiento *orto*, en 7.68 ppm se observa un cuadruplete que integra para doce protones del anillo aromático, en 8.13 ppm se observa un doblete que integra para ocho protones aromáticos, con una constante de acoplamiento  $J=7.2$  Hz lo cual indica un acoplamiento *orto* y en 8.85 ppm se observa un singulete que integra para ocho protones de los anillos de pirrol de la porfirina.

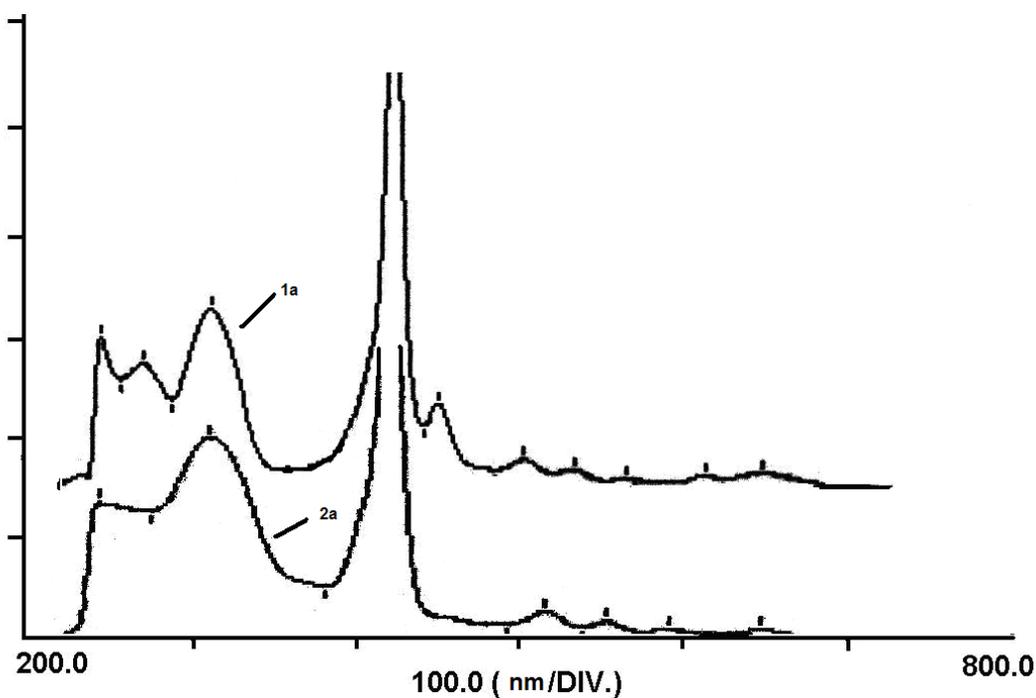


**Figura 18.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de dendrímero de segunda generación (compuesto **13**)

Los espectros de absorción de ultravioleta entre los dendrímeros de primera y segunda generación se muestran en la figura 19. Como se puede observar en la tabla 1 existe un desplazamiento batocrómico (hacia el rojo) de cerca de 50 nm en la banda de absorción para el dendrímero de primera generación.

**Tabla 1.** Bandas de absorción de UV-vis de los dendrímeros de primera y segunda generación.

Longitud de onda UV	
Dendrímero Primera Generación	Dendrímero Segunda Generación
693, 651, 593 555, 519, 455 421, 312, 262, 231	649, 594, 556, 518 423, 313, 245



**Figura 19.** Espectros de absorción de UV-vis de los dendrímeros de primera y segunda generación 12 y 13

## 7. CONCLUSIONES

- Se realizó por primera vez la síntesis de dendrímeros con un centro porfirínico y sistemas  $\pi$ -conjugados de oligofenilvinileno con un grupo ferrocénico terminal
- Se sintetizaron dendrones de primera y segunda generación, con un grupo ferrocénico terminal y sistemas  $\pi$ -conjugados de estireno como brazos dendríticos
- Se confirmó por difracción de rayos-X la estructura del dendron activado de primera generación **6**
- La síntesis de los brazos dendríticos fue estereoselectiva ya que se obtuvo únicamente el isómero *trans*
- Se confirmó la obtención de los dendrones y dendrímeros de primera y segunda generación por las técnicas tradicionales de caracterización en Química Orgánica (RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , IR, UV, espectrometría de masas)

---

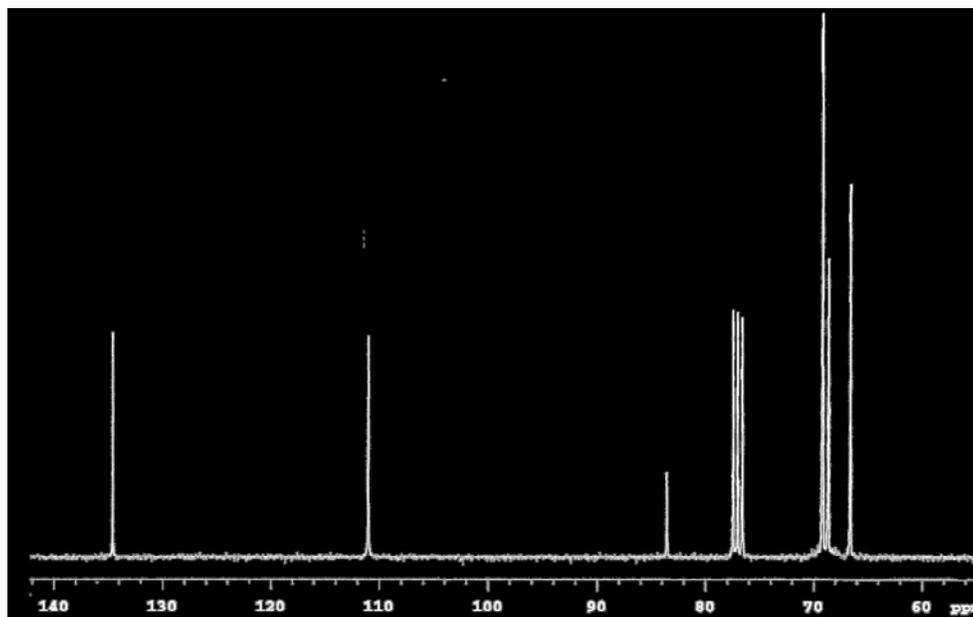
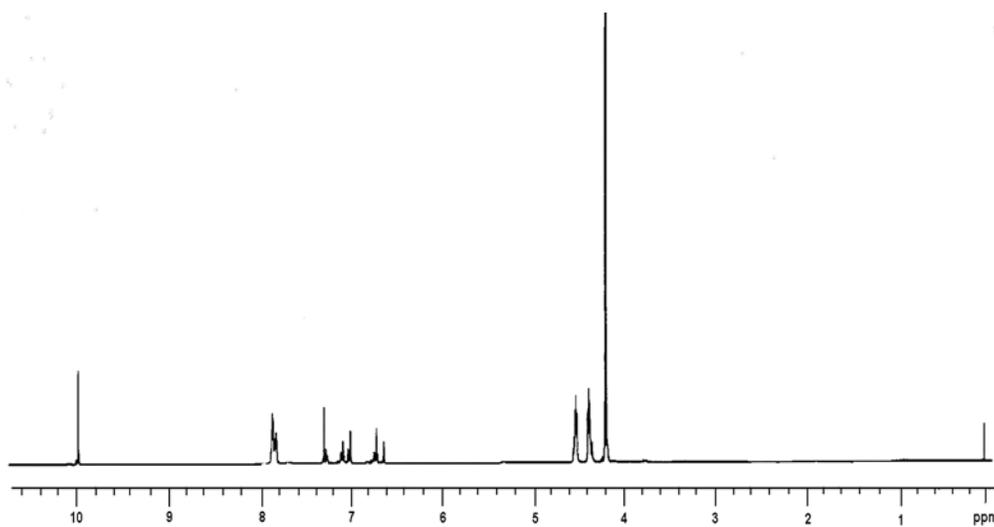
---

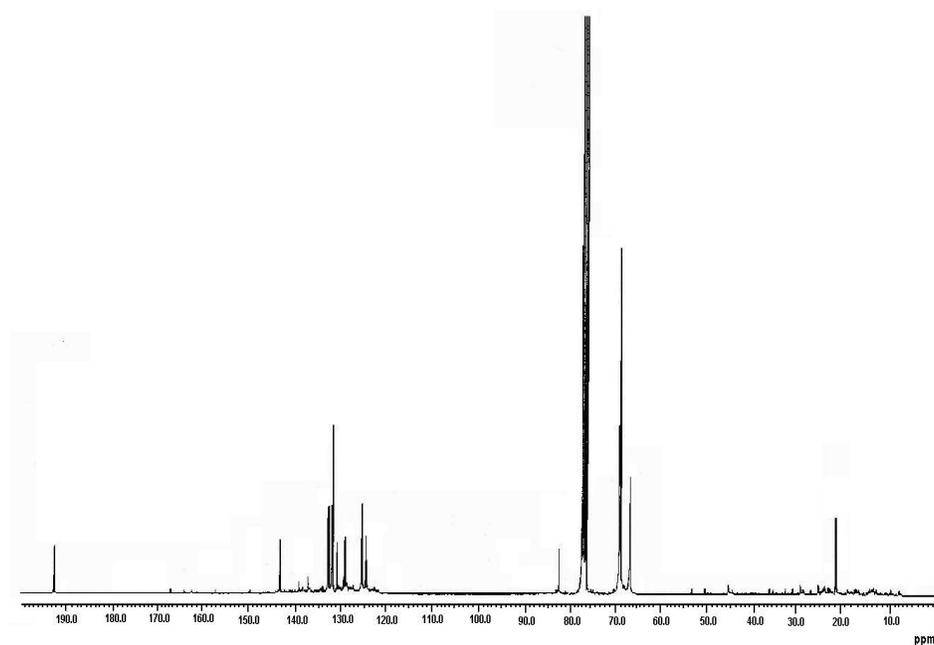
## 8. BIBLIOGRAFIA

1. Wilkinson, G.; *J. Organometal. Chem.*, **1975**, 100, 273.
2. Churchill, R., Wormald; *J. Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 756.
3. Kealy, T. J., Pauson, P. L.; *Nature*, 1951, 168, 1039.
4. Miller, S., Tebboth, J., Tremaine, J.; *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632.
5. Wilkinson, G., Roseblum, M., Whiting, M., Woodward, R.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125.
6. Fisher, E. O. Pfab, W., *Zeitschriftfur Naturforchs Section B-*; *J. Chem. Sci.*, **1952**, 7,377.
7. Salzer, A.; *Pure Appl. Chem.*, **1999**, 8, 1557-1580.
8. Westman, L., Rinehart, K. L.; *Acta Chem. Scan.*, **1962**, 16, 1199.
9. Egger, H., Scholgl, K.; *J. Organometal Chem.*, **1964**, 2, 398.
10. Cahn, R. S., Ingold, C., Prelog, V.; *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, **1966**, 5, 385.
11. Benkeser, R. A., Goggin, D., Scholl, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 4025-4026.
12. Ferraris, J., Cowan, D. O., Walatka, V., Perl, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948-950.
13. Aumuller, A., Erk, P., Klebe, G., Hunig, S.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 740-741.
14. Miller, J. S., Epstein, A. J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 385-416.
15. Tongni, A., Hayashi, T.; *Ferrocene Homogeneous Catalisys, Organic Synthesis and Materials Science*, VCH, New York, **1995**, 449-454.
16. Marks, T. J.; *Science*, **1985**, 227, 881.
17. Le-Poul, N., Green, S. J., Attfield, P.; *Chem. Commun.*, **2003**, 638, 639.
18. Nguyen, P., Gomez-Elipe, I.; *Chem. Rew.* **1999**, 99, 1515.
19. Abd-El-Aziz, A. S.; *Metal-Containing Polymers, in Enciclopedia of Polymer and Science and Technology*, 3<sup>rd</sup> ed., Kroschwits, J. I. ed., Wiley, New York, in Press.
20. Levine, B. F., Betea, C. C.; *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 1070.
21. Sulak, M., Gulce, A., Gulce, H.; *Biosensor and Bioelectronics*, **2006**, 21, 1719-1726.
22. Maxfield, M., Mu, W. L.; *This Journal*, **1985**, 132, 2351.
23. Updike, S. J., Hicks, G. P.; *Nature*, **1967**, 214, 986-988.
24. Turner, A. P.; *Biosensor and Bioelectronics*, **2005**, 20, 2387.
25. Rosenberg, B., Van Camp, L.; *Nature*, **1965**, 205, 698.
26. Kopf, P., Kopf, H.; *Chem. Rew.*, **1987**, 87, 1137-1150.
27. Urban, R.; *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 35, 1841-1843.
28. Hayasi, T., Yamamoto, K., Kumada, M.; *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 4405-4408.
29. Chiang, C., Park, Y. W., Heeger, A.J.; *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098.
30. Martin, R. E., Diederich, F.; *Angew. Chem. Int. ed.*, **1999**, 38, 1350.
31. Zheng, M., Bai, F., Zhu, D.; *Polym. Adv. Technol.*, **1998**, 10, 476-478.
32. Moon, Y. B., Rughooputh, S. D., Heeger, A. J.; *Synth. Met.*, **1989**, 29, E79.
33. Heck, *Palladium Reagents in Organique Syntheses*, Academic Press, New York, **1985**, 179-321.
34. Peng, Z., Charavi, A. R., Yu, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 119, 4622.
35. Burn, P. L., Holmes, A. B., Kraft, A.; *Nature*, **1992**, 356, 47-49.
36. Naskar, D., Das, S. K., Giribabu, L.; *Organometallics*, **2000**, 19, 1464-1469.

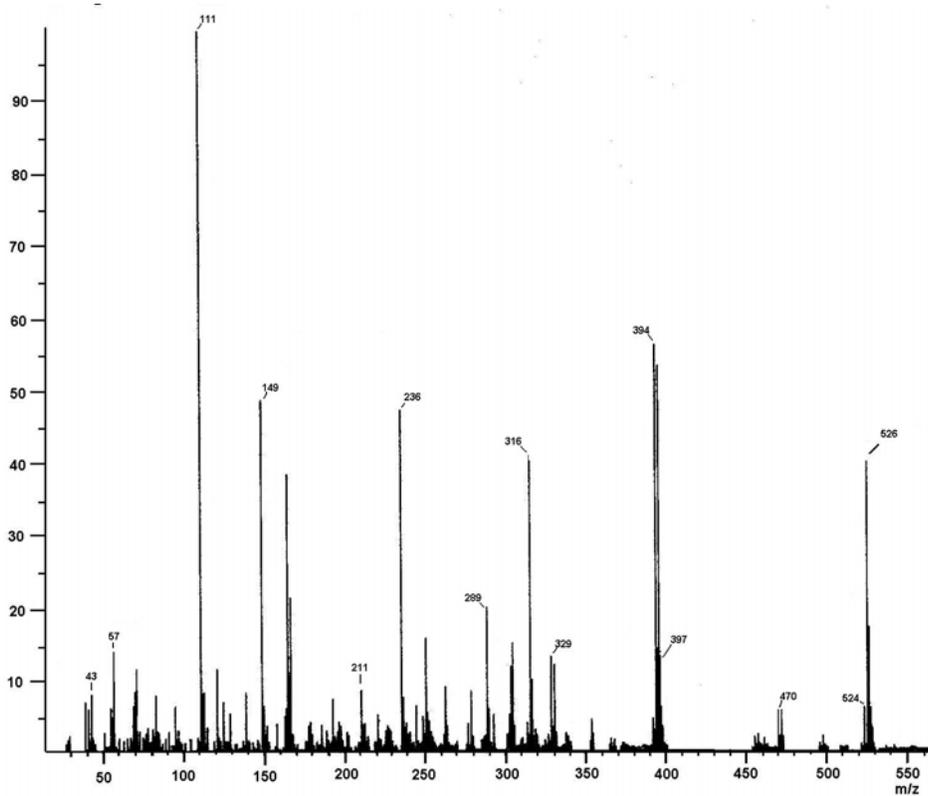
37. Steüpien´, M., Latos-Grazù yn´ski, L., Szterenber L.; *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2259-2270.
38. Encyclopedia of Biological Chemistry, Vol.3, Academic Press, **2004**, Espana.
39. Lindsey, J. S., Schreiman, I. C., Hsu, H. C.; *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827-836.
40. Wang H. M., Jiang J. Q., Xiao J. H.; *Chem. Biol. Interac.* **2008**, 172, 154–158
41. Bucher C., Devillers C. H., Moutet J. C.; *Coord. Chem. Rev.*, 2008, en prensa.
42. Kang S. T., Ahn H.; *J. Coll. Inter. Sci.* **2008**, 320, 548–554.
43. Mamardashvili, N. Z., Golubchikov, O. A.; *Russian Chem. Rev.*, **2000**, 69, 4, 307-323.
44. Klanjert, B., Bryszewska, M.; *Acta Biochim. Pol.*, **2001**, 48, 199-208.
45. Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J.R.; *J. Polym.*, **1985**, 17, 117-132.
46. Holister, P., Vas, C. R., Harper, T.; *Dendrimer, Technology White Papers nr. 6*. Cientifica LTD, **2003**.
47. Buhleier, E., Wehner, W., Vogtle, F.; *Synthesis*, **1978**, 155.
48. Grayson, S. M., Fretchet, J. M.; *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3819-3845.
49. Miller, T. M., Neemam, T. X., *Chem. Mat.*, **1990**, 2, 346.
50. Bossman, A.W., Jansen, H. M., Meijer, E. W.; *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1665.
51. McMurry, J.; *Química Orgánica*, 3<sup>ra</sup> ed, Grupo Editorial Iberoamericana, Mexico, 1994, 708-710.
52. Amatore, C., Jutand, A.; *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 314-321.
53. Ege, S. N.; *Organic Chemistry Structure and Reactivity*, 4<sup>th</sup> ed, Houghton Mifflin Company, USA, 1999, 499-500.
54. Vollhardt, K. P.; *Química Orgánica Estructura y Función*, Ediciones Omega, España, 2000, 300-301.
55. Carey, F. A.; *Química Orgánica*, 3<sup>ra</sup> ed, Mc Graw Hill, España, 1999, 575-576.

## 9. ANEXOS

Figura 6.1. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  vinilferroceno (2)Figura 6.2. Espectro RMN  $^1\text{H}$  de 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]benzalhído (4)



**Figura 6.3.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]benzalhído (4)



**Figura 6.4.** Espectro de masas de 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]benzalhído (4)

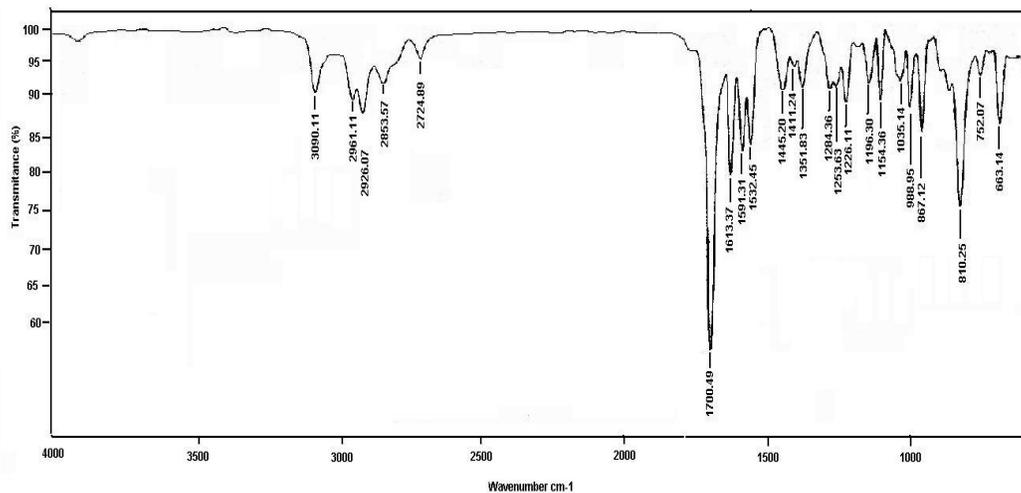


Figura 6.5. Espectro de IR de 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]benzalhído (4)

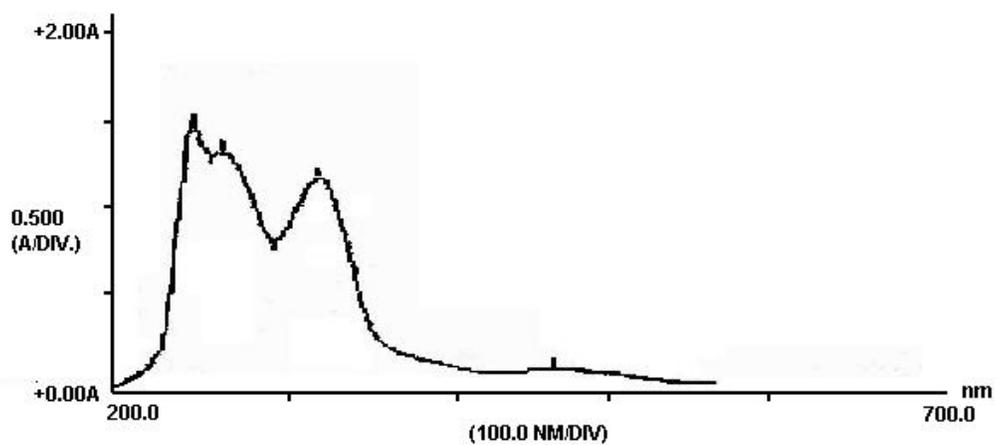
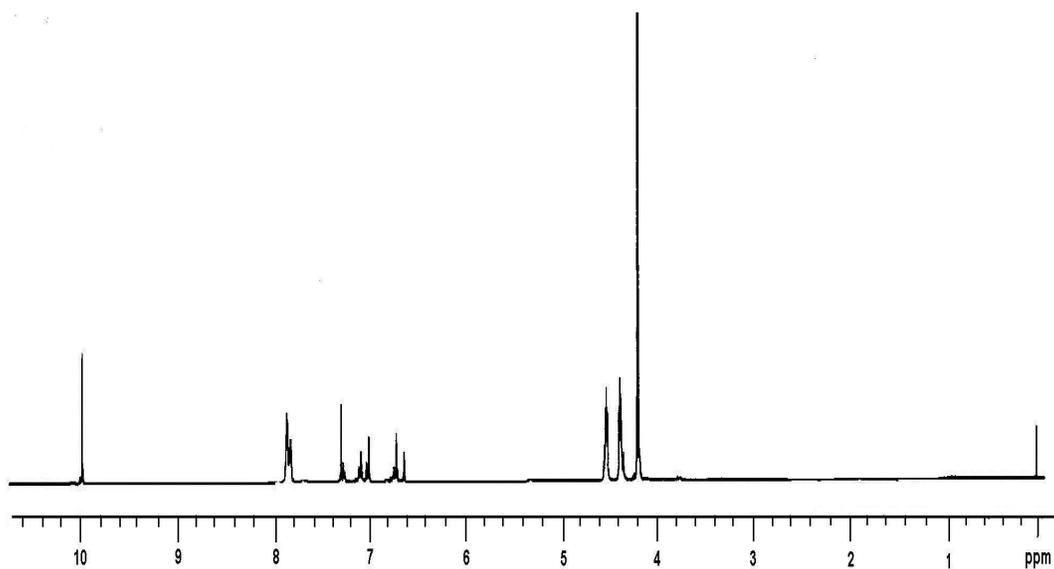
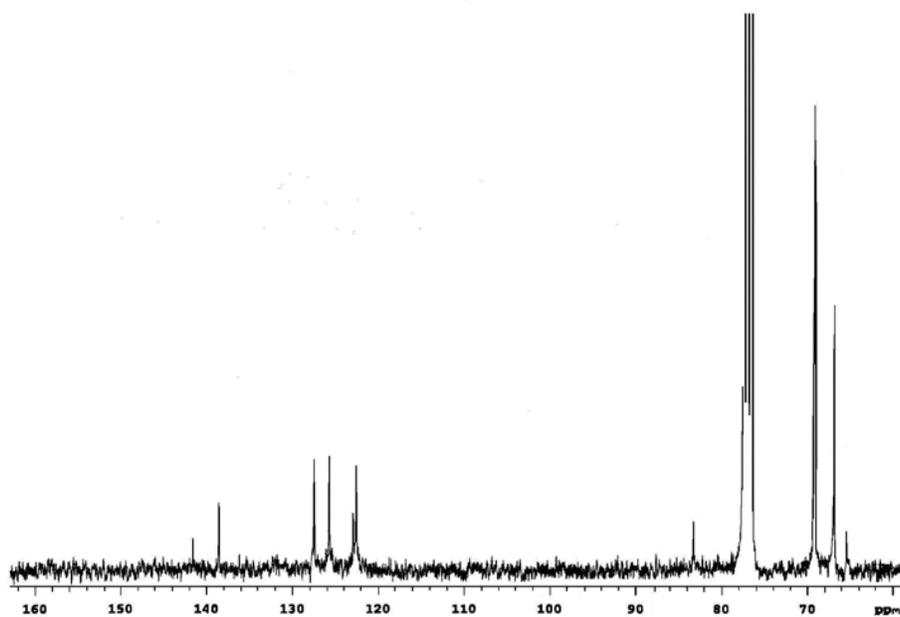


Figura 6.6. Espectro de UV de 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]benzalhído (4)



**Figura 6.7.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de alcohol 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]bencilico (**5**)



**Figura 6.8.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de alcohol 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]bencilico (**5**)

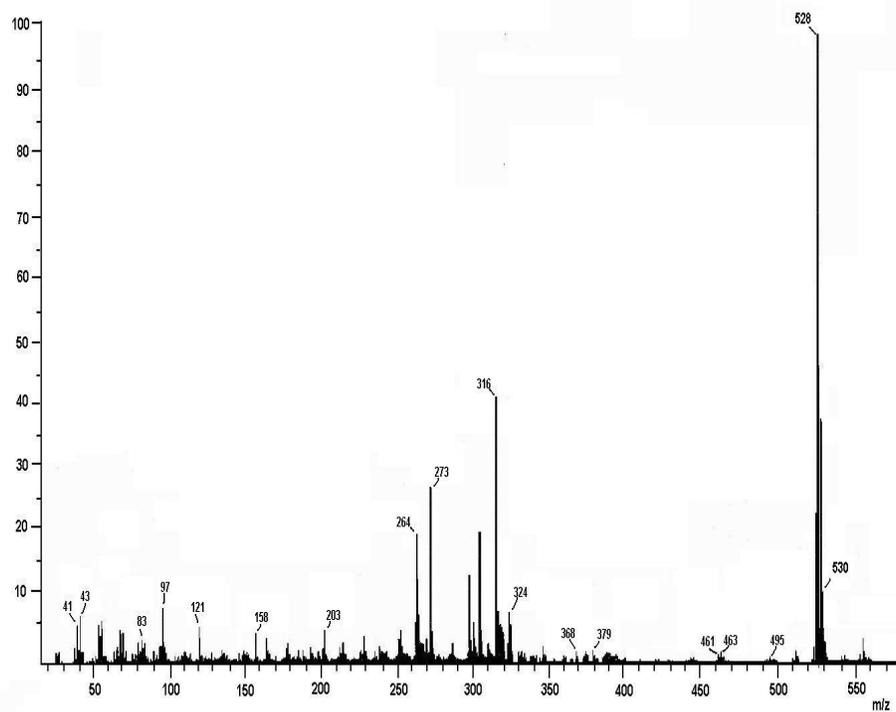


Figura 6.9. Espectro de alcohol 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]benzilico (5)

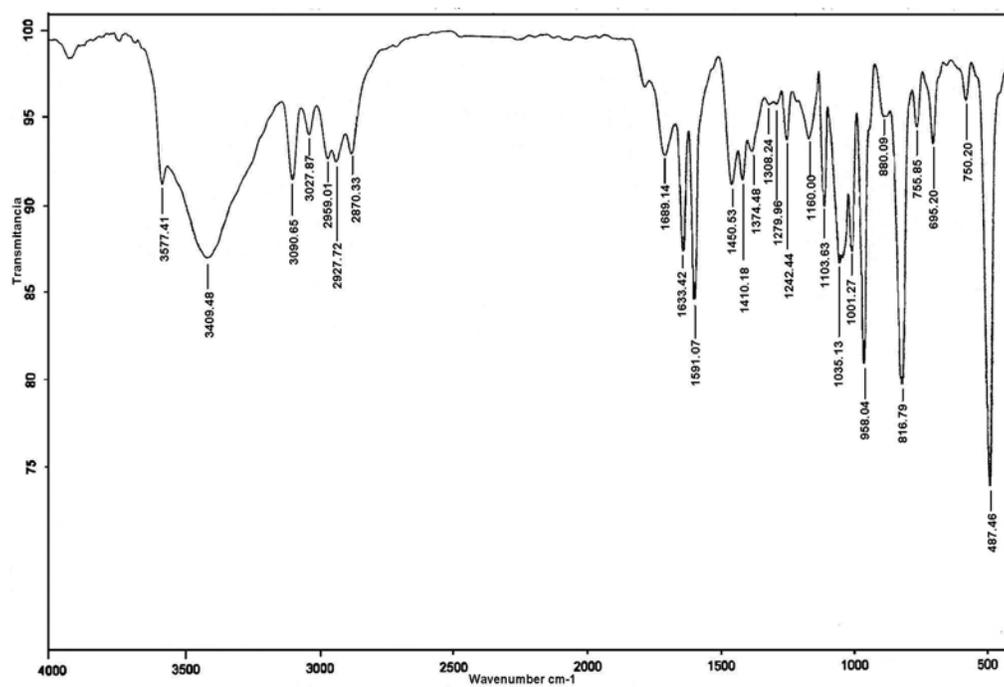
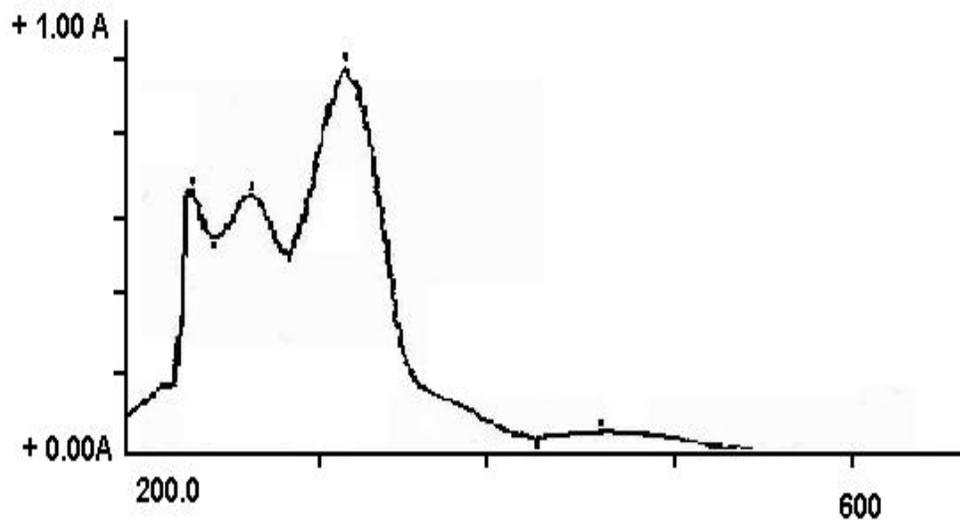
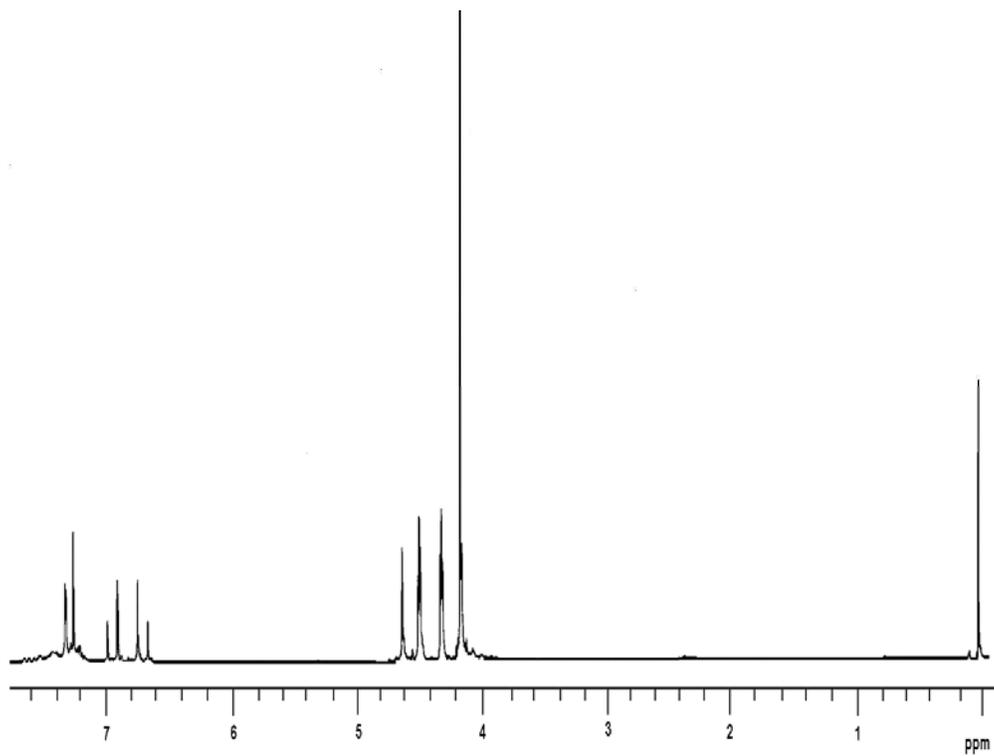


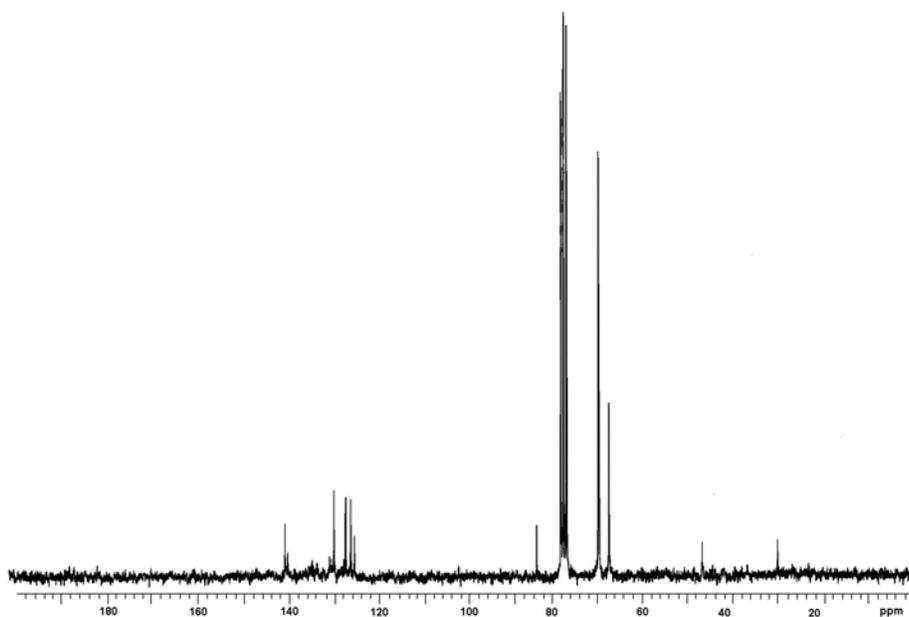
Figura 6.10. Espectro de IR de alcohol 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]benzilico (5)



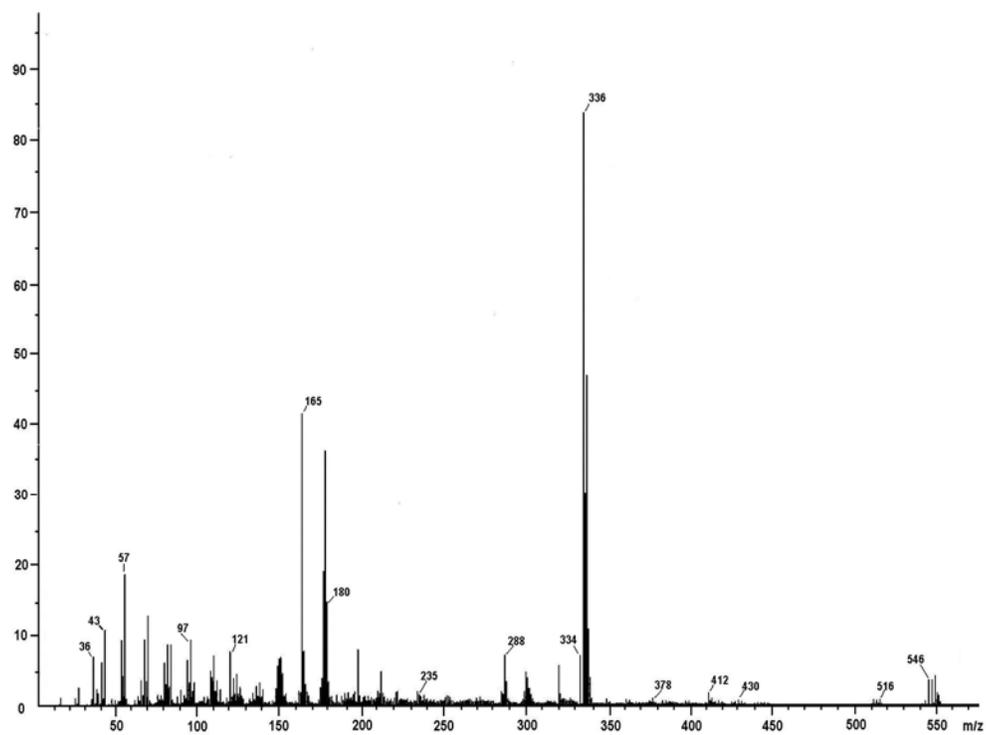
**Figura 6.11.** Espectro de UV del alcohol 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]bencilico (**5**)



**Figura 6.12.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H del 1-(clorometil)-3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]benceno (**6**)



**Figura 6.13.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del 1-(clorometil)-3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]benceno (**6**)



**Figura 6.14.** Espectro de masas del 1-(clorometil)-3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]benceno (**6**)

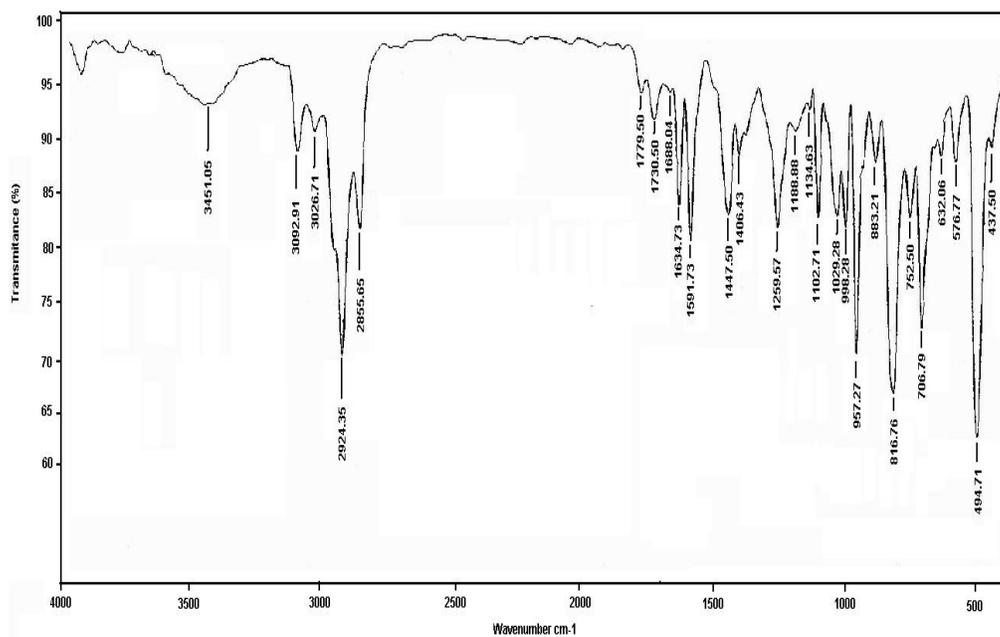


Figura 6.15. Espectro de IR del 1-(clorometil)-3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]benzeno (6)

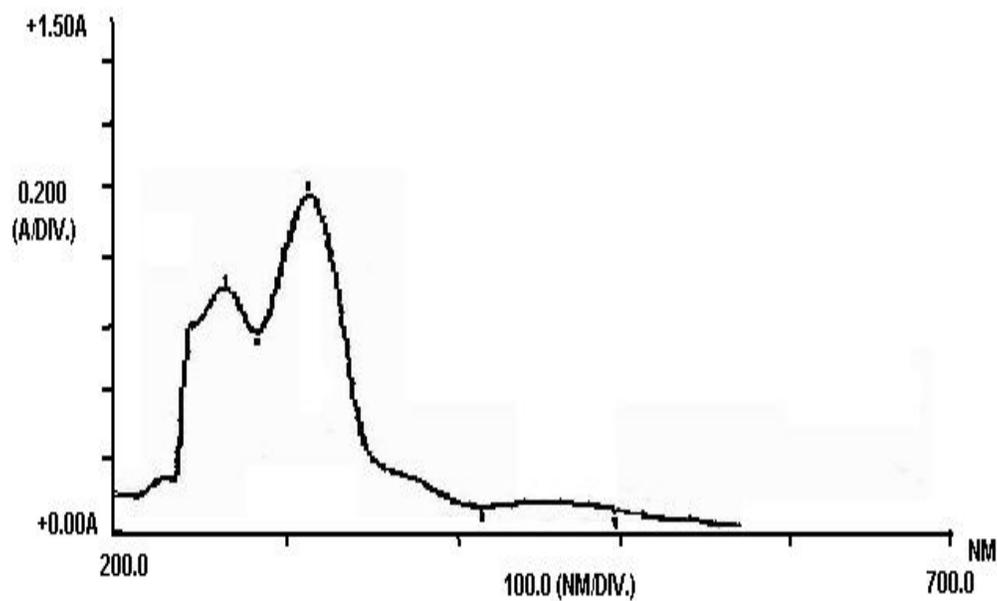
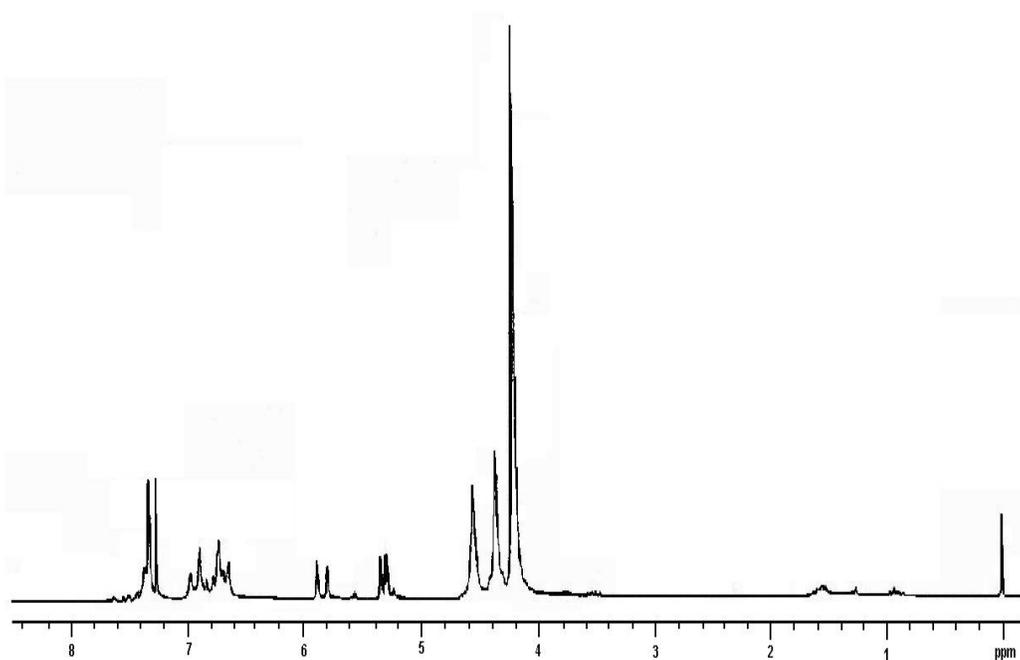
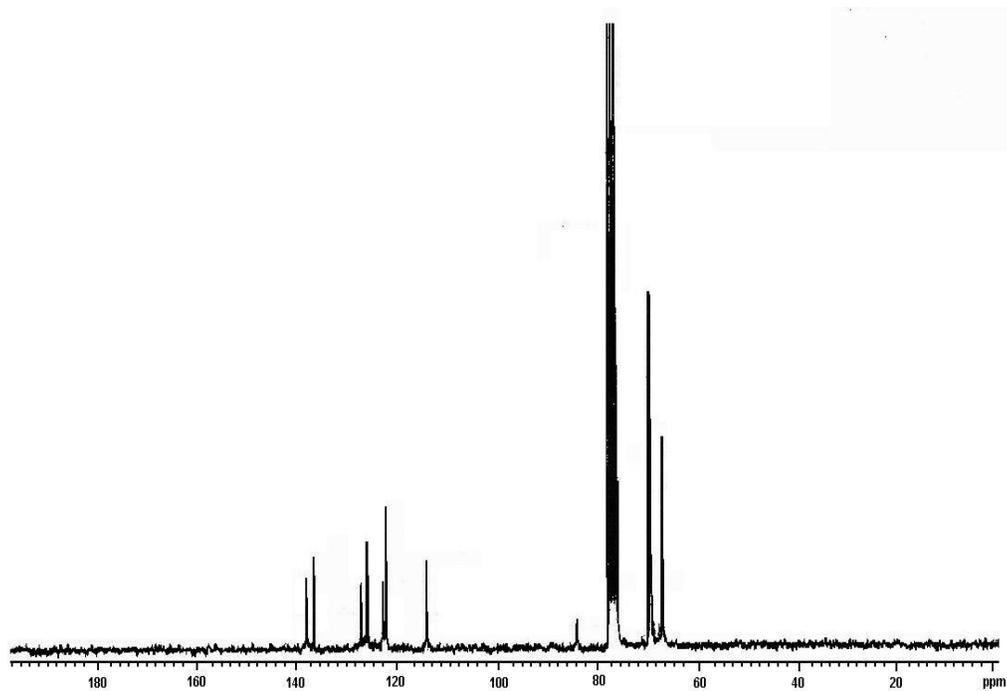


Figura 6.16. Espectro de UV de 1-clorometil-(3,5-di (vinilferrocenil)benzilo) 6



**Figura 6.17.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]vinilbenceno (7)



**Figura 6.18.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]vinilbenceno (7)

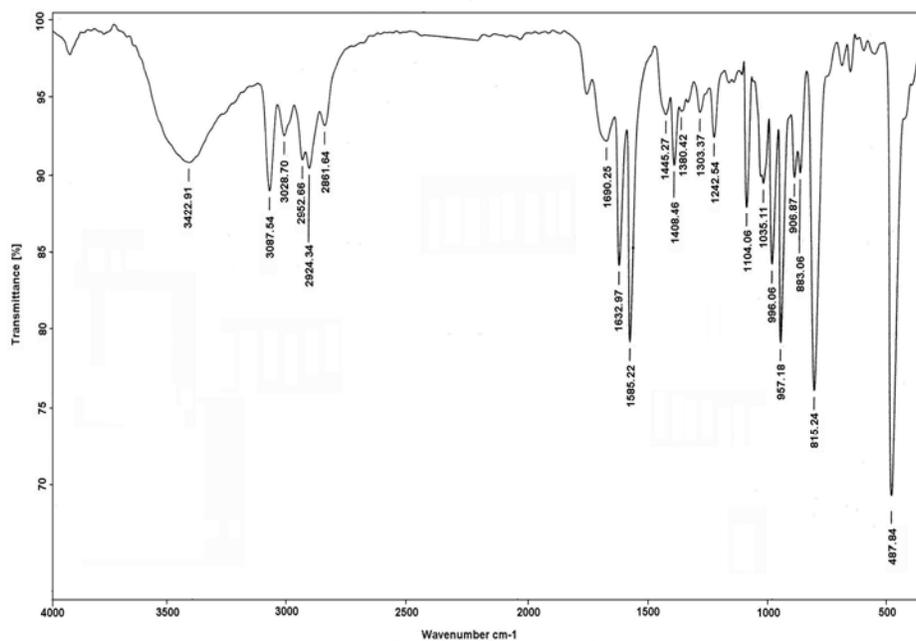


Figura 6.19. Espectro de IR de 3,5-di(vinilferrocenil)estireno 7

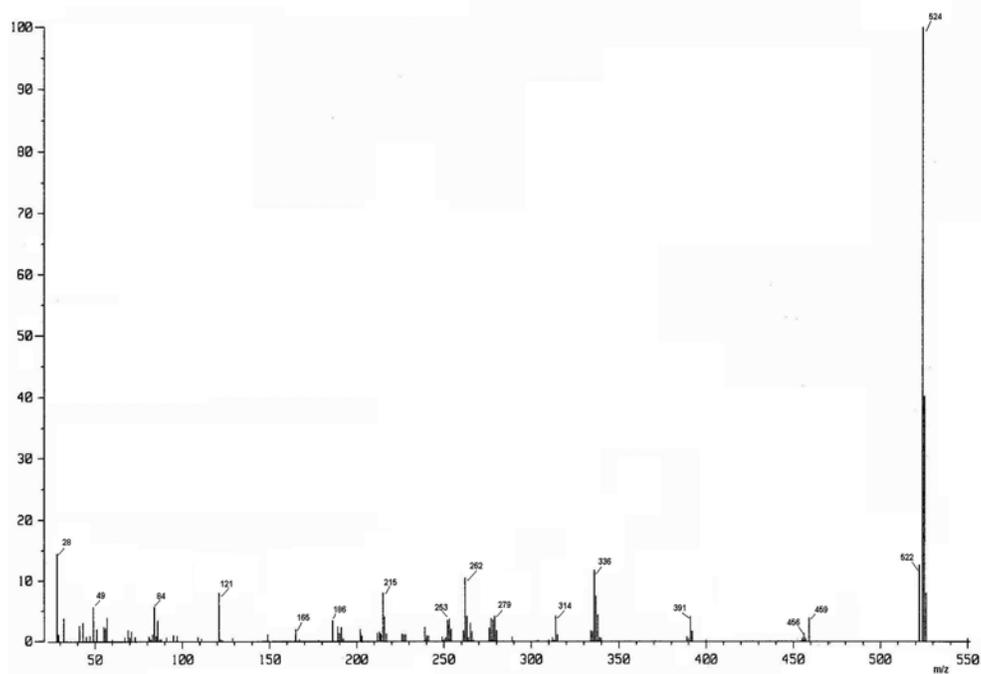


Figura 6.20. Espectro de masas del 3,5-bis[(*E*)-2-ferrocenil]vinilbenceno (7)

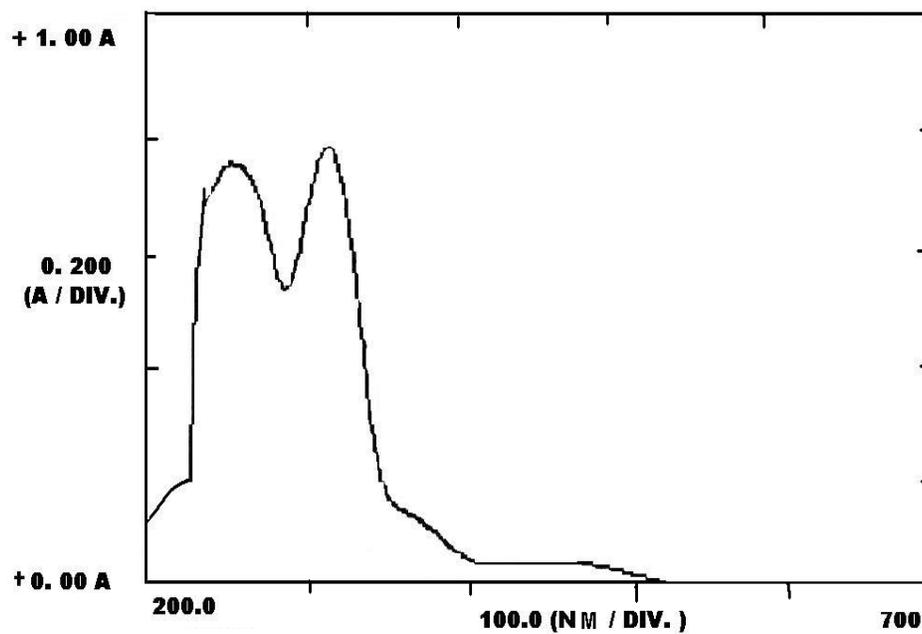


Figura 6.21. Espectro de UV de del 3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]vinilbenceno (7)

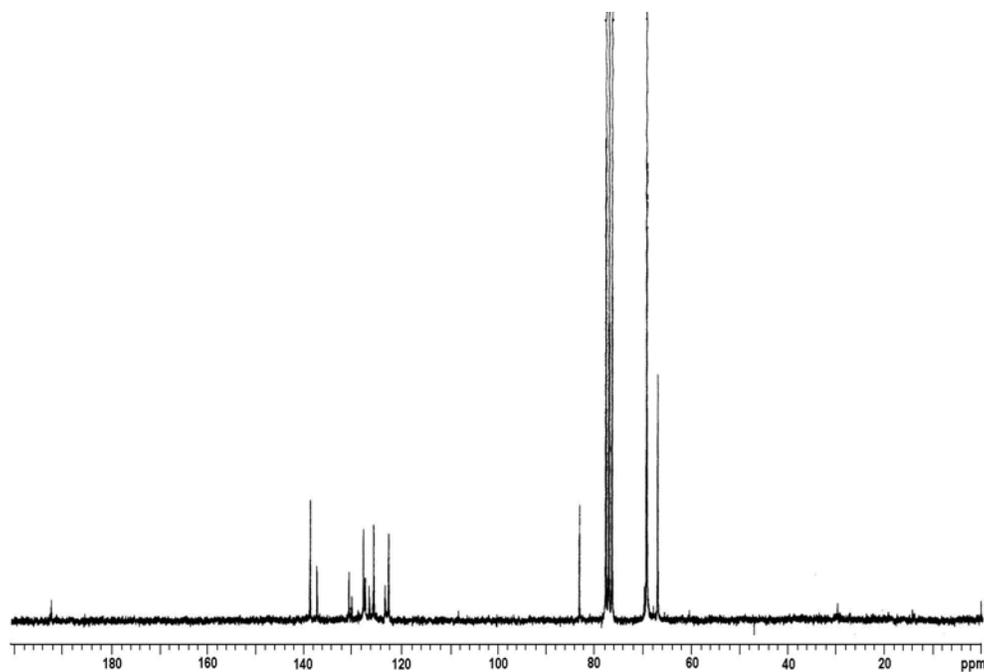
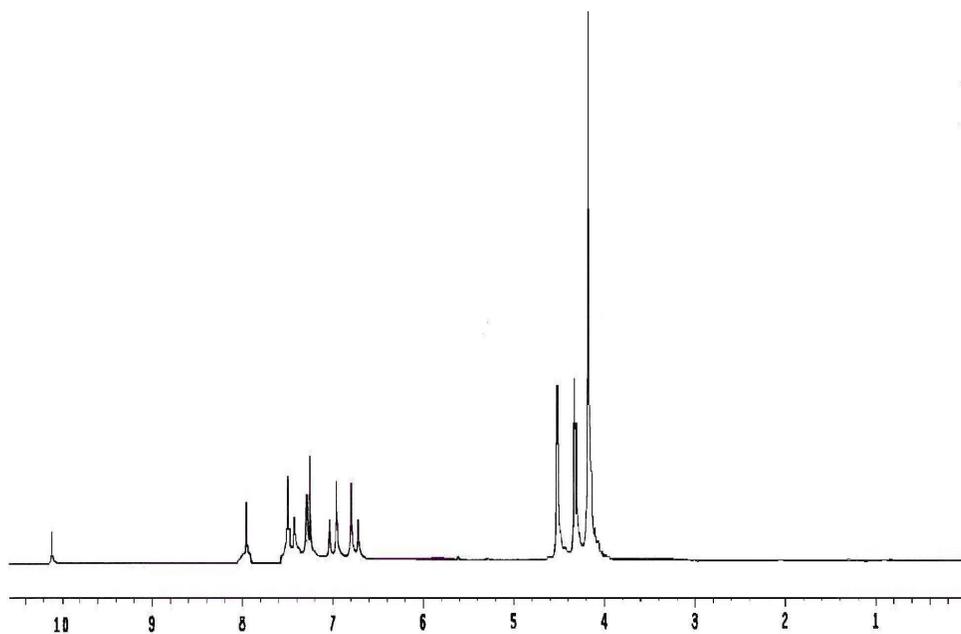
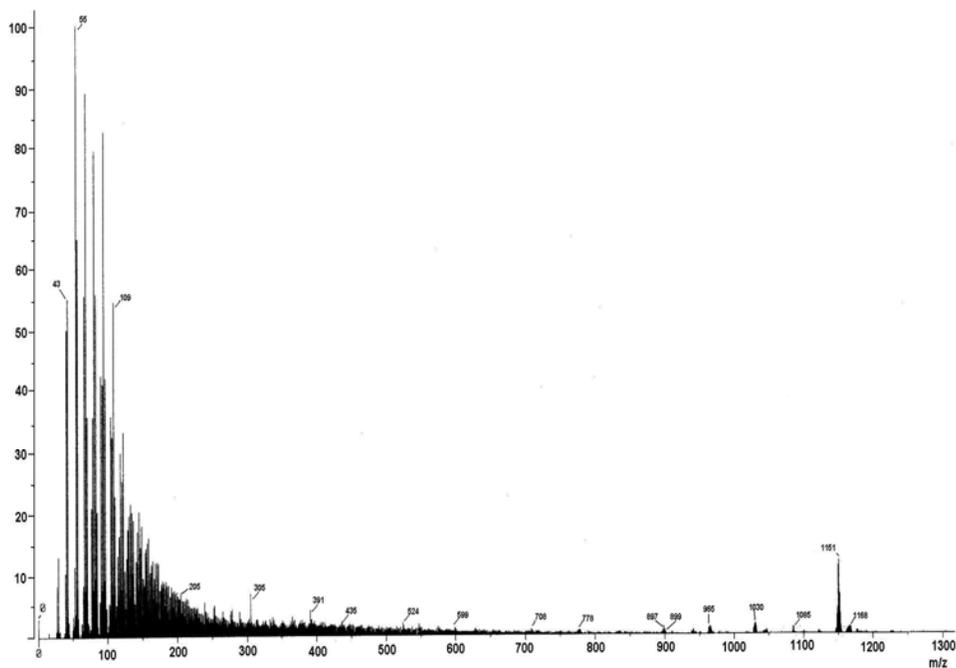


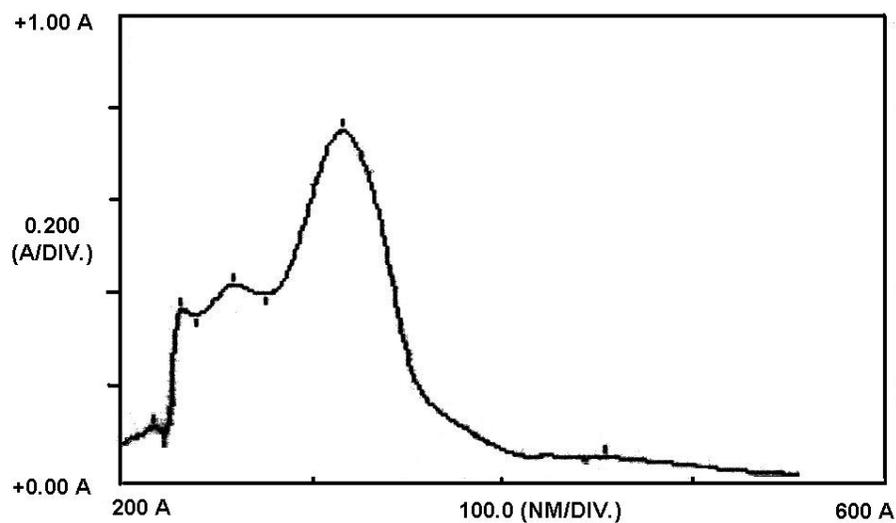
Figura 6.22. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)benzaldehído (8)



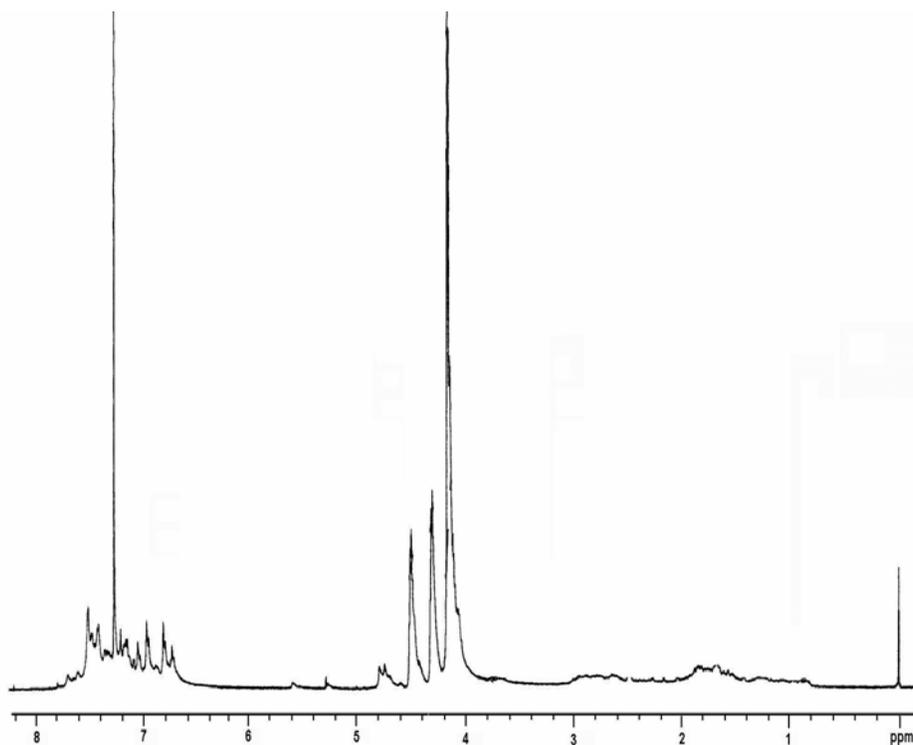
**Figura 6.23.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)benzaldehído (**8**)



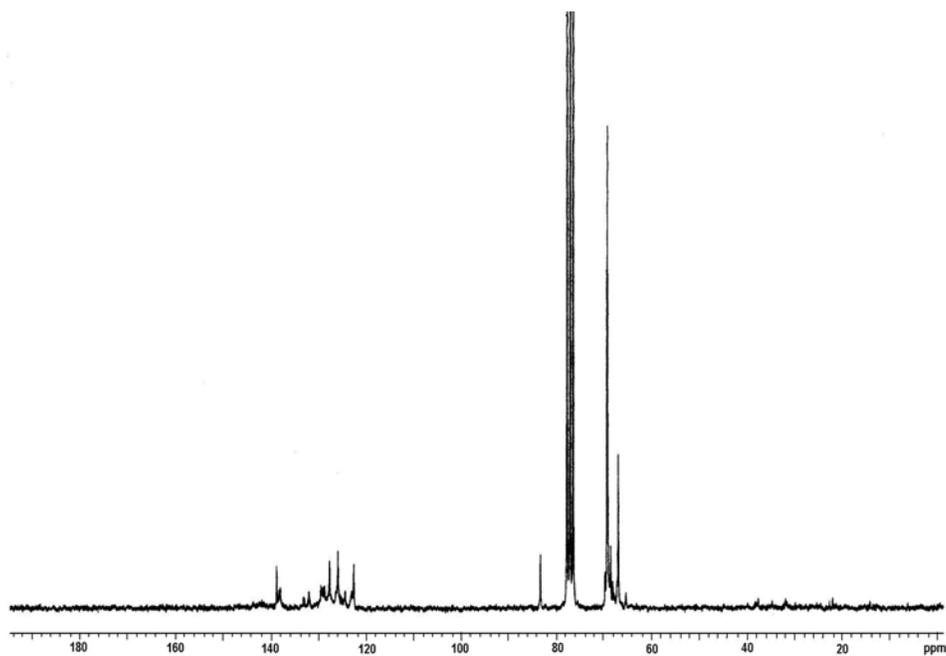
**Figura 6.24.** Espectro de masas 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)benzaldehído (**8**)



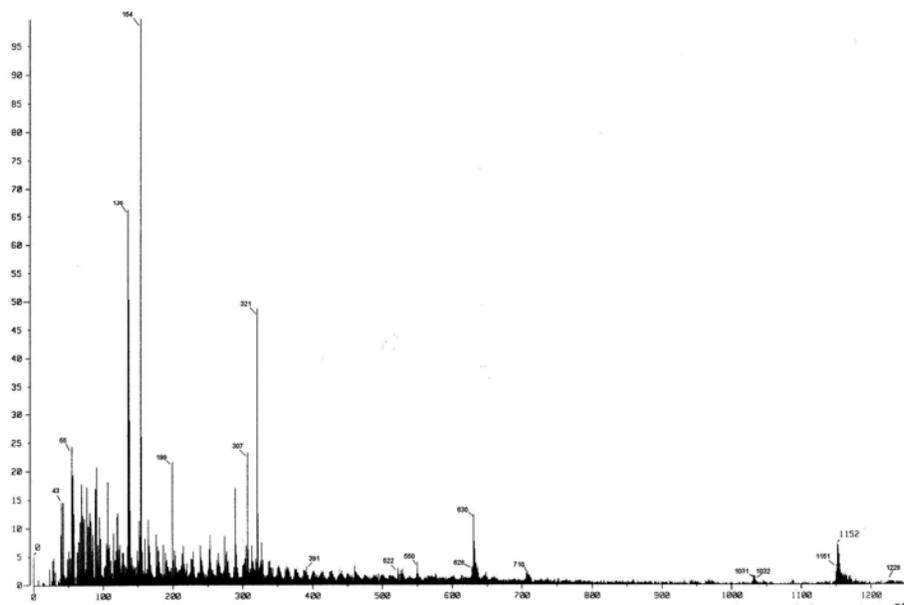
**Figura 6.25.** Espectro de 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)benzaldehído (**8**)



**Figura 6.26.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H de alcohol 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)benzilico (**9**)



**Figura 6.27.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de alcohol 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]fenil}etenil)bencilico (**9**)



**Figura 6.28.** Espectro de masas de alcohol 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]fenil}etenil)bencilico (**9**)

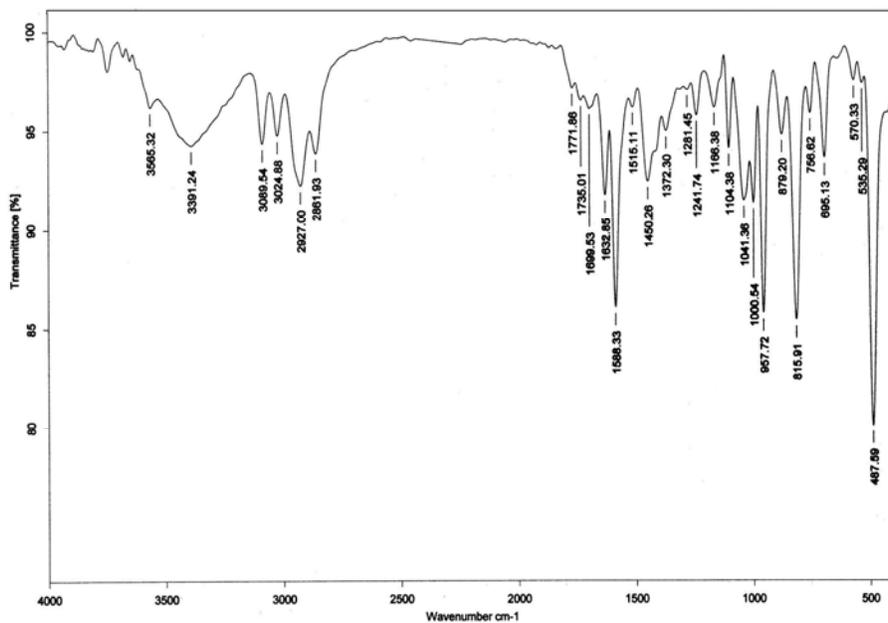


Figura 6.29. . Espectro de IR de alcohol 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]fenil}etenil)bencilico (**9**)

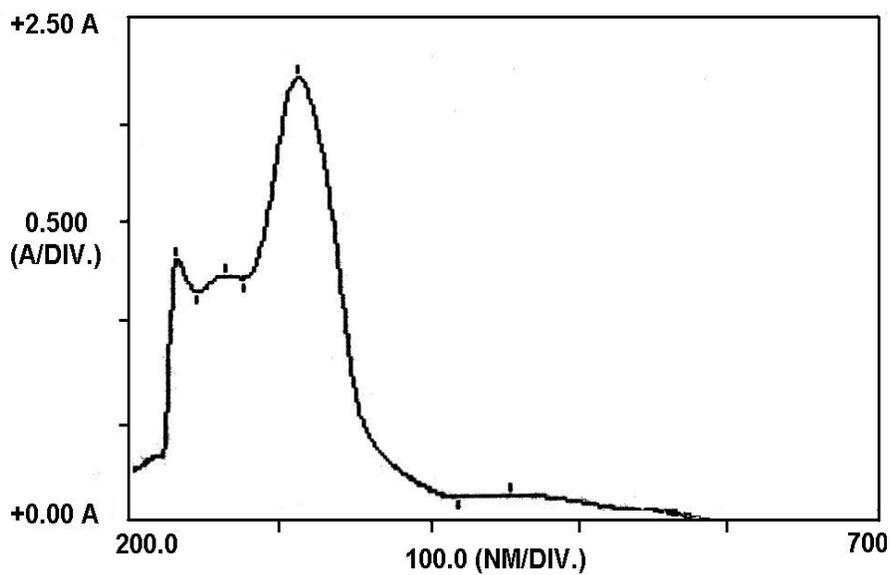
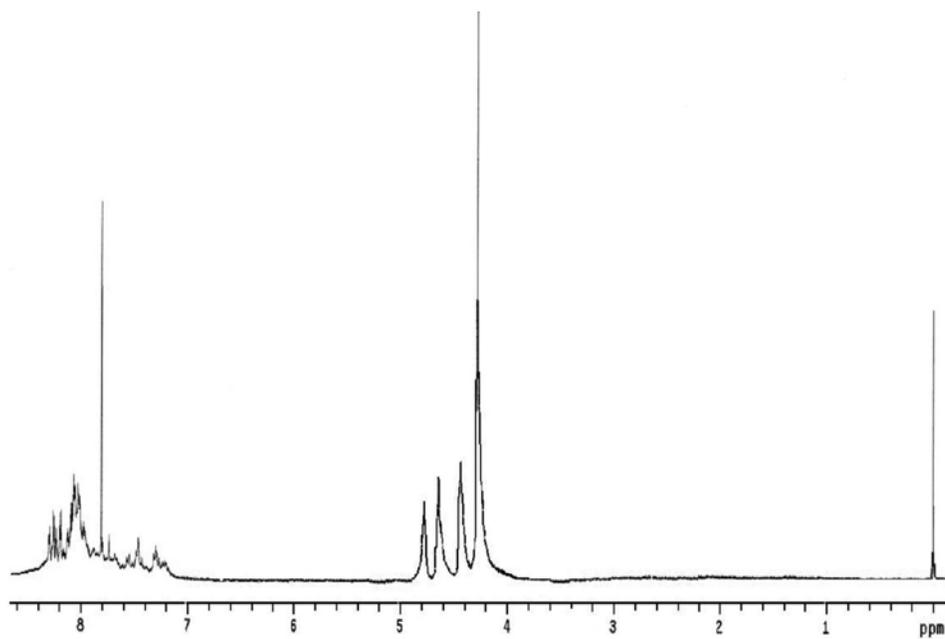
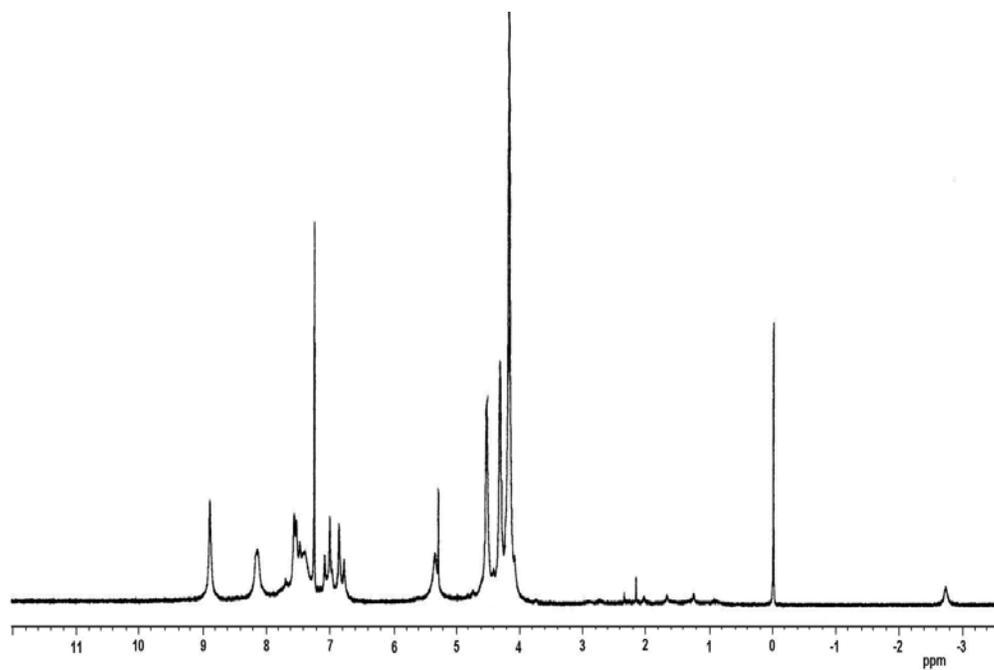


Figura 6.30. Espectro de UV alcohol 3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletenil]fenil}etenil)bencilico (**9**)



**Figura 6.31.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 1-(clorometil)-3,5-bis((*E*)-2-{3,5-bis[(*E*)-2-ferroceniletetil]fenil}etenil)benceno (**10**)



**Figura 6.32.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de dendrímoro de primera generación (compuesto **12**)

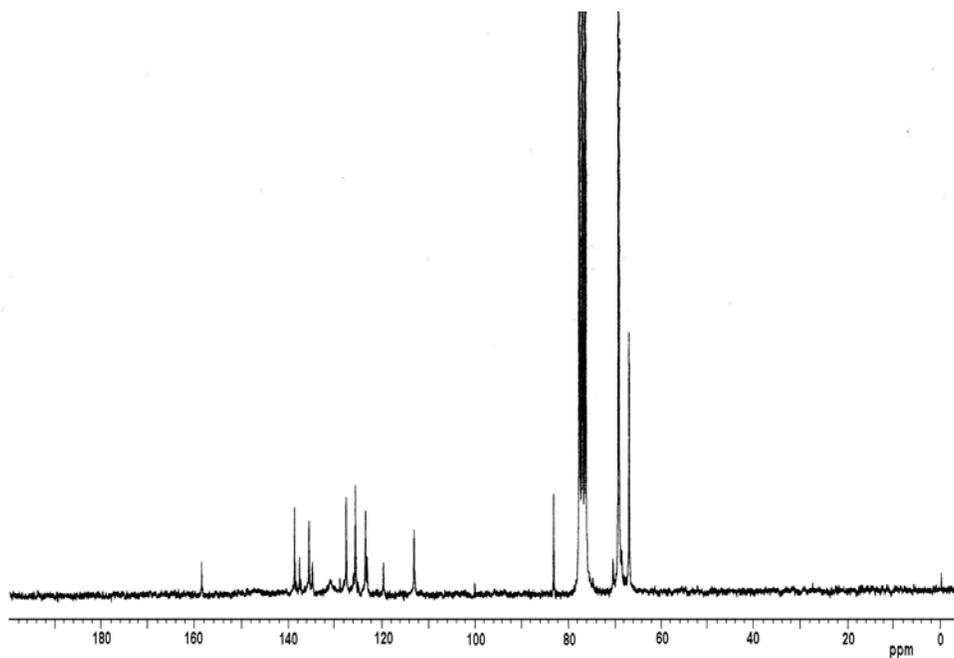


Figura 6.33. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de dendrímero de primera generación (compuesto 12)

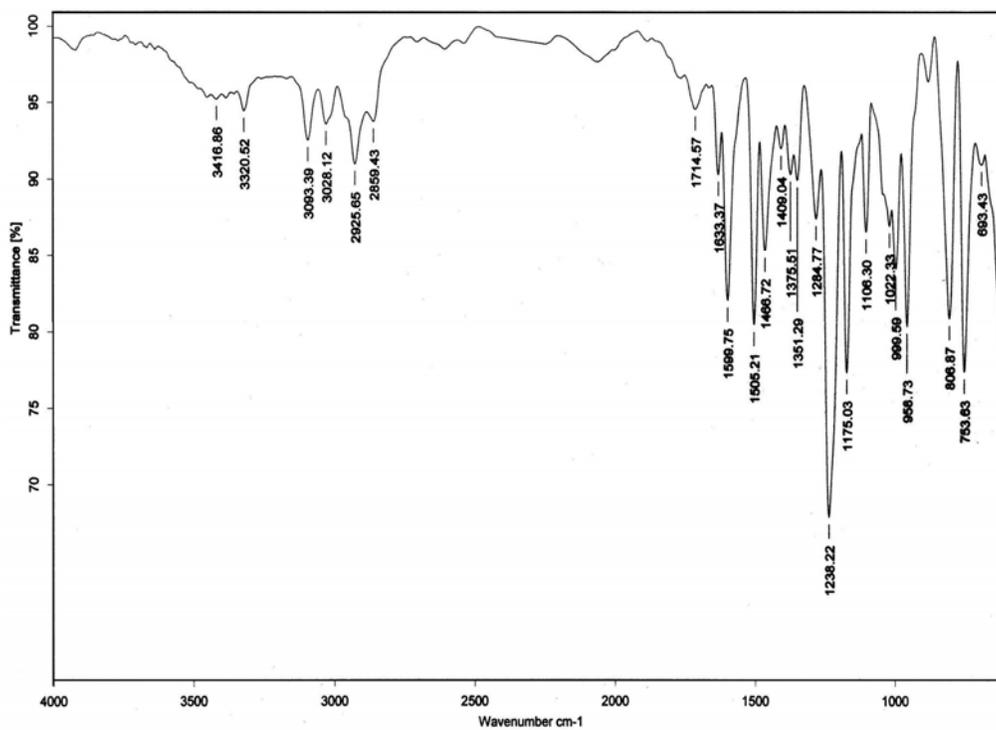


Figura 6.34. Espectro de IR de dendrímero de primera generación (compuesto 12)

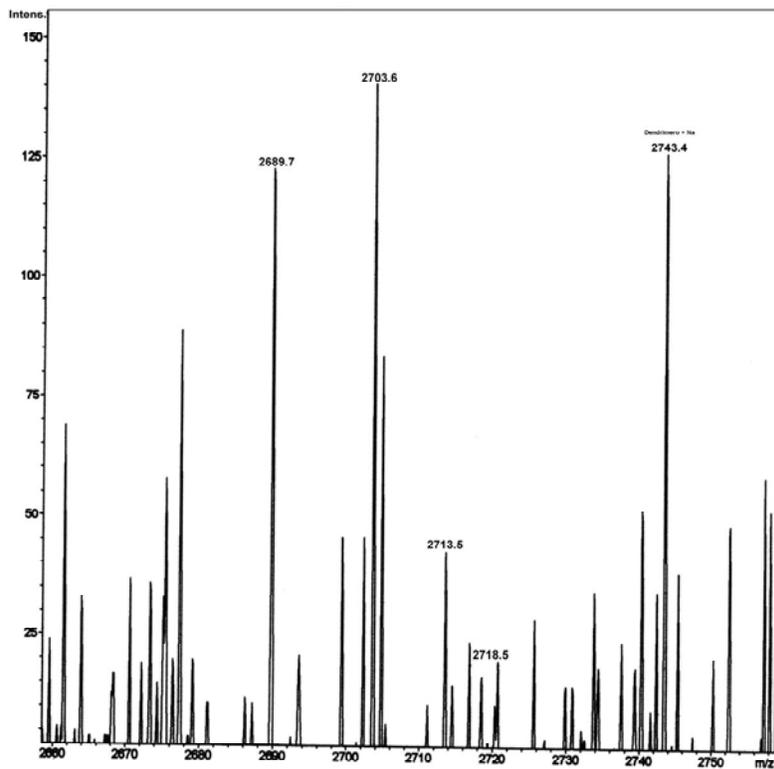


Figura 6.35. Espectro de masas por electro spray de dendrímoro de primera generación (compuesto 12)

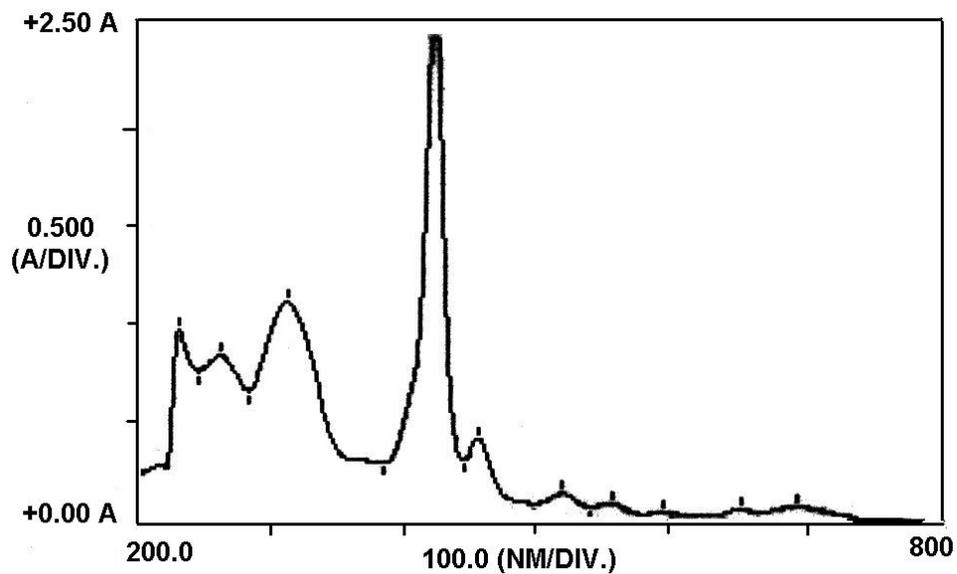
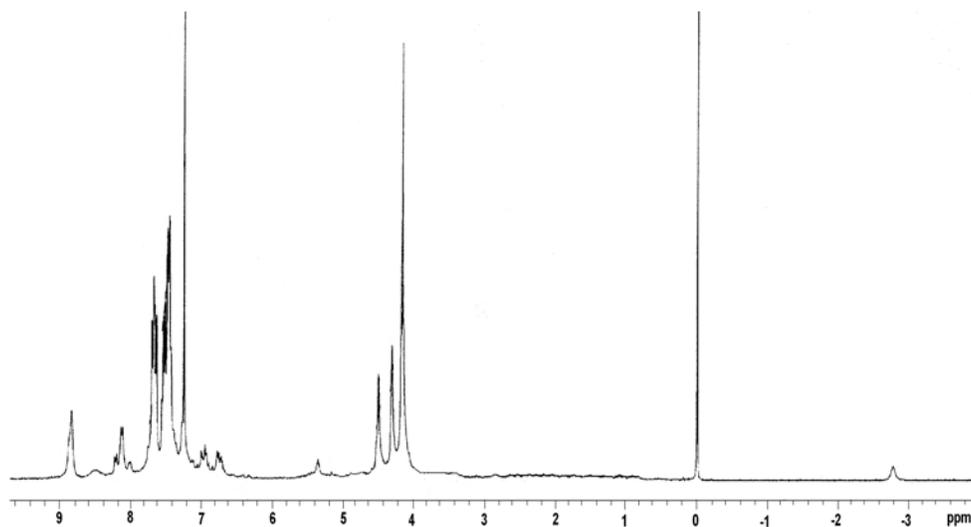
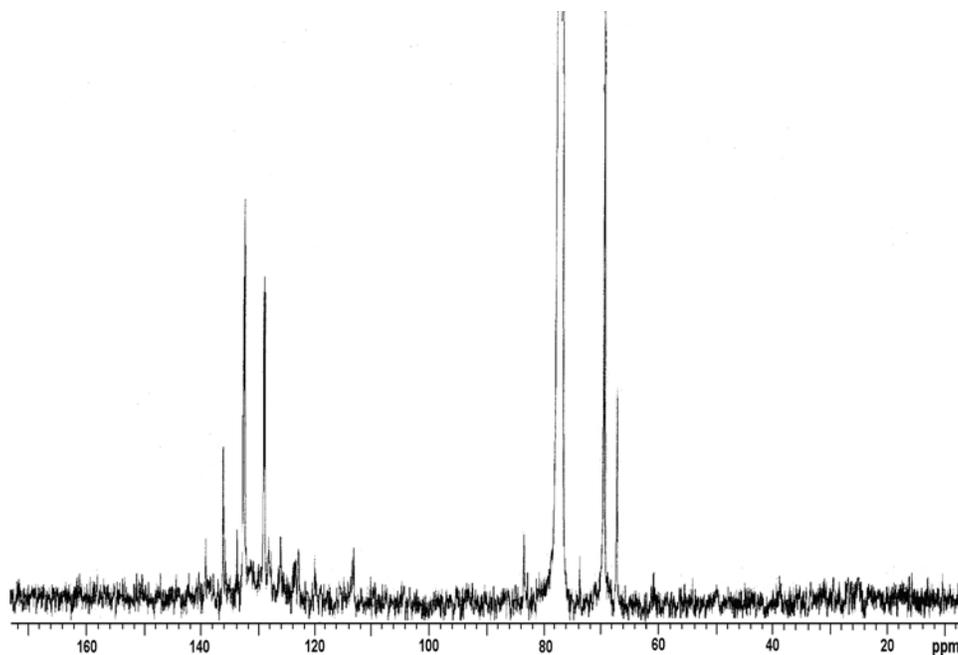


Figura 6.36. Espectro de UV de dendrímoro de primera generación (compuesto 12)



**Figura 6.37.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de dendrímero de segunda generación (compuesto **13**)



**Figura 6.38.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de dendrímero de segunda generación (compuesto **13**)

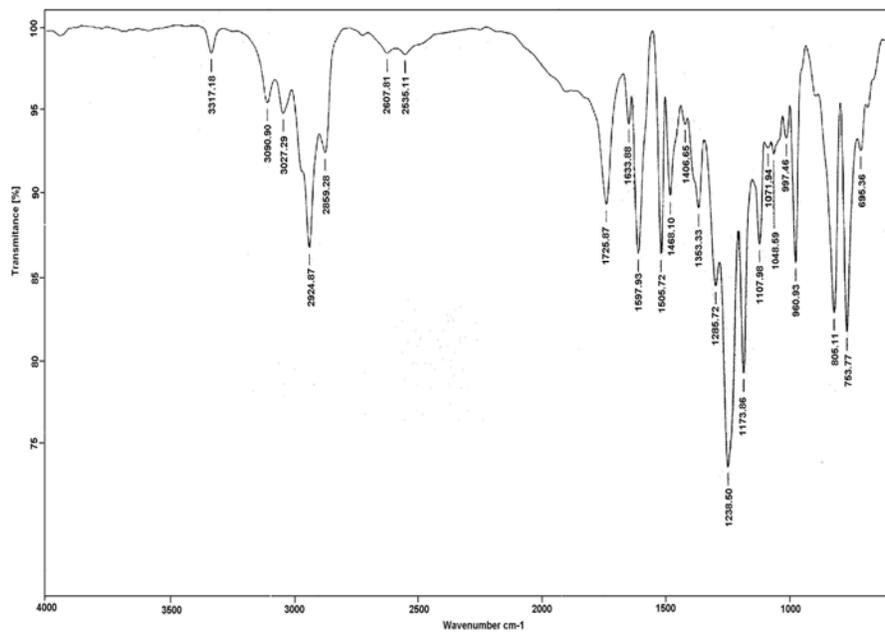


Figura 6.39. Espectro de IR de dendrímoro de segunda generación (compuesto 13)

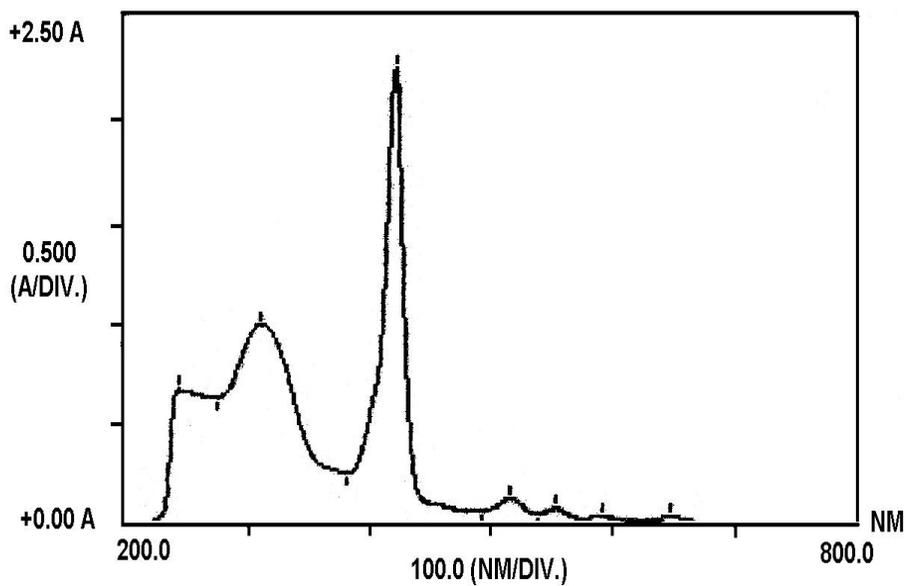


Figura 6.40. Espectro de UV de dendrímoro de segunda generación (compuesto 13)