



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS AZO-DENDRONES
QUE CONTIENEN UNIDADES DE LOS COLORANTES AZOICOS
RED-PEG-4 Y RED-PEG-6

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

RODOLFO MADRIGAL ENCINAS



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Yolanda Caballero Arroyo

VOCAL: Profesor: Rosa Luz Cornejo Rojas

SECRETARIO: Profesor: Ernesto Rivera García

1er. SUPLENTE: Profesor: Margarita Romero Ávila

2° SUPLENTE: Profesor: Katia Solórzano Maldonado

Sitio donde se desarrolló el tema:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNAM

DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA
ASESOR

DR. MANUEL GUTIÉRREZ NAVA
SUPERVISOR TÉCNICO

RODOLFO MADRIGAL ENCINAS
SUSTENTANTE

Agradecimientos

Dr. Ernesto Rivera García

Por adoptarme en el grupo de investigación y apoyarme en todo lo que estuvo en tus manos, para que este momento se hiciera posible. Gracias por la confianza, los consejos y conocimientos que me diste a lo largo de estos años. En verdad fue un placer trabajar contigo.

Dr. Manuel Gutiérrez Nava

Por toda la ayuda que me brindaste en el laboratorio, por los conocimientos que me transmitiste así como el tiempo dedicado a que este proyecto saliera adelante.

I.Q. Gerardo Cedillo Valverde

Por la ayuda para realizar los espectros de ^1H y ^{13}C -RMN, indispensables para que el trabajo se llevara a cabo.

Dra. María del Pilar Carreón Castro

Por su tiempo, amabilidad y paciencia dedicados al enseñarme a realizar los estudios de IR y UV-vis

A los miembros del Jurado

Por haber aceptado ser mi jurado, haberme dedicado el tiempo necesario para corregir mis errores y transmitirme sus valiosos conocimientos.

Dedicatorias

A mi Madre

GRACIAS por ser la persona a la quien mas amo y quien dedico cada uno de mis días, esfuerzos y pasos que doy. Gracias por ser quien me da palabras de aliento en momentos difíciles y aplaude mis logros. Por ser quien me ha hecho un hombre de bien y me acepta tal como soy. Por ser quien a lo largo de mi trayectoria escolar estuvo ahí siempre y en cada momento despertándome por las mañanas, dándome de comer, velar mis desvelos y buscar siempre mi bienestar y comodidad en todo momento. Simplemente por darme la vida y darme la dicha de haber crecido con la forma más pura de amor y nunca faltarme nada. Por pelear con todas sus fuerzas para que pudiera crecer y ser el ser humano que ahora soy. Por ser a la persona que más admiro su fortaleza, tenacidad y sensibilidad.

A mi padre

Por enseñarme el significado del valor de las cosas, por ser parte de este proyecto de vida que de una u otra forma. Por darme cariño cuando lo necesité y enseñarme que este mundo en muchas ocasiones es inclemente pero también amable. Por infundirme los valores de amor, respeto y tolerancia hacia mis hermanos. Por eso y muchas lecciones mas que la vida nos traerá.

A Mama E, mi Caquito y Papa E

Gracias por ser pilares fundamentales en mi vida.

Mama E, gracias por apoyarme en todo momento enseñarme que en la vida no hay imposibles, que no existen los problemas sin solución y sobre todo por enseñarme a ser fuerte no importando la adversidad.

Caquito, gracias por brindarme tu amor incondicional desde el día que naci, y se que estés donde estés sigue siendo así. Por recibirme con los brazos abiertos en este mundo y darme siempre todo a manos llenas.

Papa E, gracias por hacerme ver que la vida se disfruta tal cual es y sin complicaciones.

A mis Hermanos

GRACIAS hermanos, Eduardo y Montse, por hacerme la vida mas placentera, por enseñarme el significado de dar y compartir. Por apoyarme, por hacerme sonreír a cada momento y recordarme quien soy y de donde vengo. Siempre estaré ahí para ustedes y saben que los adoro y llevo siempre en mi corazón.

A mis tíos y primos

Por ser mi familia, apoyarme en cuanto estuvo en sus manos y poder compartir con ustedes alegrías, tristezas, perdidas, llegadas, momentos buenos así como momentos difíciles. Por hacer de cualquier ocasión un festejo y mal q bien llevar el legado de nuestra familia lo mejor posible.

A mis amigos fuera de la facultad

Andrea, Mary, Miyuki, Cindy, Ivan, Ivonne, Miriam, Jair, Itzel, Pep, Betty, Javier, Susan, son de lo mejor que me ha dado la vida, gracias por todos los años que me han estado apoyando hasta el final y creer en mi. Porque sin ustedes hubiera sido victima de las aberraciones e inclemencias del mundo y que por ustedes hago y logro muchas de las cosas de lo que ahora soy. Por darme seguridad en mi mismo y jamás dejarme caer. Por escucharme, ser mis maestros de vida, por depositar su confianza en mí y darme a manos llenas mucho cariño. Los adoro amigos.

A mis amigos de la facultad

Ana Cristina, mi inseparable compañera, amiga, confidente y mas, Nadima_(TQS), José Antonio, Daria, Anabel, Victoria, Nely, Soei, Vian, Jano, Karlita, saben que a todos y cada uno de ustedes los quiero de manera muy particular. Lograron sembrar en mi alma muchas alegrías y en mi corazón ese cariño que espero siga creciendo por muchos años más. Gracias por hacerme feliz durante mi estancia en la carrera por ser mis confidentes y apoyo, por cuidar de mi y aconsejarme. Y en

especial muchas gracias por haber hecho este proyecto de vida, más placentero.
Los adoro.

Al Grupo de Investigación

A todos y cada uno de ustedes por haberme apoyado de diversas maneras dentro del instituto, como amigos, compañeros y colaboradores. Muchas gracias por todo. Valoro a todos y cada uno de ustedes.

A la Facultad de Química

Por adoptarme y formarme tras tus paredes, por transmitirme todo el conocimiento necesario para que yo pueda ser una persona con valores éticos y formación humana de calidad tal como lo requiere el país.

Al Instituto de Investigación en Materiales

Que me dio la oportunidad de desarrollarme en el área de investigación de materiales y apoyarme a lo largo del proyecto.

A la UNAM

Por darme la oportunidad de formarme como un profesionista honesto y humano, por hacerme sentir orgulloso de quien soy y de dar certidumbre a mi futuro.

A la Vida

Por haberme dado valiosas lecciones en estos años y darme la oportunidad de seguir con salud y con la gente que más amo a mi lado.

A Ti

A ti que fuiste parte importante de mi vida y me enseñaste a amar, odiar, soñar, perdonar, escuchar, compartir, llorar y simplemente por presentarme al maravilloso mundo donde ahora vivo.

A ti que me haces seguir adelante.

A ti que fuiste parte de mi vida.

A ti que eres parte de mi vida.

El hombre encuentra a Dios detrás de cada
puerta que la ciencia logra abrir.

Albert Einstein

ÍNDICE

	Pág.
Lista de abreviaturas	1
I.- Introducción y Objetivos	2
II.- Antecedentes	5
2.1. Dendrímeros y Dendrones	5
2.1.1. Ventajas, aplicación y caracterización de los dendrones y dendrímeros	6
2.2. Síntesis de Dendrones y Dendrímeros	9
2.2.1. Síntesis Divergente	10
2.2.2. Síntesis Convergente	11
2.2.3. Aproximaciones de aceleración	12
2.3. Azopolímeros	12
2.3.1 Movimientos fotoinducidos	13
2.3.1.1 Fotoisomerización trans-cis del azobenceno	14
2.3.1.2 Fotoalineamiento	16
2.3.1.3 Movimiento de cantidades masivas de material polimérico	17
2.3.2 Aplicaciones	18
2.4 Azodendrímeros	19
2.5 Serie RED-PEG	24
2.5.1 Propiedades térmicas y ópticas de los colorantes RED-PEG-n	25

III.- Parte Experimental	27
3.1. Condiciones generales	27
3.2. Síntesis de los colorantes RED-PEG-n	28
3.3. Síntesis de los azodendrones DN-RED-PEG-4 y DN-RED-PEG-6	28
3.3.1. Síntesis del azo-dendróon DN-RED-PEG-4	30
3.3.2. Síntesis del azo-dendróon DN-RED-PEG-6	34
IV.- Resultados y Discusión	39
4.1. Modelado Molecular	39
4.1.1. Modelado Molecular para el azo-dendron DN-RED-PEG-4	40
4.1.2. Modelado Molecular para el azo-dendron DN-RED-PEG-6	43
4.2. Síntesis de los colorantes RED-PEG-4 y RED-PEG-6.	46
4.3. Síntesis de los azo-dendrones DN-RED-PEG-n	47
4.3.1. Síntesis de DN-RED-PEG-4	47
4.3.2. Síntesis de DN-RED-PEG-6	49
4.4. Caracterización espectroscópica de los azo-dendrones	50
4.4.1. Caracterización del azo-dendróon DN-RED-PEG-4	50
4.4.2. Caracterización del azo-dendróon DN-RED-PEG-6	52
4.5. Propiedades ópticas de los azodendrones	55
V.- Conclusiones	59
VI.- Referencias Bibliográficas	61
VII.- Glosario	63

Lista de Abreviaturas

AcOH	Ácido acético
NaI	Ioduro de sodio
K₂CO₃	Carbonato de potasio
DMF	Dimetil formamida
18-C-6	18 éter 6 corona
TsCl	Cloruro de tosilo
PAMAM	Poli(AMido AMina)
CDCl₃	Cloroformo Deuterado
CH₂Cl₂	Dicloro metano
THF	Tetra hidrofurano
Na₂CO₃	Carbonato de sodio
KBr	Bromuro de potasio
⁺N₂C₆H₄NO₂	Tetrafluoroborato de 4-nitrobencendiazonio

Introducción y Objetivos

I

Introducción

Las primeras estructuras moleculares bien definidas de forma ramificada (dendrímeros) sintetizadas, fueron reportadas por Vögtle quien llamó a su procedimiento sintético “*síntesis en cascada*”. Por otro lado, las primeras estructuras dendríticas que fueron estudiadas y que lograron captar la atención fueron los “*dendrímeros PAMAM*” reportados por Tomalia, así como los “*sistemas arbóreos*” reportados por Newkome. Ambos dendrímeros se construyeron de manera divergente; es decir, la síntesis comenzó con un núcleo multifuncional y se hizo crecer hacia la periferia. Mülhaupt y Brabander utilizando las bases del trabajo original de Vögtle lograron sintetizar poli propilenaminas. Hacia 1990 Fréchet introdujo el método convergente para síntesis de dendrímeros. En este método, la síntesis comienza desde la periferia hasta llegar a formar un núcleo. Finalmente y como última clase de dendrímeros estudiados a fondo encontramos los sintetizados por Moore, quien mediante el método convergente sintetizó una serie de dendrímeros a base de fenilacetileno.^[7]

Los azopolímeros son compuestos que han sido ampliamente estudiados debido a los tres movimientos fotoinducidos que ocurren en ellos, cuando son irradiados con luz lineal polarizada. El primero es la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno que se da a nivel molecular. El segundo es el fotoalineamiento de los grupos azobenceno de manera perpendicular al eje de polarización de la luz, que se da a nivel de microdominios. El tercero es el movimiento masivo de material polimérico, el cual da origen a relieves grabados de superficie. Dado que se requiere de cierta flexibilidad en los polímeros para que se den dichos movimientos, el grupo de Natansohn desarrollo la serie de azo-polimeros pnMAN

que incluye como espaciadores flexibles cadenas alifáticas de distintas longitudes.^[1]

En nuestro grupo de investigación surgió la idea de estudiar varias series de azo-compuestos líquido-cristalinos y azo-polímeros con segmentos de oligoetilenglicol en su estructura. Así, se desarrolló la serie de colorantes RED-PEGM ^[2] en los cuales se estudio el fenómeno de agregación y formación de complejos de transferencia de carga. Se observó que con segmentos cortos de oligoetilenglicol, los azobencenos formaban agregados H paralelos, mientras que con segmentos largos formaban agregados H antiparalelos.^[3] Por otro lado, se vio mediante espectroscopia ¹H-RMN 2D NOESY que al aumentar la longitud de la cadena de oligoetilenglicol, ésta se enrollaba alrededor de la unidad de azobenceno formando complejos de transferencia de carga intramoleculares, mientras que con azobencenos de cadena corta este fenómeno no se observaba. Se sintetizó una nueva serie de colorantes azoicos con un grupo OH terminal (RED-PEG), ^[4] los cuales se injertaron en una matriz de polietileno para dar la serie de azo-polímeros injertados AC-g-PE-RED-PEG-n ^[5] y una serie análoga a la serie pnMAN pero con segmentos de oligoetilenglicol a la que denominamos pnPEGMAN. ^[6]

Por otro lado, el interés en el estudio de los azo-dendrimeros ha crecido notablemente en los últimos años ya que éstos al tener unidades de azobenceno en la periferia presentan movimientos macroscópicos de masa y es posible realizar relieves grabados en superficie². Además al tener lugar la fotoisomerización *trans-cis* de las unidades de azobenceno, cambian las propiedades de la molécula tales como su forma, tamaño y polaridad entre otras.

En el presente trabajo de tesis, se sintetizaron nuevos azo-dendrones que contienen unidades de azobenceno sustituidos con los grupos amino (donador) y nitro (atractor) así como con espaciadores flexibles de tetra y hexa(etilenglicol), para su futura incorporación en compuestos dendriméricos. Estos azo-dendrones

se caracterizaron mediante espectroscopias de infrarrojo (FTIR) y resonancia magnética nuclear (^1H y ^{13}C -RMN). Además, se estudiaron las propiedades ópticas de estos compuestos mediante espectroscopia de absorción en solución y en estado sólido. Para corroborar los resultados experimentales, se realizaron estudios de modelado molecular a fin de elucidar la geometría optimizada de estos compuestos y ver la relación de ésta con las propiedades observadas.

Objetivos

- Sintetizar y caracterizar una nueva serie de azo-dendrones que contienen unidades de los colorantes RED-PEG-4 y RED-PEG-6 y una unidad de alcohol 3,5 dihidroxibencilico.
- Caracterizar estos azo-dendrones mediante técnicas espectroscópicas y estudiar sus propiedades ópticas mediante espectroscopia de absorción en el rango del UV-vis.

Antecedentes

II

2.1.- Dendrimeros y Dendrones

La palabra dendrimeros proviene del griego “*dendros*” que significa *árbol* y “*meros*” que significa *partes*. Esencialmente los dendrimeros son macromoléculas monodispersas perfectas con una estructura ramificada y regular. Son producidos en una serie de reacciones en secuencia iterativa, donde cada iteración adicional lleva a una generación de orden mayor del dendrimeros. El primer procedimiento de síntesis de manera iterativa fue reportado por Vögtle, quien llamo a dicho procedimiento “síntesis en cascada”. [7-8]

La estructura de los dendrimeros esta dividida en tres regiones (**Figura 1**):

- 1) Núcleo, que es la parte central de la macromolécula.
- 2) Ramificaciones o brazos que a su vez dan origen a las generaciones del dendrimeros.
- 3) La periferia que es la parte exterior del dendrimeros donde se encuentran los grupos terminales.

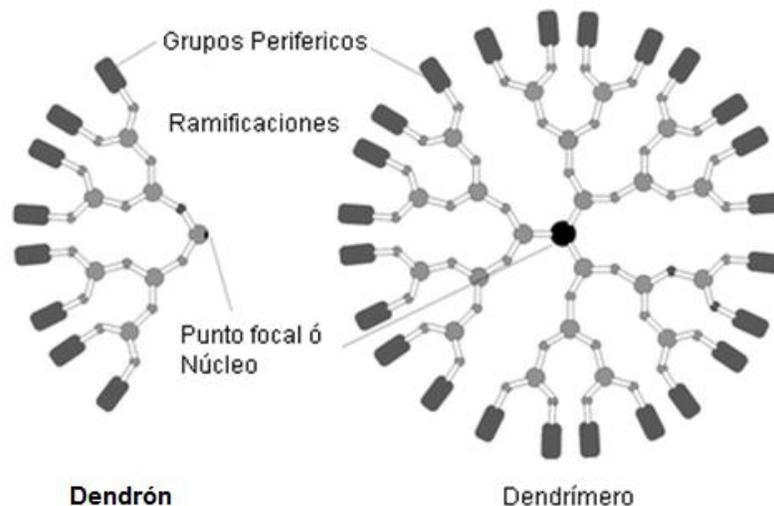


Figura 1. Esquema representativo de las principales partes que conforman a los dendrones y dendrimeros

2.1.1.- Ventajas, aplicación y caracterización de los dendrones y dendrímeros.

Ventajas

1. Diseño y Síntesis

El diseño de los dendrímeros es muy versátil ya que es posible sintetizarlos con varios componentes individuales terminales (**Figura 2**) de acuerdo a las necesidades específicas del material (núcleos, dendrones o superficies).

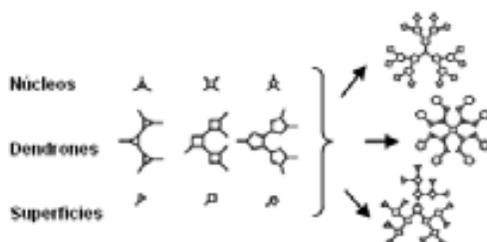


Figura 2. Diseño y síntesis de dendrímeros.

2. Solubilidad y Formación de películas.

Los grupos terminales de los dendrímeros pueden ser modulados o adaptados y con ésto hacer al dendrímero soluble en un amplio rango de solventes polares y no polares (**Figura 3**). Las excelentes propiedades en solución así como la monodispersidad que presentan los dendrímeros se combinan para generar películas perfectamente uniformes y homogéneas (**Figura 4**).

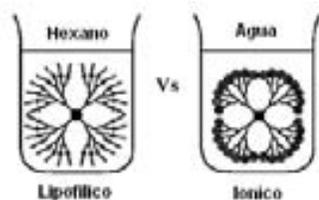


Figura 3. Solubilidad

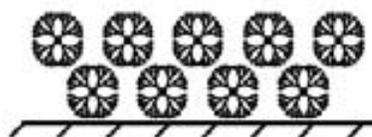


Figura 4. Formación de películas

3. Monodispersidad y Superficie activa

La dispersidad que presenta una muestra de dendrímeros es muy cercana a 1, en contraste con la mayoría de los polímeros comunes donde es difícil controlar el tamaño de cada cadena (**Figura 5**). La estructura de los polímeros dependen mucho del proceso y condiciones de síntesis, lo que hace que la cantidad de sitios activos disponibles en ellos no sea aprovechado al cien por ciento, a diferencia de la estructura de los dendrímeros, los cuales disponen en la periferia de dichos grupos, lo que confiere una mayor actividad a la molécula (**Figura 6**).

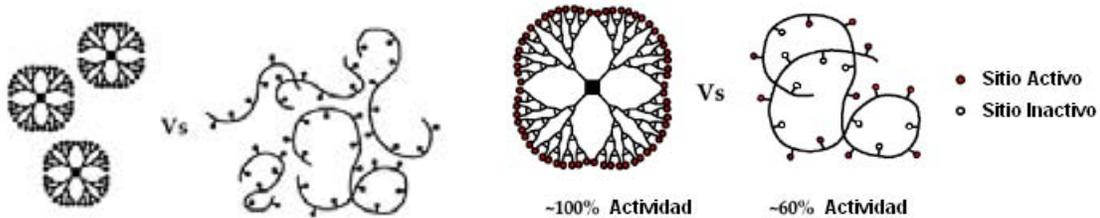


Figura 5. Monodispersidad

Figura 6. Superficie activa

Aplicaciones

Debido a que los dendrímeros presentan estructuras bien definidas, forma globular, una estructura ramificada así como su versatilidad de diseño; en ciencia de los materiales las aplicaciones más prometedoras son la conductividad iónica, las pantallas de cristal líquido flexibles y dispositivos de memoria basados en dendrímeros magnéticos, activadores (dispositivos que generan movimiento) basados en sistemas dendríticos, cristales líquidos fotocromáticos, válvulas de luz, sensores basados en unidades receptoras, y catalizadores activados o desactivados por la luz. En biomedicina, podemos citar sistemas para liberación de fármacos, y dendrímeros que poseen propiedades farmacológicas. En aplicaciones ingenieriles aparecen en sensores químicos y biológicos, en aditivos para plásticos industriales, en patrones para pesos moleculares etc. En aplicaciones ópticas y electrónicas, destacan por ejemplo sus posibilidades en

sistemas captadores de luz, en electrónica molecular para almacenamiento de datos en la preparación de OLEDs etc.^[8]

Por ejemplo Meijer *et al.* describen un *contenedor dendrítico* (**Figura 7**) el cual puede encapsular moléculas orgánicas y por medio del diseño de los grupos funcionales externos liberar o dejar al descubierto estas moléculas para usos específicos. En lo particular este tipo de estructuras dendríticas se han utilizado para emisión o absorción de luz.^[13] (**Figura 8**)

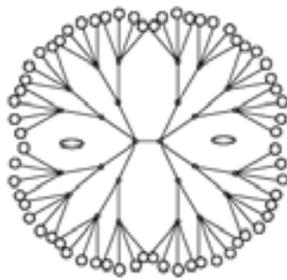


Figura 7. Modelo del *contenedor dendrítico*

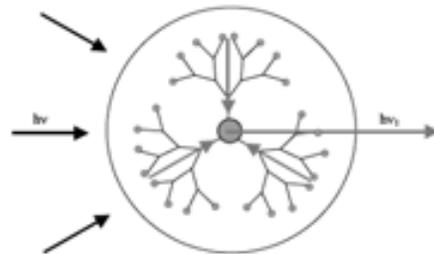


Figura 8. Dendrímulo acoplador de luz

Una de las aplicaciones más importantes y estudiadas recientemente es el diseño de fármacos a base de dendrímeros, hecho por la compañía Starpharma, para la prevención de infecciones de transmisión sexual, tales como el VIH, herpes y clamidia. Starpharma ha desarrollado un gel llamado VivaGel's el cual toma ventaja de las propiedades polivalentes de los dendrímeros. Dependiendo de que grupo funcional se encuentre en la periferia del dendrímulo, este puede comportarse como una clase de velcro molecular, fijándose a estructuras biológicas y causando interacciones con los receptores de las membranas de células y virus. El ingrediente activo de este gel es un dendrímulo de cuarta generación a base de polilisina llamado SPL7013. Treinta y dos unidades de naftalenos disulfonados unidos vía enlaces amida conforman la superficie de dicho dendrímulo. Esta estructura polianiónica previene las infecciones de VIH adheriéndose a los receptores de glicoproteína gp120 de la superficie del virus, lo que hace que la interacción con las células T del organismo no se lleve a cabo.

Imágenes por resonancia magnética es otra de las aplicaciones que recientemente se han estudiado y desarrollado. Existe evidencia de que los dendrímeros mejoran notablemente la calidad y nitidez de las imágenes de los vasos sanguíneos irrigados, a diferencia de los marcadores que se utilizan actualmente; ya que los dendrímeros son moléculas más grandes y tienen la capacidad de encapsular una gran cantidad de iones metálicos en un área relativamente pequeña. Schering AG es una compañía que ha desarrollado un dendrímero de polilisina acompañado con iones de Gd(III) llamado Gadomer-17. Dendritic NanoTechnologies está desarrollando e investigando dendrímeros PAMAM que encapsulan al compuesto "Magnevist" un marcador biológico para los mismos fines.

Caracterización

La caracterización de los dendrímeros es compleja debido a la simetría y tamaño de estas moléculas. Las técnicas de RMN (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P), análisis elemental y técnicas de cromatografía (HPLC, SEC) son las más utilizadas para este fin. Sin embargo, para generaciones grandes, estas técnicas no son capaces de revelar pequeñas cantidades de impurezas. Avances recientes en Ionización electro-espreada (IES) así como en espectroscopia de masas MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization) permiten la caracterización de estos dendrímeros.^[7]

2.2.- Síntesis de Dendrones y Dendrímeros

Los dendrímeros pueden sintetizarse principalmente mediante dos estrategias o rutas: síntesis divergente y síntesis convergente. Sin embargo, también existen las aproximaciones de aceleración, las cuales combinan las estrategias de las rutas divergente y convergente.^[7-8]

2.2.1.- Síntesis Divergente

Este tipo de síntesis, fue propuesta por Tomalia, Newkome y Vögtle en la década de los 70's. En esta síntesis, el dendrímero se hace crecer en una sucesión de reacciones partiendo del núcleo y haciéndolo crecer hacia la periferia en una serie de repetición de reacciones de acoplamiento y activación. Los grupos de periferia de cada monómero deben estar protegidos adecuadamente para ser inertes ante una funcionalidad focal del monómero, ésto con el fin de prevenir un crecimiento no controlado del dendrímero.

Esta síntesis implica una serie de reacciones aplicadas a una sola molécula, cada una de las reacciones deberá de ser selectiva para asegurar la integridad del producto final. A cada reacción llevada a cabo, los rendimientos se hacen cada vez más bajos, ya que los subproductos de reacción son imposibles de evitar. De igual manera, a medida que el dendrímero va aumentando de generación (tamaño), este es cada vez más difícil de purificar; por lo que la pureza de los dendrímeros sintetizados por la vía divergente esta gobernada por la estadística (**Figura 9**).

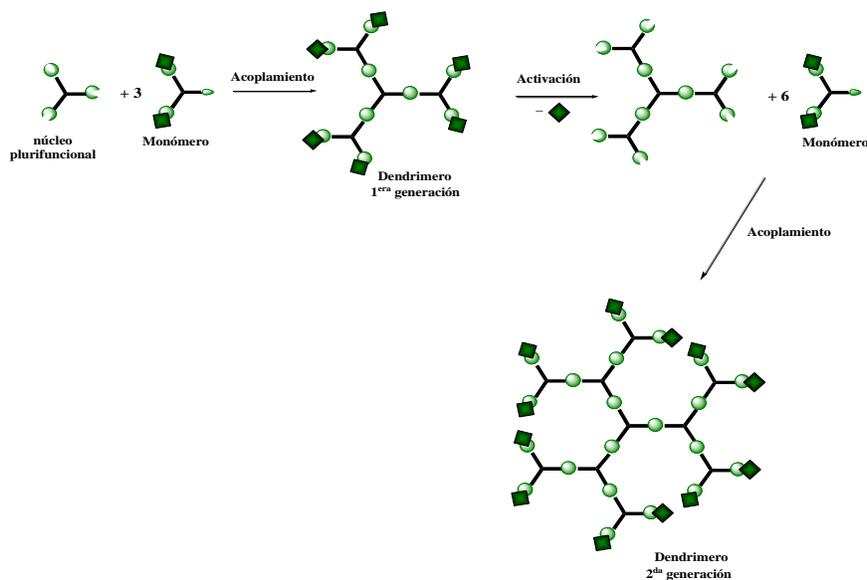


Figura 9. Síntesis divergente

La síntesis divergente es ideal para la preparación de dendrímeros a gran escala ya que a cada generación lograda, la cantidad de dendrímero se ve duplicada

2.2.2.- Síntesis Convergente

Este tipo de síntesis, fue reportada por primera vez por Hawker y Fréchet en 1989-1990. En esta síntesis el dendrímero se hace crecer desde la periferia o grupos terminales formando dendrones y finalmente acoplándolos al núcleo para formar el dendrímero (**Figura 10**). Debido a esto, el peso molecular del dendrón se ve duplicado a cada reacción de acoplamiento y la contribución del monómero a la masa del producto final decrece exponencialmente a medida que la generación aumenta.

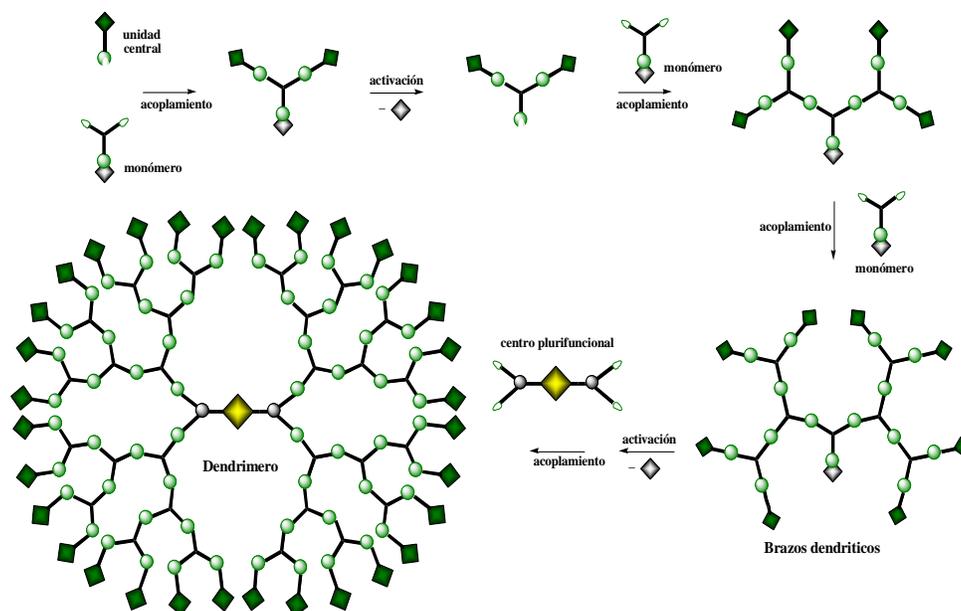


Figura 10. Síntesis convergente

A diferencia de la ruta divergente, la dificultad de purificación de un gran número de reacciones, así como el exceso en el reactivo agregado es superada y como consecuencia se generan una menor cantidad de subproductos, lo que facilita y hace más rápida la síntesis y purificación. Sin embargo, la purificación sólo se verá comprometida a medida que la generación del dendrímero aumenta y

la síntesis de dendrímeros generalmente por arriba de la sexta generación se complica debido al impedimento estérico

Esta aproximación permite realizar variaciones estructurales que involucran la adición de diferentes dendrones a un solo monómero, el posicionamiento de diferentes tipos de grupos funcionales en la periferia del dendrímero y el acoplamiento a diferentes unidades de monómero al núcleo. Es por esto que la ruta convergente para la producción de dendrímeros ha sido altamente empleada para obtener una amplia variedad de productos funcionales.

2.2.3.- Aproximaciones de aceleración

Estas surgieron por la necesidad de superar los inconvenientes que presentan las síntesis tradicionales, así como aprovechar las ventajas que cada una de ellas ofrece, de manera que se combinan ambas técnicas, la convergente y la divergente, manteniendo la versatilidad de la monodispersidad de producto final, que brinda el método convergente, y facilitando la síntesis de grandes cantidades de material dendrimérico que el método divergente logra. Estos métodos se reportan ampliamente en la literatura ^[8] y comprenden principalmente dos tipos de síntesis: Acoplamiento multigeneracional de hipernúcleos, hipermonómeros y doble crecimiento exponencial así como la síntesis ortogonal.

2.3.- Azopolímeros

La fotoquímica de azobenceno es un área de investigación que se ha ido desarrollando desde hace varias décadas debido a que presenta diversos fenómenos tales como: la fotoisomerización, la formación de relieves grabados de superficies cuando se incorpora a un material polimérico reportado por el grupo de Tripathy, el fotoalineamiento en polímeros líquido-cristalinos reportado por Ichimura, la orientación fotoinducida en polímeros por Dumont y la birrefringencia fotoinducida. ^[2-10]

Los azopolímeros son materiales versátiles que pueden utilizarse para almacenaje óptico, guías de onda reversibles, switches ópticos y acopladores de luz. Se puede escribir un circuito fotónico sobre una película de éstos.

2.3.1 Movimientos fotoinducidos

Los azopolímeros que contienen grupos azobenceno sustituidos con grupos donador-aceptor, con alto momento dipolar, producen tres movimientos fotoinducidos al ser irradiados con luz lineal polarizada. El primero de estos tres movimientos es la fotoisomerización *trans-cis-trans* de los grupos azobenceno y se da a nivel molecular. El segundo es el fotoalineamiento de los cromóforos azobenceno de forma perpendicular al eje de polarización de la luz con la que son irradiados, y tiene lugar a nivel de microdominios. El tercero, consiste en el movimiento de cantidades masivas de material polimérico al irradiar una película de azopolímero con luz modulada a diferentes intensidades (**Figura 11**).

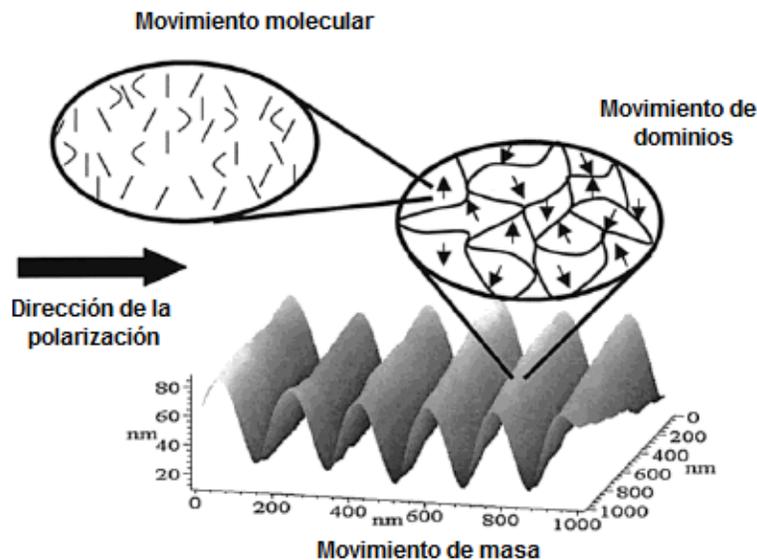


Figura 11. Movimientos fotoinducidos de los azopolímeros que contienen grupos azobenceno

Dado que se requiere de cierta flexibilidad en los polímeros para que se den dichos movimientos, el grupo de Natansohn desarrollo la serie pnMAN que incluía como espaciadores flexibles cadenas alifáticas con distintas longitudes. Entre los azopolímeros que han sido sintetizados, caracterizados y reportados en la literatura, los más prometedores desde el punto de vista de sus aplicaciones fotónicas y ópticas, son aquellos que forman parte de la serie pnMAN, con una estructura general como la que se muestra en la Figura 12, mostrando la estructura general formada por unidades de azobenceno unidas a una cadena principal no rígida mediante un espaciador flexible

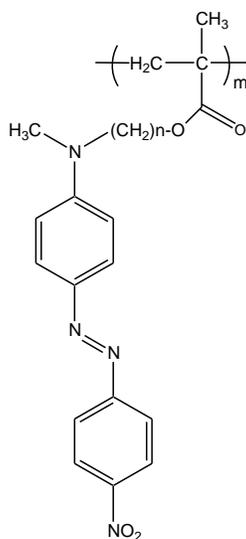


Figura 12. Azopolímero de la serie pnMAN.

2.3.1.1 Fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno.

Al tener dos isómeros, *trans* y *cis*, que absorben a diferentes longitudes de onda, los azobencenos pueden ser considerados como materiales fotocromáticos (que cambian de color al ser irradiados con luz). En la Figura 13 se muestra el esquema de la fotoisomerización del azobenceno. En la Figura 14 podemos observar que la longitud de onda máxima de absorción del isómero *trans* del azobenceno no sustituido se presenta a los 313 nm, y esto se debe a la transición $\pi-\pi^*$ del grupo azo N=N; en tanto que para el isómero *cis* se presenta a los 436 nm debido a la transición $n-\pi^*$ del mismo grupo azo. En la Figura 15 se puede

observar que el *cis*-azobenceno también se puede isomerizar térmicamente a la forma *trans*. Con sustituyentes donador-aceptor, las bandas de absorción de ambos isómeros *trans* y *cis* se superponen, haciendo que los azobencenos ya no sean fotocromáticos. Se sabe que el tiempo de vida media de un isómero *cis* es además mucho más corto, por lo que los azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor pueden ser fotoisomerizados continuamente *trans-cis-trans* durante el tiempo que sean iluminados con luz en el rango del UV-vis.

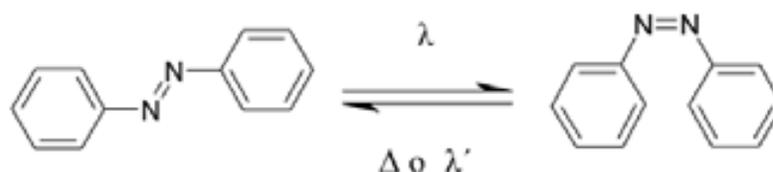


Figura 13. Estructura de los isómeros *trans* y *cis* del azobenceno

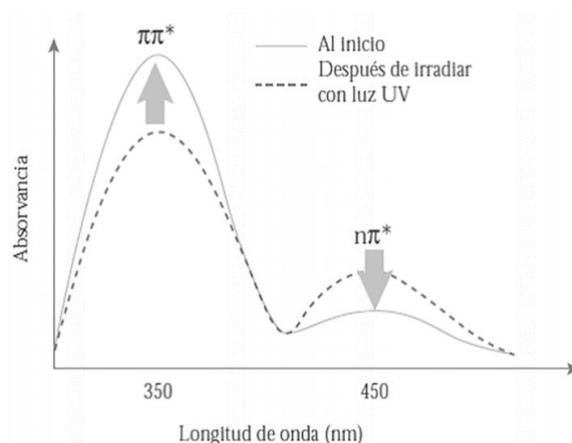


Figura 14. Fotoisomerización *trans* - *cis* del azobenceno

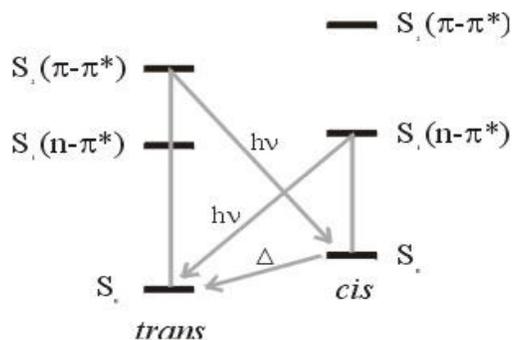


Figura 15. Fotoisomerización *cis* - *trans* del azobenceno

Rau clasificó a los azobencenos en tres grupos principales:

1. Azobencenos: presentan sobreposición pobre de las bandas de absorción $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. El tiempo de vida media del isómero *cis* es relativamente largo (hasta 2 h).
2. Aminoazobencenos: presentan sobreposición apreciable de las bandas de absorción $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. El tiempo de vida media del isómero *cis* es mucho más corto (minutos).
3. Pseudoestilbenos: pertenecen a esta categoría azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor. Las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ están invertidas en escala de energía y se sobreponen. El tiempo de vida medio del isómero *cis* es el más corto (del orden de segundos o inferior)

2.3.1.2 Fotoalineamiento

Al tener una película de azopolímero amorfa, que contiene unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador-aceptor y temperatura de transición vítrea (T_g) alta, estas unidades de azobenceno tienden a distribuirse al azar. La fotoisomerización *trans-cis* de dichos grupos azobenceno puede ser activada al iluminar la película con luz lineal polarizada, siempre y cuando estos grupos tengan un componente en su dipolo paralelo a la dirección de polarización de la luz. Es decir, si las unidades de azobenceno se encuentran orientadas perpendicularmente a la polarización de la luz, la fotoisomerización no se llevará a cabo. Por otro lado, las unidades de azobenceno que no se encuentren orientadas perpendicularmente sí se fotoisomerizarán *trans-cis* continuamente, moviéndose durante el proceso de iluminación, cambiando paulatinamente su posición. Si al finalizar el ciclo de fotoisomerización caen perpendiculares al eje de polarización de la luz, estas unidades se volverán inertes a la luz y dejarán de moverse. Por esta razón, la concentración de unidades de azobenceno que caen perpendiculares a la polarización de luz crecerá y habrá un punto en el cual se alcanzará un valor estacionario (**Figura 16**), aumentando así el número de cromóforos de azobenceno alineados perpendiculares al eje de polarización de la

luz. Este movimiento de alineación de las unidades azobenceno es el que produce los fenómenos de dicroísmo y birrefringencia.

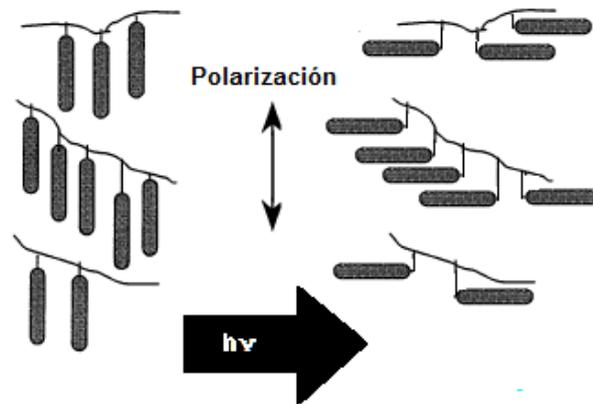


Figura 16. Fotoalineamiento perpendicular de las unidades de azobenceno al eje de la luz lineal polarizada

2.3.1.3 Movimiento de cantidades masivas de material polimérico

Al mismo tiempo en que la fotoisomerización se lleva a cabo, transcurre otro tipo de movimiento a nivel masivo. Esto puede ocurrir cuando la intensidad del láser de luz es modulada y golpea, a diferentes intensidades, la superficie de una película de polímero, teniendo zonas con mayor intensidad y otras con menor. Los volúmenes afectados por este tipo de movimiento son hasta del orden de micrones cúbicos, lo que puede dar origen a relieves grabado de superficie fotoinducidos (**Figura 17**). Estos grabados, ópticamente, no pueden ser borrables al ser irradiados con luz. Lo que si es posible es escribir sobre ellos, aún conservando los grabados iniciales.

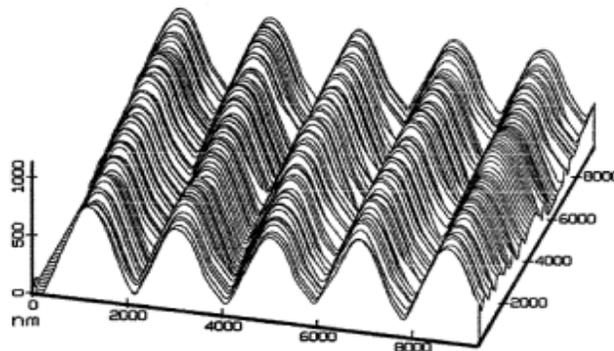


Figura 17. Grabados de relieve

2.3.2 Aplicaciones

Los movimientos fotoinducidos a nivel molecular pueden tener muchas posibles aplicaciones. La más sobresaliente y estudiada hasta el momento es la aplicación como materiales de almacenamiento óptico digital, ya que la birrefringencia de una película de polímero puede ser modificada utilizando un haz láser y la resolución del proceso únicamente se ve limitada por la tecnología en óptica. El fenómeno es reversible y es reproducible cientos de veces, especialmente en materiales amorfos y la única limitante para esto es el tiempo que requiere el “escribir” y “borrar” la información, ya que se encuentra en el orden de milisegundos. Se han desarrollado técnicas holográficas para la escritura simultánea, para hacer este proceso competitivo con los modelos actuales.

Ahora bien, también es posible aprovechar la birrefringencia fotoinducida en polímeros cristalinos en fase amorfa para la producción de discos ópticos regrabables, impresión de circuitos fónicos aprovechando el cambio en el índice de refracción seguido de una reacción de fotoblanqueado en copolímeros de poliuretano. Algunos azo-compuestos pueden ser de utilidad en sistemas complejos basados en cristales líquidos para generar el *switching* óptico reversible y biestable de alta velocidad.

Diferentes líneas de investigación enfocan sus esfuerzos para tomar ventaja de las propiedades de los azo-cromóforos con propiedades ópticas no lineales (NLO) y combinarlos con una unidad fotoconductor. Este tipo de materiales muestran propiedades fotorefractivas.

2.4 Azodendrimeros

Mucha de la literatura que habla acerca de la isomerización de azobenceno y sus movimientos fotoinducidos y se refieren a polímeros que contienen un cromóforo unido a una cadena o cadena principal. Sin embargo, el interés en el comportamiento fotoquímico de los dendrímeros que contienen unidades de azobenceno ha ido en aumento en los últimos años.

La versatilidad de los dendrímeros aunada a los fenómenos fotoinducidos del azobenceno dan como consecuencia materiales con propiedades muy interesantes, ya que presentan gran variedad de estructuras de acuerdo a su conformación molecular. Por ejemplo, un solo azo-dendrimer con seis grupos azobenceno en la periferia, si se fotoisomeriza, puede presentar diez isómeros diferentes como observamos en la Figura 18 y cada uno de éstos hace variar de una u otra forma sus propiedades. Estas estructuras se pueden monitorear por medio de espectroscopia de UV-vis (**Figura 19**) y se puede observar como cambia la absorbancia a medida que se lleva a cabo el proceso de fotoisomerización *trans-cis*.^[2]

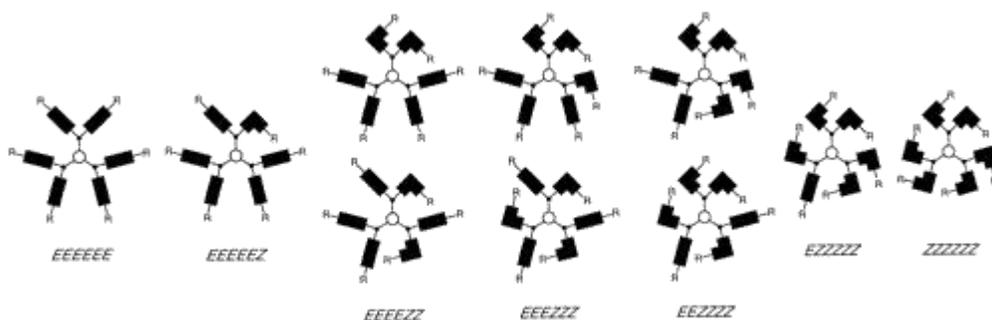


Figura 18. Representación de las 10 isómeros de un dendrimer con 6 unidades de azobenceno terminales.

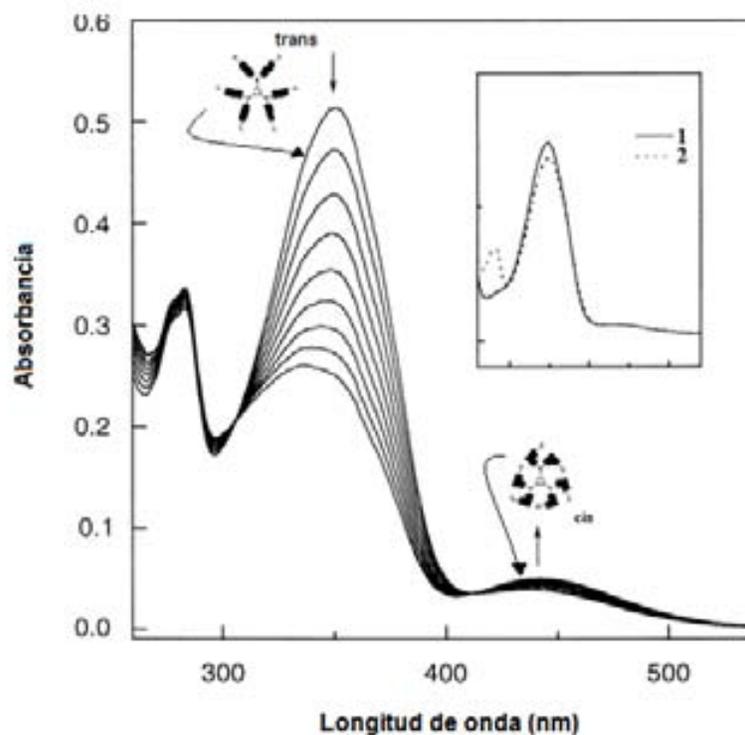


Figura 19. Fotoisomerización del azo-dendrímero monitoreada por espectroscopía UV-visible

De igual manera, los azo-dendrimeros ofrecen una combinación de posiciones donde podemos encontrar las unidades de azobenceno, ya sea como parte del núcleo, en las ramificaciones, en la periferia o una combinación de éstas, dando cada uno de ellos diferentes propiedades químicas y físicas interesantes.

A continuación se muestra una serie de estructuras dendriméricas con grupos azobenceno localizados en diferentes sitios moleculares, así como la isomerización de las mismas, mostrando la influencia dentro de la configuración de la molécula.^[11-12-13]

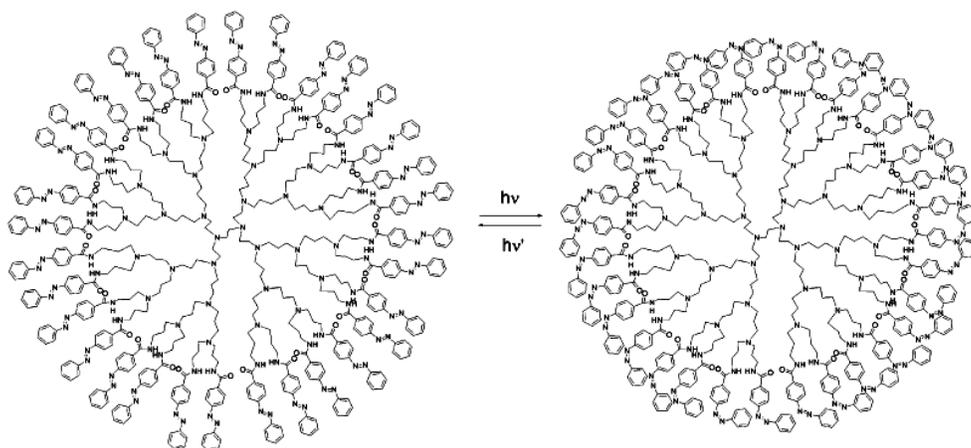


Figura 20. Dendrímtero con grupos azobenceno como grupos terminales en la periferia

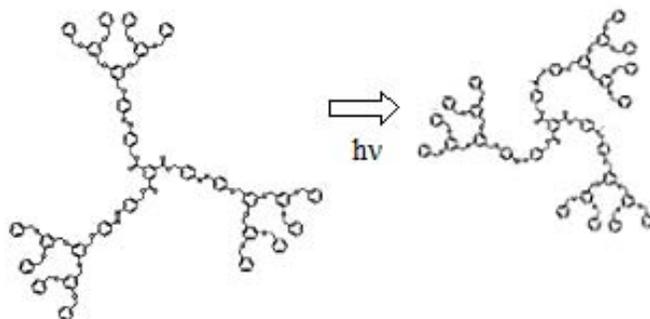


Figura 21. Dendrímtero con grupos azobenceno formado parte de las ramificaciones

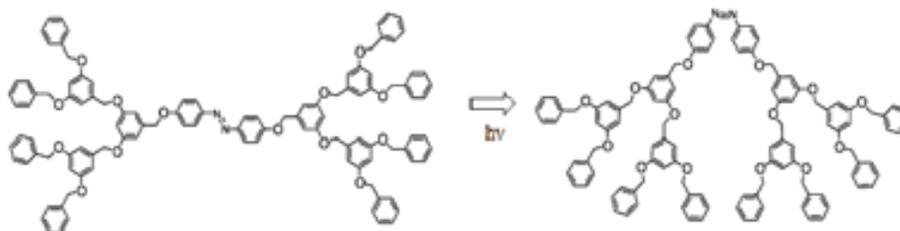


Figura 22. Dendrímtero con grupos azobenceno en el núcleo

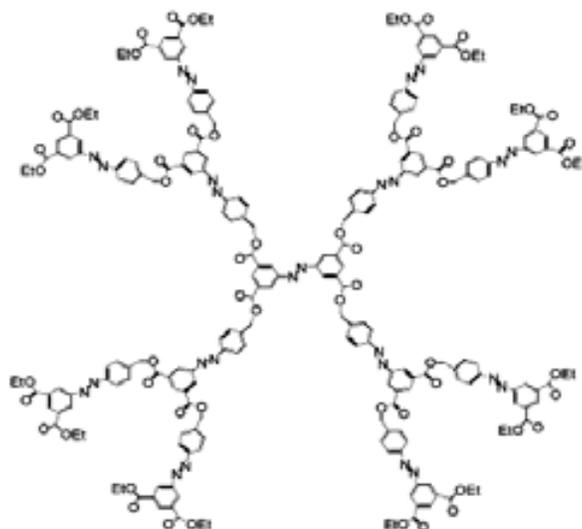


Figura 23. Dendrímtero con grupos azobenceno en toda su estructura.

Como podemos observar, al ubicar a los grupos azobenceno en la periferia del dendrímtero (**Figura 20**) e irradiarlos con luz, la isomerización del azobenceno afecta la forma, volumen, polaridad de la superficie, así como las propiedades de inclusión del mismo. Este tipo de dendrímtero origina movimientos masivos por lo que puede producir grabados de relieves en superficies. Otros dendrímteros con la misma constitución de la unidad azo anfifílica en la periferia pueden acoplarse a estructuras supramoleculares y para estructuras bicapas, propiciando la formación de agregados.

En el caso de los dendrímteros con grupos azobenceno como ramificaciones (**Figura 21**), tenemos los dendrímteros a base de aril éter o los poliamidoamina, que al isomerizarse producen un gran cambio en su forma sin modificar su estructura interna. Los azo-dendrímteros con azobencenos del tipo “pseudoestilbeno”, se alinean de forma paralela permitiendo propiedades ópticas no lineales.

Los dendrímteros con grupos azobenceno en su núcleo (**Figura 22**), al isomerizarse, la estructura del dendrímtero se ve totalmente modificada desde el centro por lo que la molécula cambia drásticamente sus propiedades químicas y

físicas. Un uso que se les ha dado a este tipo de dendrones es para encapsulamiento y liberación de moléculas orgánicas más pequeñas.^[11-12-13]

En los últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo al desarrollo de métodos de síntesis de polímeros conjugados como consecuencia de su aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos como diodos emisores de luz (LEDs), células solares orgánicas o transistores con efecto campo lo que ha permitido el desarrollo de una tecnología moderna para la creación de dispositivos optoelectrónicos de muy bajo costo, capaces de realizar las funciones de componentes eléctricos tradicionales, mucho más costosos y pesados, derivados de materiales semiconductores como el silicio. Una de las principales limitaciones de los polímeros conjugados es que para conseguir modificar una determinada propiedad optoelectrónica mediante la incorporación de grupos funcionales, habitualmente se modifican también las propiedades de procesamiento de los mismos. Asimismo, los materiales poliméricos son polidispersos, lo que dificulta la realización de correlaciones estructura-propiedad. Recientemente, se ha despertado un gran interés por la síntesis de análogos dendriméricos de los polímeros conjugados; por lo que ha sido necesario desarrollar nuevas rutas sintéticas que permitan un acceso rápido y controlado a moléculas complejas de elevado peso molecular. Esta estrategia permite obtener sistemas cromofóricos electroactivos procesables en disolución, en los que es posible optimizar sus propiedades electrónicas y de procesamiento de manera independiente.

2.5 Serie RED-PEG

La serie de colorantes azoicos RED-PEG-*n*, donde “*n*” indica el número de unidades de etilénico en la cadena lateral, se sintetizó a partir de la *N*-metilanilina, usando la misma ruta empleada para la síntesis de los colorantes RED-PEGM ^[11]. En este caso, se emplearon como materias primas diferentes oligoetilénicoles. La síntesis de estos colorantes RED-PEG-*n* se muestra en la Figura 24.

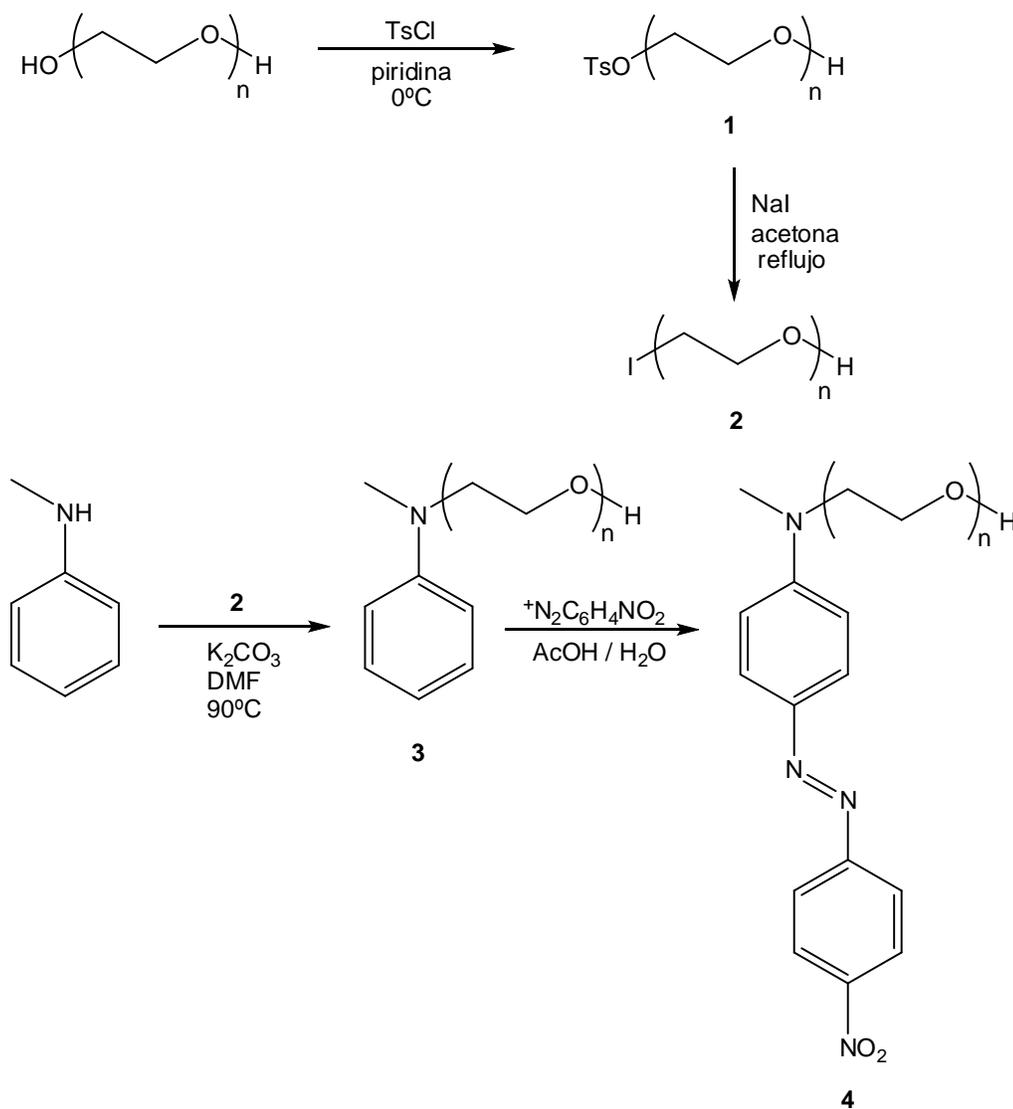


Figura 24. Síntesis de los colorantes RED-PEG-*n*, donde *n* = 2, 3, 4 y 6.

2.5.1 Propiedades térmicas y ópticas de los colorantes RED-PEG-n.

La serie de colorantes RED-PEG-n presenta propiedades térmicas, que se estudiaron mediante análisis termogravimétrico de 20 a 550°C y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados obtenidos a partir de estas pruebas se muestran en la Tabla 1. RED-PEG-2, RED-PEG-3, RED-PEG-4 y RED-PEG-6 mostraron valores de T_5 (temperatura a la que le compuesto pierde 5% de su peso) a 230°C, 296°C, 181.9°C y 225.2°C, respectivamente. Todos estos colorantes mostraron degradación drástica entre 300 y 350°C, dejando alrededor del 30% de residuos a 550°C. Se pudo ver que al aumentar la longitud de la cadena de oligoetilenglicol en el colorante disminuye la estabilidad térmica del mismo. Los puntos de fusión de los colorantes se midieron mediante DSC, obteniendo los siguientes valores: RED-PEG-2 ($T_m = 112.8^\circ\text{C}$), RED-PEG-3 ($T_m = 103.7^\circ\text{C}$), RED-PEG-4 ($T_m = 73.3^\circ\text{C}$), RED-PEG-6 ($T_m = 50.9^\circ\text{C}$). Cabe señalar que mientras más larga es la cadena de oligoetilenglicol más bajo es el punto de fusión (T_m); es bien sabido que el oligoetilenglicol tiene valores bajos de T_g y T_m debido a su extrema flexibilidad.

Tabla 1. Propiedades ópticas, térmicas y energéticas de los colorantes RED-PEG-n.

AZOCOMPUESTOS	RED-PEG-2	RED-PEG-3	RED-PEG-4	RED-PEG-6
Propiedades térmicas				
T_5 (°C)	230.4	251.8	181.9	225.2
T_{10} (°C)	282.6	296.0	258.2	274.7
T_m (°C)	112.8	103.7	73.3	50.9
Propiedades ópticas				
λ_{\max} (nm) CHCl_3	466	476	479	479
λ_{\max} (nm) THF	471	479	480	480
λ_{\max} (nm) CH_3OH	476	480	481	481

Propiedades electrónicas				
Momento Dipolar AM1, μ (D)	9.157	9.654	8.597	9.381
Momento Dipolar PM3, μ (D)	7.309	8.194	7.415	7.491

Las propiedades ópticas de los colorantes RED-PEG-n se estudiaron en solución mediante espectroscopia de absorción en la región UV-vis y los resultados se resumen en la Tabla 1. Dado que todos los colorantes RED-PEG-n pertenecen a la categoría “pseudostilbenos”, en estos colorantes las bandas π - π^* y n - π^* están totalmente sobrepuestas. Los espectros de absorción de estos colorantes mostraron diferentes longitudes de onda máximas de absorción dependiendo de la longitud de la cadena de oligoetilenglicol: RED-PEG-2 ($\lambda_{\max} = 466$ nm), RED-PEG-3 ($\lambda_{\max} = 476$ nm), RED-PEG-4 y RED-PEG-6 ($\lambda_{\max} = 479$ nm).

De los resultados obtenidos, se puede observar que al aumentar la longitud de la cadena de oligoetilenglicol en el colorante aumenta el momento dipolar y el carácter de transferencia de carga, desplazando la banda de absorción hacia el rojo. Por otro lado, si comparamos la longitud de onda de absorción de los colorantes en distintos disolventes (ver tabla 1), podemos observar que mientras mayor es la polaridad del disolvente, la banda de absorción se desplaza más hacia el rojo. Por ejemplo RED-PEG-2 mostró un máximo de absorción a $\lambda_{\max} = 466$ nm en CHCl_3 , $\lambda_{\max} = 471$ nm en THF y $\lambda_{\max} = 476$ nm en metanol, mientras que en colorantes que tienen segmentos de oligoetilenglicol más largos, tales como RED-PEG-6, el desplazamiento hacia el rojo debido al aumento de polaridad del disolvente es menos notable. Así, RED-PEG-6 presentó valores de máximo de absorción a $\lambda_{\max} = 479$ nm en CHCl_3 , $\lambda_{\max} = 480$ nm en THF y $\lambda_{\max} = 481$ nm en metanol.

Parte Experimental

III

3.1.- Condiciones generales

El tetraetilenglicol, hexaetilenglicol, NaI, tetrafluoroborato de 4-nitrobencendiazonio y 3,5-dihidroxibencilalcohol empleados en la síntesis se compraron a Aldrich y se utilizaron como se recibieron. El cloruro de tosilo se compró a la compañía Fluka y se uso sin necesidad de purificarlo. La N-metilnilina, piridina y la DMF se purificaron por destilación antes de ser empleados.

Los espectros FTIR se registraron en un espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100 con base de diamante. Por otro lado, los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los compuestos en solución de CDCl_3 , se registraron en un espectrofotómetro Bruker Avance 400 operado a 400 y 100 MHz para ^1H -RMN y ^{13}C -RMN respectivamente. Para los estudios de espectroscopía UV-vis, los azodendrones obtenidos se disolvieron tanto en THF como en CH_2Cl_2 calidad espectro y se registraron en un espectrofotómetro CARY 100 Scan, usando celdas de cuarzo de 1 cm de espesor.

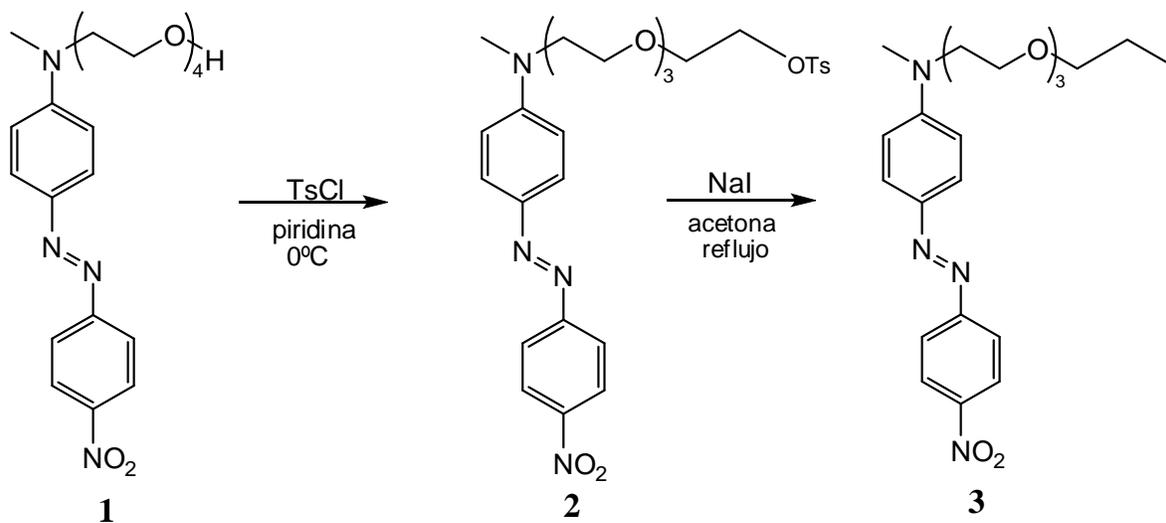
El modelado molecular y las optimizaciones de la geometría de las moléculas se llevaron a cabo, usando el programa HyperChemTM 6.03 para Windows, empleando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3. Se utilizó el algoritmo de Polak-Ribière con un límite de convergencia de 0.01 y un máximo de 5000 iteraciones.

3.2.- Síntesis de los colorantes RED-PEG-n

La síntesis y caracterización de los colorantes azoicos precursores, RED-PEG-4 y RED-PEG-6, que se utilizaron como materia prima para la síntesis de los azodendrones, se llevó a cabo siguiendo la metodología previamente reportada en la literatura por Rivera y colaboradores.^[3]

3.3.- Síntesis de la serie de azodendrones DN-RED-PEG-4 y DN-RED-PEG-6

La síntesis del azodendrón (3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-iloxi)fenil)metanol (DN-RED-PEG-4) se ilustra en la Figura 25



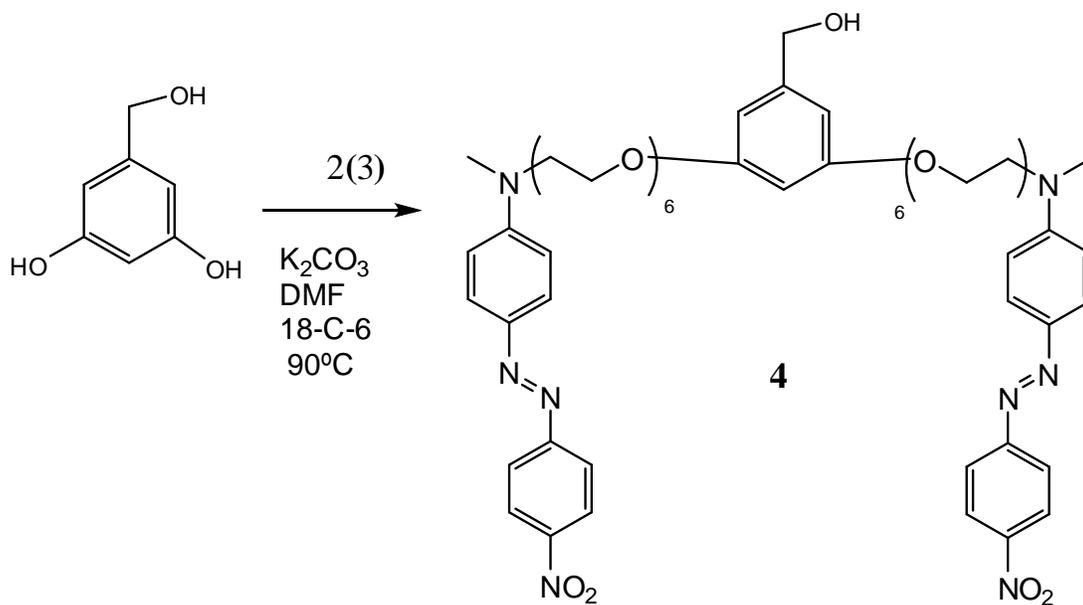


Figura 26. Síntesis de DN-RED-PEG-6

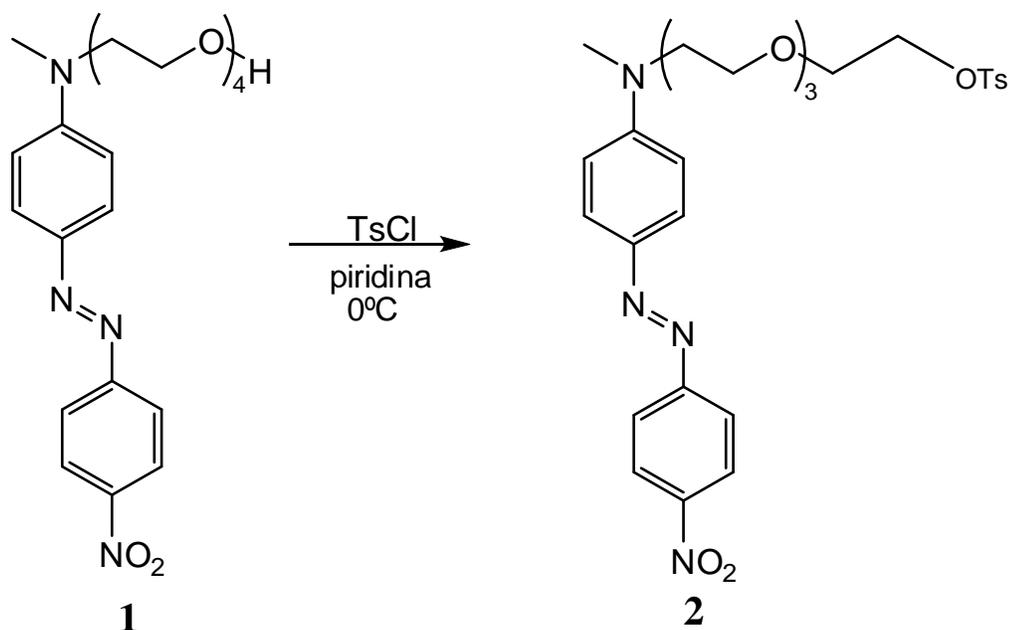
3.3.1 Síntesis del azo-dendrón DN-RED-PEG-4

(E)-2-(4-((4-nitrofenil) diazenil) fenil)- 5,8,11- trioxa -2- azatridecan -13- il 4- metilbencensulfonato (RED-PEG-4-Ts)

En un matraz de bola se colocó colorante azoico RED-PEG-4 **1** (0.6 g, 1.388 mmol) y se adicionaron 10 mL de piridina como disolvente con agitación constante. La mezcla de reacción se enfrió en baño de hielo y acetona para alcanzar una temperatura de -10°C . Se espero hasta llegar al equilibrio térmico y en seguida se añadió cloruro de tosilo (0.3 g, 1.57 mmol) en tres porciones equivalentes a distintos tiempos, ya que la reacción de tosilación es exotérmica y sólo se ve favorecida a temperaturas bajo cero. La reacción se dejo bajo atmósfera de nitrógeno y en refrigeración durante dos días.

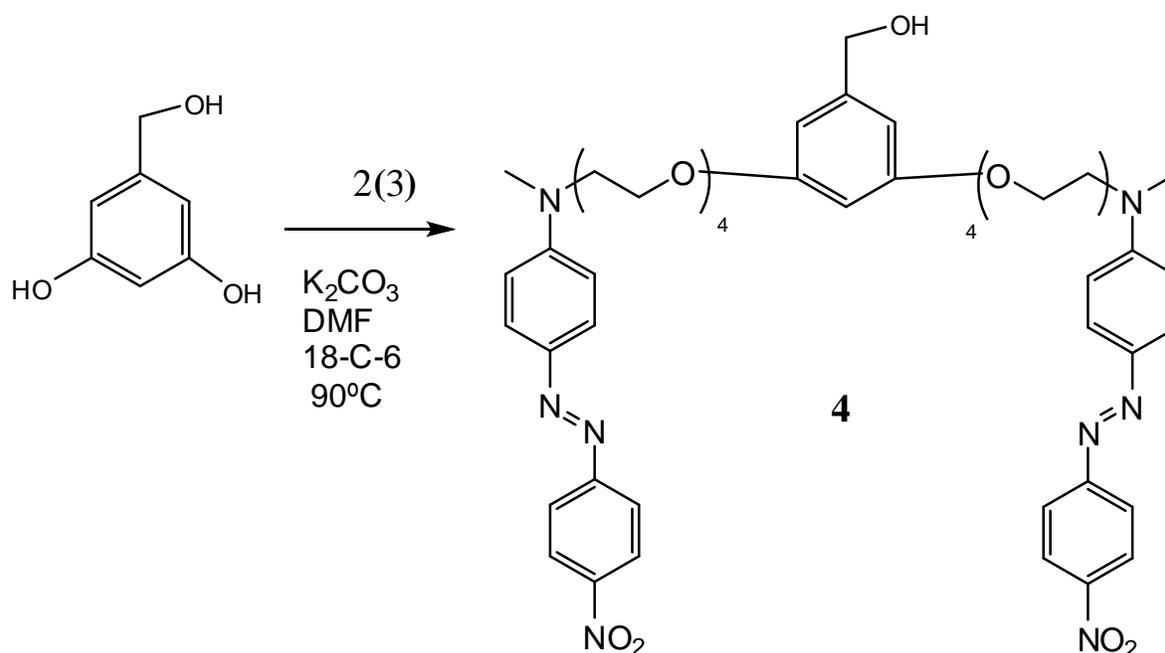
El producto crudo tosilado se aisló preparando 100 mL de una solución acuosa de HCl 50/50, a la cual se agregó la mezcla de reacción con el fin de neutralizar la piridina. Posteriormente, se realizaron extracciones con cloroformo para separar el compuesto de la fase acuosa. Una vez realizadas las extracciones, se lavó la fase

orgánica con agua para eliminar el cloruro de tosilo remanente y se hicieron lavados con Na_2CO_3 para neutralizar las trazas remanentes de HCl. Finalmente, la solución del tosilato obtenido RED-PEG-4-Ts se secó con MgSO_4 y se concentró a presión reducida. Se obtuvieron (0.61 g, 1.04 mmol) de RED-PEG-4-Ts. Rendimiento 76.5%



(E)-N-(2-(2-(2-(2-iodoethoxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-N-metil-4-(4-nitrofenil) diazenil) anilina (RED-PEG-4-I) **3**

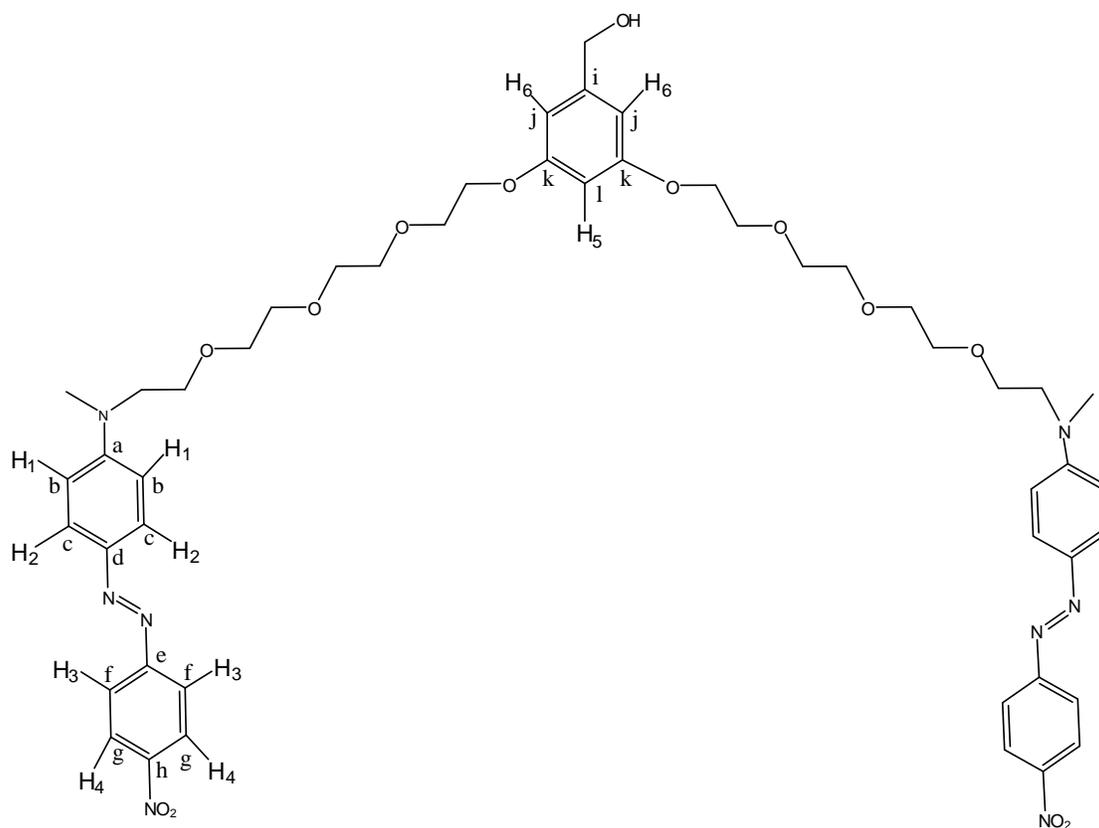
En un matraz de bola fondo plano se colocó RED-PEG-4-Ts **2** (0.61g, 1.04 mmol); se agregó NaI (0.35 g, 2.33 mmol) y 10 mL de acetona como disolvente. La reacción se dejó a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno con agitación constante durante 24 horas, para dar el yoduro de alquilo correspondiente **3** (RED-PEG-4-I). Dado que el intermediario que se obtiene es un agente alquilante altamente inestable, se tiene que efectuar la reacción de alquilación inmediatamente después de su aislamiento.



FTIR (KBr): 3422 (OH), 2885 (stretching, CH_2 , CH_3), 1736, 1596 (stretching, $C=C$ aromático, 1505 (NO_2), 1438 ($N=N$), 1331 ($C-N$), 1108 ($C-O$), 811, 678 (fuera de plano, $H-C=$ aromático) cm^{-1}

1H -RMN ($CDCl_3$, 400 MHz, ver esquema 1): 8.32 (d, 4H, H^4 , $J = 9.06$ Hz), 7.93 (d, 4H, $J = 9.06$ Hz, H^3), 7.88 (d, 4H, $J = 9.32$, H^2), 6.77 (d, 4H, $J = 9.32$ Hz, H^1), 6.51 (s, 2H, H^6), 6.39 (s, 1H, H^5), 4.59 (s, 2H, CH_2-OH), 4.07 (m, 4H, OCH_2), 3.81 (t, 4H, CH_2-N), 3.68 (m, 28H, OCH_2), 3.13 (s, 6H, CH_3-N) ppm.

^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 100 MHz, ver esquema 1): 160.29 (2C, Ck), 157.01 (2C, Ce), 152.78 (2C, Ca), 147.58 (2C, Ch), 143.94 (2C, Cd), 143.62 (1C, Ci), 126.32 (4C, Cc), 124.90 (4C, Cg), 122.81 (4C, Cf), 111.74 (4C, Cb), 105.58 (2C, Cj), 101.10 (1C, Cl), 71.06, 71.03, 70.93, 69.92, 68.79 (14C, todos los OCH_2), 67.67 (1C, CH_2-OH), 52.43 (2C, CH_2-N), 39.59 (2C, CH_3-N) ppm.



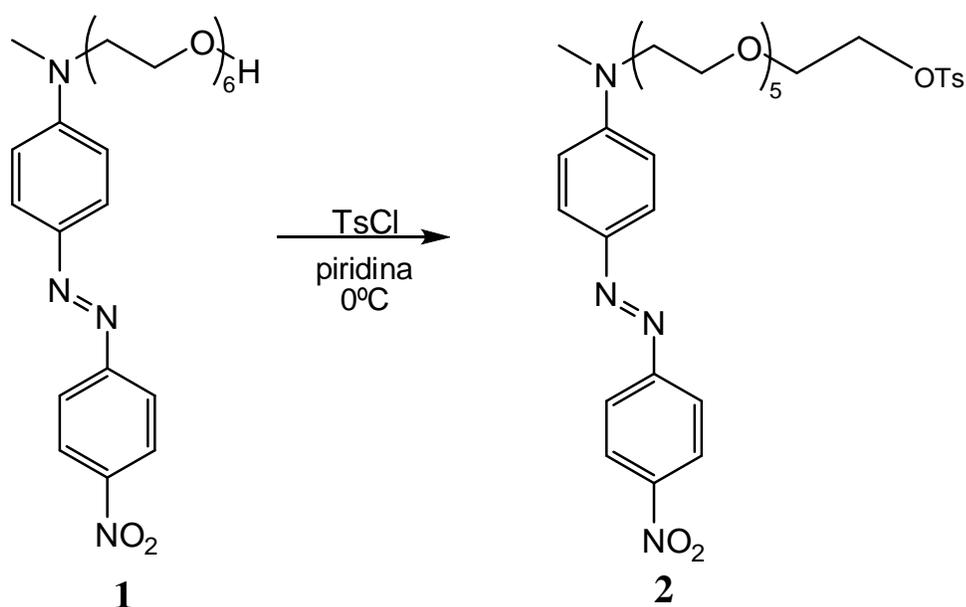
Esquema 1

3.3.2 Síntesis del azo-dendrón DN-RED-PEG-6

(E)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azanonadecan-19-il 4-metilbencensulfonato (RED-PEG-6-Ts) **2**

En un matraz de bola se colocó RED-PEG-6 **1** (1.5 g, 2.88 mmol) y se adicionaron 15 mL de piridina como disolvente. La mezcla de reacción se agitó y enfrió en baño de hielo y acetona hasta alcanzar una temperatura de -10°C ; se esperó hasta llegar al equilibrio térmico y enseguida se añadió cloruro de tosilo (0.8 g, 4.19 mmol) en tres porciones equivalentes a distintos tiempos, ya que la reacción de tosilación es exotérmica y sólo se ve favorecida a temperaturas bajo cero. La reacción se dejó bajo atmosfera de nitrógeno y en refrigeración durante dos días.

Una vez completado el tiempo de reacción, el producto crudo RED-PEG-6-Ts se aisló preparando 100 mL de una solución acuosa de HCl 50: 50, en la cual se vertió la mezcla de reacción con el fin de neutralizar la piridina. Posteriormente, se realizaron extracciones con cloroformo para separar nuestro compuesto de la fase acuosa. Una vez realizadas las extracciones, la fase orgánica se lavó con agua para eliminar el cloruro de tosilo remanente. Además se realizaron lavados con Na₂CO₃ para neutralizar las trazas de HCl. Posteriormente, la solución se secó con MgSO₄ y concentró a presión reducida. Finalmente, se obtuvo el tosilato correspondiente RED-PEG-6-Ts (**2**) (1.57 g, 2.32 mmol). Rendimiento: 80.64%.

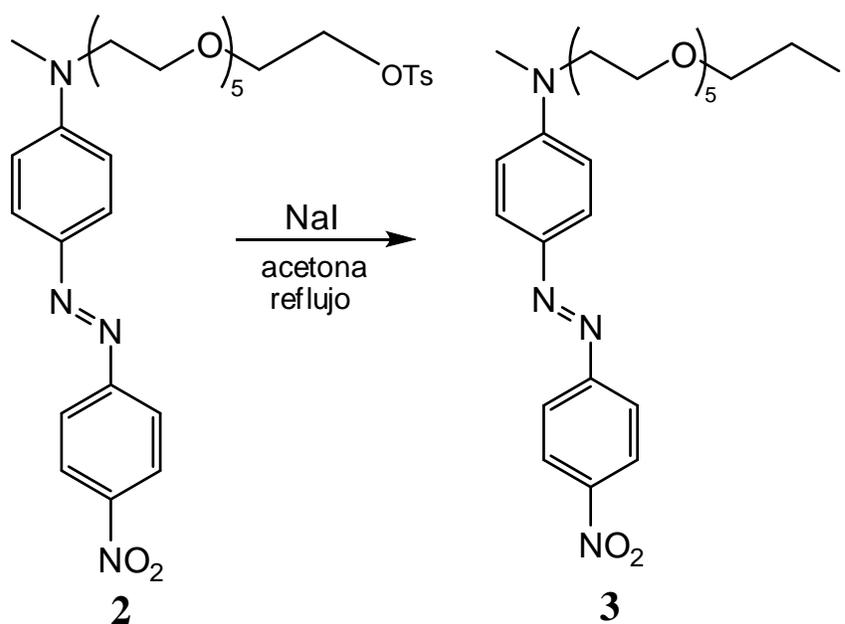


(E)-17-iodo-N-metil-N-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan-1-amina (RED-PEG-6-I) **3**

En un matraz bola de fondo plano se colocó RED-PEG-6-Ts (**2**) (1.57 g, 2.32 mmol) y se agregó NaI (0.425 g, 2.78 mmol) con 20 mL de acetona como disolvente. La reacción se dejó a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno con agitación constante durante 24 horas, para dar el yoduro de alquilo correspondiente (RED-PEG-6-I) **3**. Dado que el intermediario que se obtiene es un agente

alquilante altamente inestable, se debe efectuar la reacción de alquilación inmediatamente después de su aislamiento.

Una vez concluido el tiempo de reacción, la mezcla se filtró para eliminar el NaI remanente, así como el tosilato de sodio (TsONa) formado durante la reacción. Se notó la presencia del compuesto iodado así como parte del RED-PEG-6 que no reaccionó, estos fueron separados por cromatografía en columna utilizando una mezcla de disolventes cloroformo: acetona 95: 5. Finalmente se evaporó a presión reducida y se obtuvo RED-PEG-6-I como un sólido rojo (1.43 g, 2.26 mmol). Rendimiento: 98%

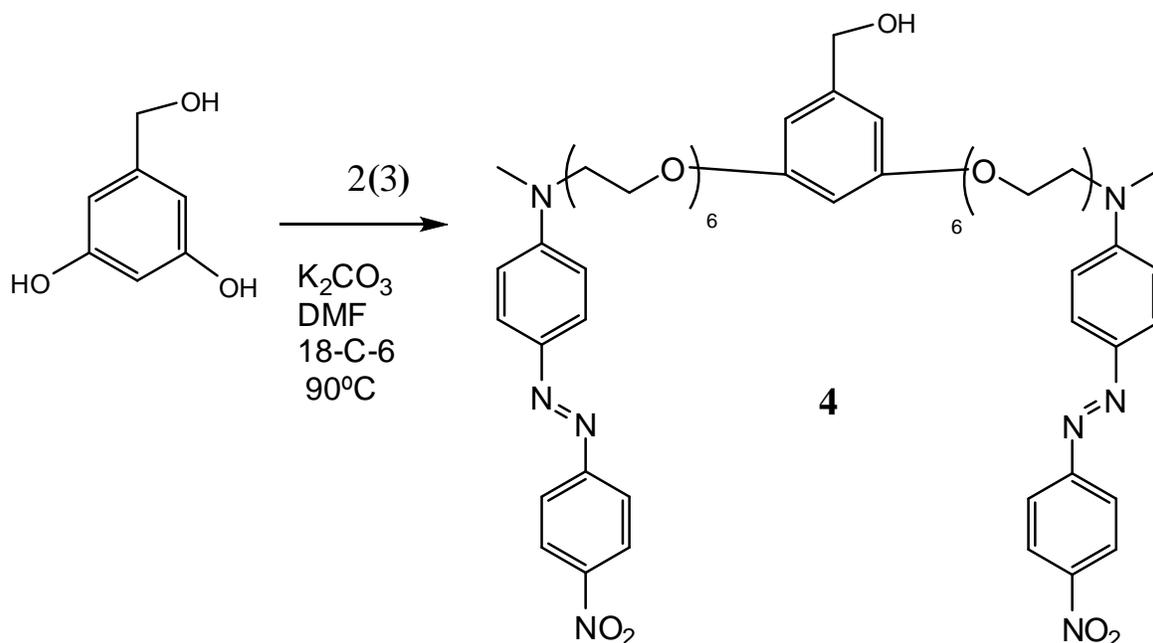


Síntesis del azodendrón (3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azanonadecan-19-yloxi)fenil)metanol (DN-RED-PEG-6) **4**

Se hicieron reaccionar alcohol 3,5 dihidroxi bencílico (0.16 g, 1.14 mmol) en presencia de RED-PEG-6-I (**3**) (1.43 g, 2.28 mmol), utilizando K_2CO_3 (0.63 g, 4.55 mmol) como base, 20 mL de DMF como disolvente y 18-éter-6-corona como co-catalizador; la reacción se dejó a refluxo durante 4 días. Posteriormente, se evaporó la DMF y se purificó el dendrón mediante cromatografía en columna en

silica gel, utilizando como eluente primero cloroformo 100%, después cloroformo: acetona 95:5, posteriormente cloroformo: acetona 90:10 y finalmente cloroformo: etanol 92:8, obteniéndose 1.2899 gramos una mezcla de compuestos de RED-PEG-6 y DN-RED-PEG-6 **4**.

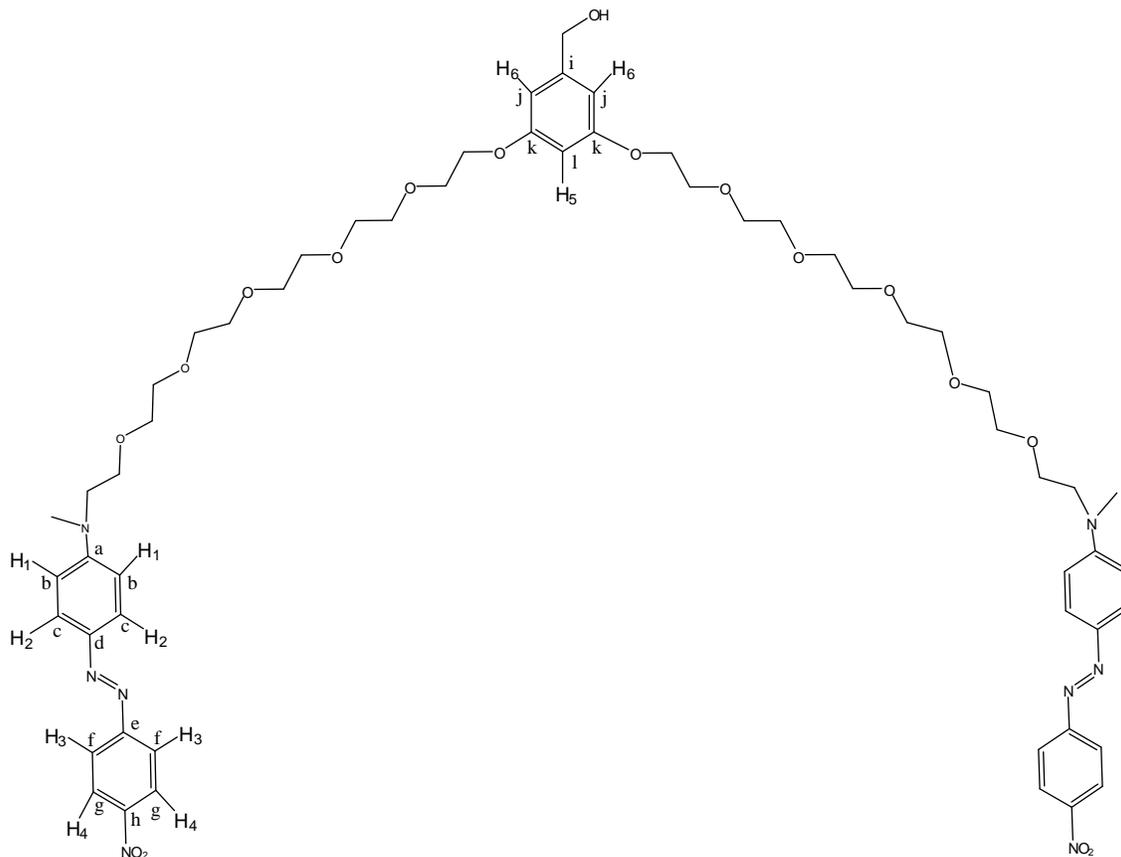
Para poder separar ambos compuestos, se utilizó la técnica de cromatografía en placa preparativa, ya que las polaridades de ambos compuestos son muy parecidas y en columna no se lograban separar. Para esto, se tomó una muestra de 150 mg, la cual se colocó en la placa y se eluyó con acetona. Una vez aislado el dendrón, se raspó la sílice y se liberó el compuesto utilizando acetona como disolvente. La acetona se evaporó, obteniéndose DN-RED-PEG-6 (0.392 g, 0.342 mmol) como un sólido color rojo brillante capaz de formar películas. Rendimiento: 30.29%



FTIR (KBr): 3422 (OH), 2885 (stretching, CH_2 , CH_3), 1736, 1596 (stretching, C=C aromático), 1505 (NO_2), 1438 (N=N), 1331 (C-N), 1108 (C-O), 811, 678 (fuera de plano, H-C= aromático) cm^{-1}

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz, ver esquema 2): 8.32 (d, 4H, H^4 , $J = 8.81$ Hz), 7.91 (d, 4H, $J = 8.81$ Hz, H^3), 7.88 (d, 4H, $J = 9.32$, H^2), 6.77 (d, 4H, $J = 9.32$ Hz, H^1), 6.54 (s, 2H, H^6), 6.42 (s, 1H, H^5), 4.59 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.09 (m, 4H, OCH_2), 3.81 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.67 (m, 16H, OCH_2), 3.13 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$) ppm.

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz, ver esquema 2): 160.12 (2C, Ck), 156.98 (2C, Ce), 152.75 (2C, Ca), 147.56 (2C, Ch), 143.93 (2C, Cd), 143.85 (1C, Ci), 126.33 (4C, Cc), 124.91 (4C, Cg), 122.81 (4C, Cf), 111.72 (4C, Cb), 105.87 (2C, Cj), 101.19 (1C, Cl), 70.86, 70.75, 70.51, 69.81, 68.67, 67.70 (todos los OCH_2), 65.20 (1C, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 52.26 (2C, $\text{CH}_2\text{-N}$), 39.59 (2C, $\text{CH}_3\text{-N}$) ppm.



Esquema 2

Resultados y Discusión

IV

4.1.- Modelado Molecular

Se realizaron estudios de modelado molecular y se determinaron las principales propiedades fisicoquímicas para los azo-dendrones obtenidos: (3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-iloxi)fenil) metanol (DN-RED-PEG-4) (**Figura 27**) y (3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azanonadecan-19-iloxi)fenil) metanol (DN-RED-PEG-6) (**Figura 28**), con ayuda del programa Hyperchem for Windows 6.0, utilizando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3, tomando en cuenta la aproximación de Polar-Ribière.

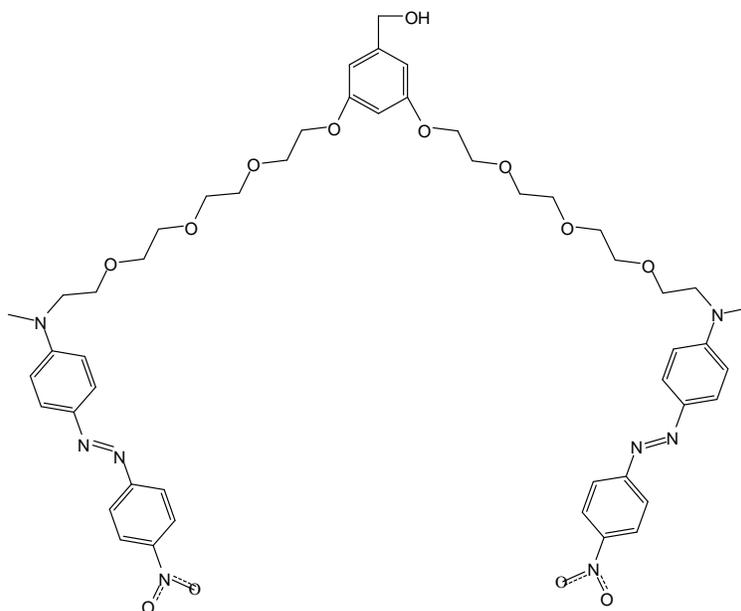


Figura 27. Estructura del azo-dendrón **DN-RED-PEG-4**

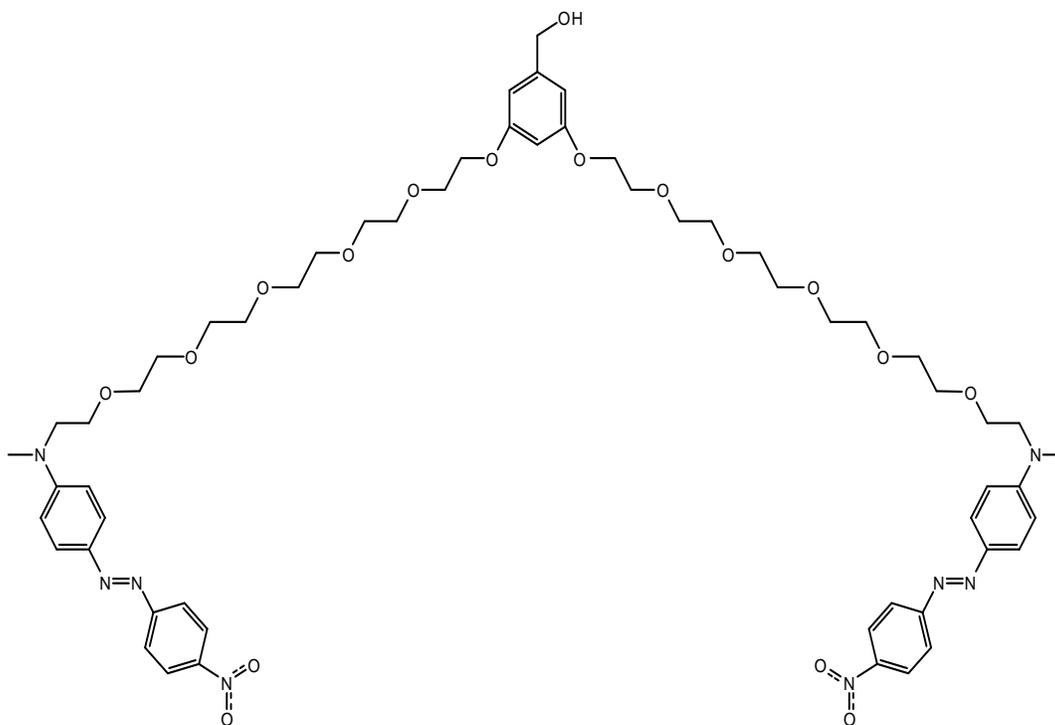


Figura 28. Estructura del azo-dendrón **DN-RED-PEG-6**

4.1.1.- Modelado Molecular para el azo-dendrón DN-RED-PEG-4

Las principales propiedades fisicoquímicas de los azo-dendrones sintetizados (3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11-trioxa-2-azanotridecan-13-iloxi) fenil) metanol (DN-RED-PEG-4) y (3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azonadecan-19-iloxi) fenil) metanol (DN-RED-PEG-6) se calcularon mediante los métodos semi-empíricos PM3 y AM1. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades del dendrón de RED-PEG-4 calculadas por los métodos semi-empíricos AM1 y PM3

Dendron DN-RED-PEG-4		
Propiedades	Método	
	AM1	PM3
Energía total [kcal/mol]	-297712.5313	-272930.7188
Energía de enlace [kcal/mol]	-13317.1718	-13332.84863
Calor de formación [kcal/mol]	-139.17468	-154.85119
Energía electrónica [kcal/mol]	-2861209.75	-2823525.25
Energía nuclear [kcal/mol]	2563497	2550594.5
Momento dipolar [D]	16.88	15.13
HOMO (eV)	-8.59	-8.81
LUMO (eV)	-1.49	-1.58

La Figura 29 muestra la geometría optimizada del azo-dendron de DN-RED-PEG-4. Como se puede apreciar, las unidades de azobenceno amino-nitro sustituidas se alejan lo más posible del grupo fenilo de la unidad de alcohol 3,5 dihidroxi bencílico, formando una especie de pinza, donde los segmentos de oligoetilenglicol actúan como espaciadores.

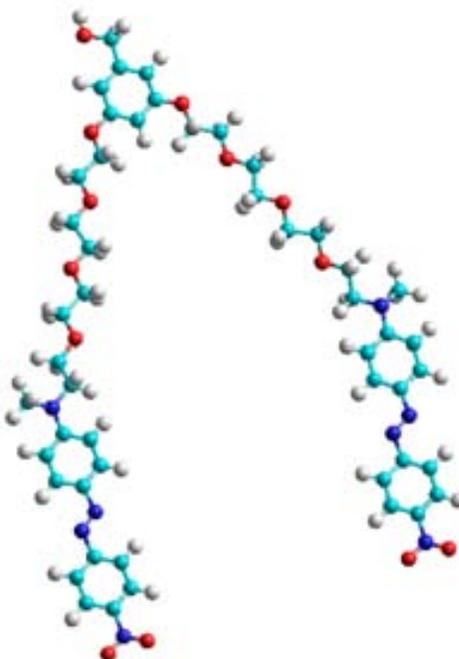
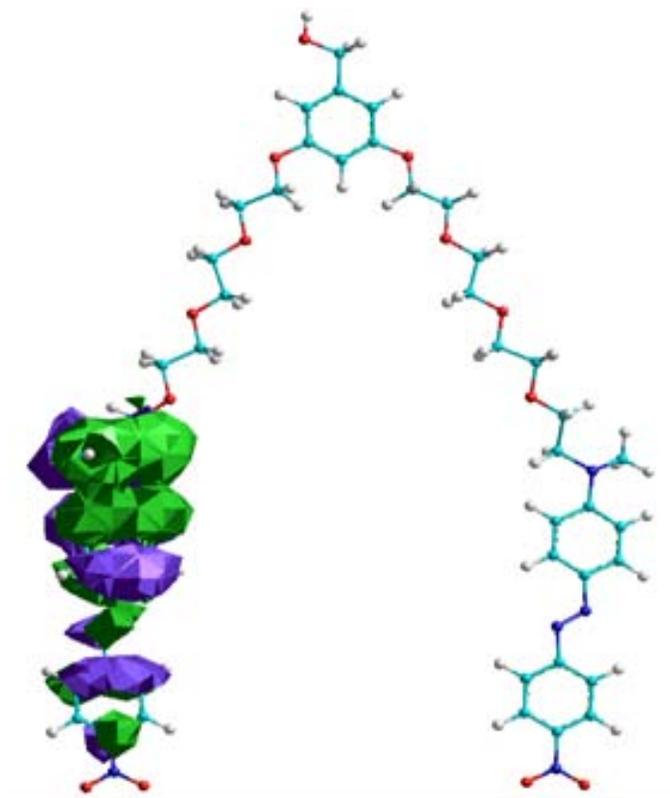


Figura 29. Geometría optimizada para el azo-dendron DN-RED-PEG-4

La Figura 30 muestra los orbitales para el HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de la molécula de DN-RED-PEG-4. Como se puede apreciar, la mayor parte de los orbitales del HOMO se encuentran localizados principalmente en el grupo fenilo de la unidad de azobenceno que contiene el grupo amino, ya que por ser altamente donador, incrementa la densidad electrónica de éste.

Por otro lado, la mayor parte de los orbitales del LUMO se encuentran localizados primordialmente en el grupo fenilo de la unidad de azobenceno sustituida con el grupo nitro, que por ser altamente atractor, disminuye la densidad electrónica de éste.

HOMO



LUMO

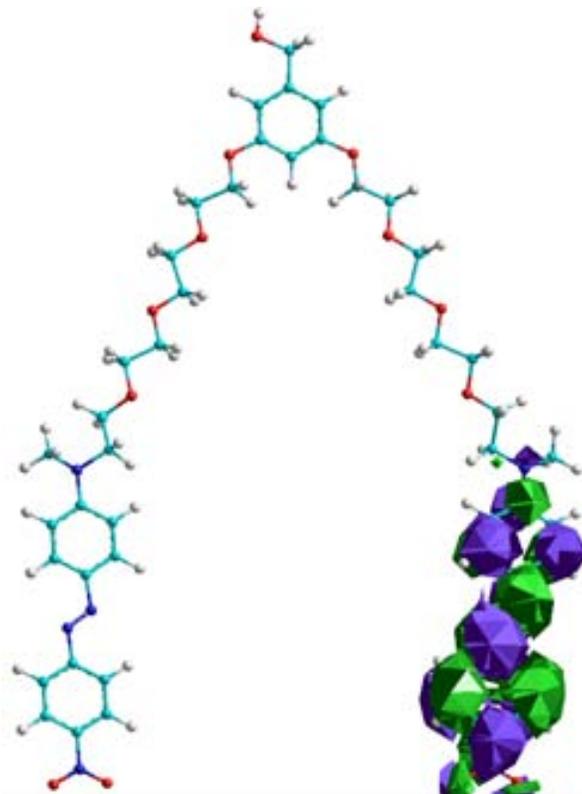


Figura 30. Representación de los orbitales HOMO y LUMO de DN-RED-PEG-4

4.1.2.- Modelado Molecular para el azo-dendrón DN-RED-PEG-6

Al realizar los estudios del modelado molecular para el azo-dendrón DN-RED-PEG-6 se obtuvieron los siguientes resultados (**Tabla 3**).

Tabla 3. Propiedades del dendrón con unidades de RED-PEG-6 calculadas por los métodos semi-empíricos AM1 y PM3

Propiedades	Método	
	AM1	PM3
Energía total [kcal/mol]	-355990.7188	-327559.1563
Energía de enlace [kcal/mol]	-15943.0703	-15926.999
Calor de formación [kcal/mol]	-326.085	-310.014
Energía electrónica [kcal/mol]	-3500309.75	-3451120.75
Energía nuclear [kcal/mol]	3144319	3123561.5
Momento bipolar [D]	16.99	15.16
HOMO (eV)	-8.57	-8.80
LUMO (eV)	-1.44	-1.58

La Figura 31 muestra la geometría optimizada del azo-dendron DN-RED-PEG-6. En este compuesto se observa un comportamiento muy similar al del azo-dendron DN-RED-PEG-4 es decir; que las unidades de azobenceno se alejan lo más posible del anillo de la unidad de alcohol 3,5 dihidroxibencílico, formando una pinza molecular, sólo que en este caso los espaciadores son de mayor longitud.

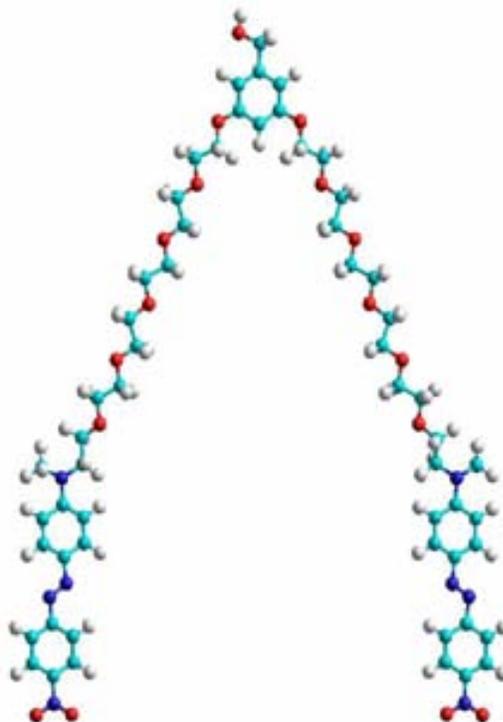
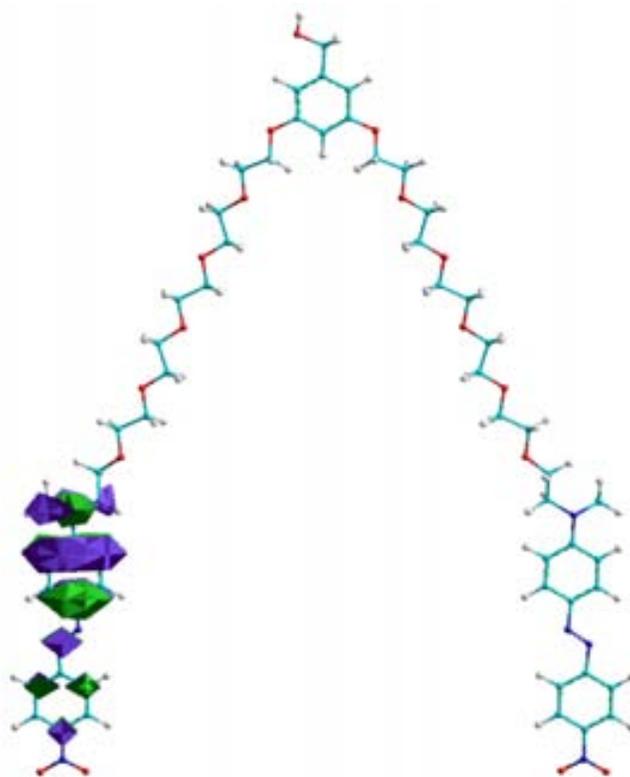


Figura 31. Geometría optimizada para el azo-dendron DN-RED-PEG-6.

La Figura 32 ilustra los orbitales para el HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de la molécula de DN-RED-PEG-6. Como se puede ver, la mayoría de los orbitales del HOMO se encuentran situados en el grupo fenilo de la unidad de azobenceno aminada. Siendo el grupo amino altamente donador, este incrementa notablemente la densidad electrónica de este anillo bencénico. En contraste, la mayoría de los orbitales del LUMO se concentran primordialmente en el grupo fenilo de la unidad nitrada de azobenceno. El grupo nitro por ser altamente aceptor de electrones, disminuye notablemente la densidad electrónica de este grupo fenilo.

HOMO



LUMO

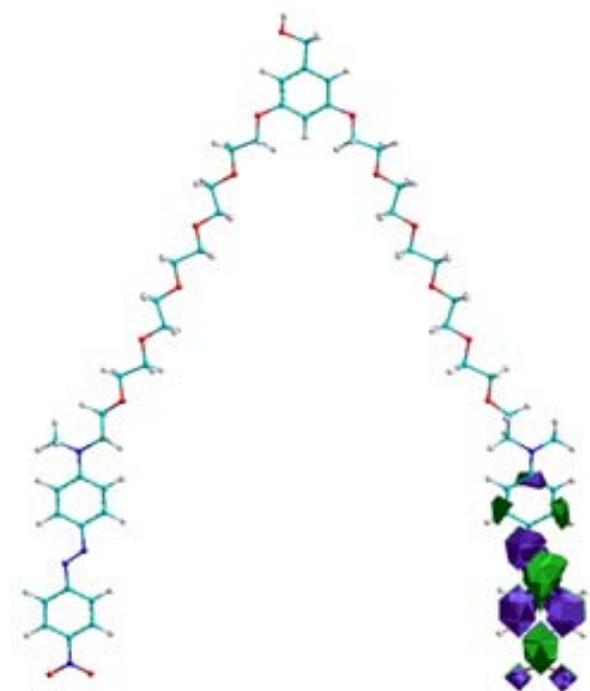


Figura 32. Representación de los orbitales HOMO y LUMO de DN-RED-PEG-6

4.2.- Síntesis de los colorantes RED-PEG-4 y RED-PEG-6.

La síntesis de los colorantes RED-PEG-4 y RED-PEG-6 se llevo a cabo de acuerdo a la metodología previamente reportada en la literatura por Rivera *et al*⁶, la cual se ilustra en la Figura 33.

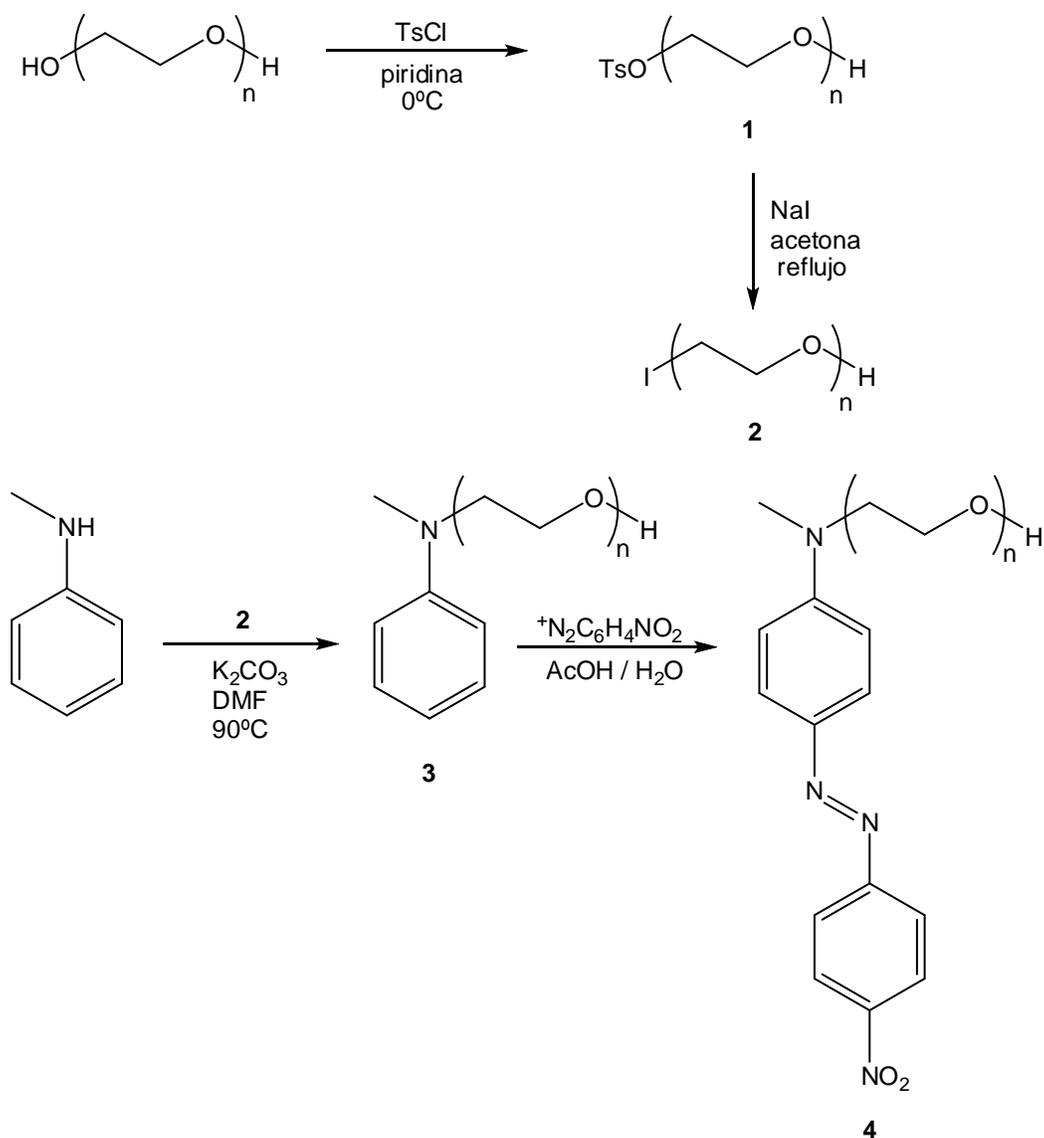


Figura 33. Síntesis de los colorantes amino sustituidos con cadenas de oligoetilenglico n = 4 y 6.

Para la síntesis de estos colorantes, se hizo reaccionar el oligoetilenglicol adecuado (tetra o hexaetilenglicol) en presencia de cloruro de tosilo y piridina para dar el tosilato correspondiente **1**. El compuesto resultante de la reacción anterior se trató en presencia de NaI y acetona, para dar el yoduro de alquilo correspondiente **2**. Dado que este intermediario es un agente alquilante altamente inestable, se efectuó la reacción de alquilación inmediatamente después. Posteriormente, la N-metilanilina se hizo reaccionar en presencia de **2** utilizando Na₂CO₃ como base y DMF como disolvente para obtener el amino alcohol correspondiente **3**. Finalmente, este intermediario se hizo reaccionar en presencia tetrafloroborato de 4-nitro bencendiazonio, utilizando ácido acético al 50%, para obtener vía una reacción de copulación el colorante deseado RED-PEG-n (**4**).

Una vez que se obtuvo el RED-PEG-4 y el RED-PEG-6 se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y resonancia magnética nuclear ¹H-RMN y ¹³C-RMN. Los datos obtenidos corresponden exactamente con los reportados en la literatura, por lo que se confirmó que los productos obtenidos fueron los esperados.⁶

4.3.- Síntesis de los azo-dendrones DN-RED-PEG-n

4.3.1.- Síntesis de DN-RED-PEG-4

El azo-dendrón DN-RED-PEG-4 se sintetizó a partir del colorante azoico RED-PEG-4 de acuerdo a la secuencia sintética que se ilustra en la Figura 34.

Primeramente, RED-PEG-4 **1** se hizo reaccionar con cloruro de tosilo y piridina para dar el tosilato correspondiente **2**. Este intermediario se trató en presencia de NaI y acetona a reflujo, para dar el yoduro de alquilo correspondiente **3**. Dado que este compuesto es un agente alquilante altamente inestable, se efectuó la reacción de Williamson inmediatamente después en presencia el alcohol

3,5-dihidroxi bencílico utilizando K_2CO_3 como base y DMF como disolvente para así obtener el dendron DN-RED-PEG-4 (**4**).

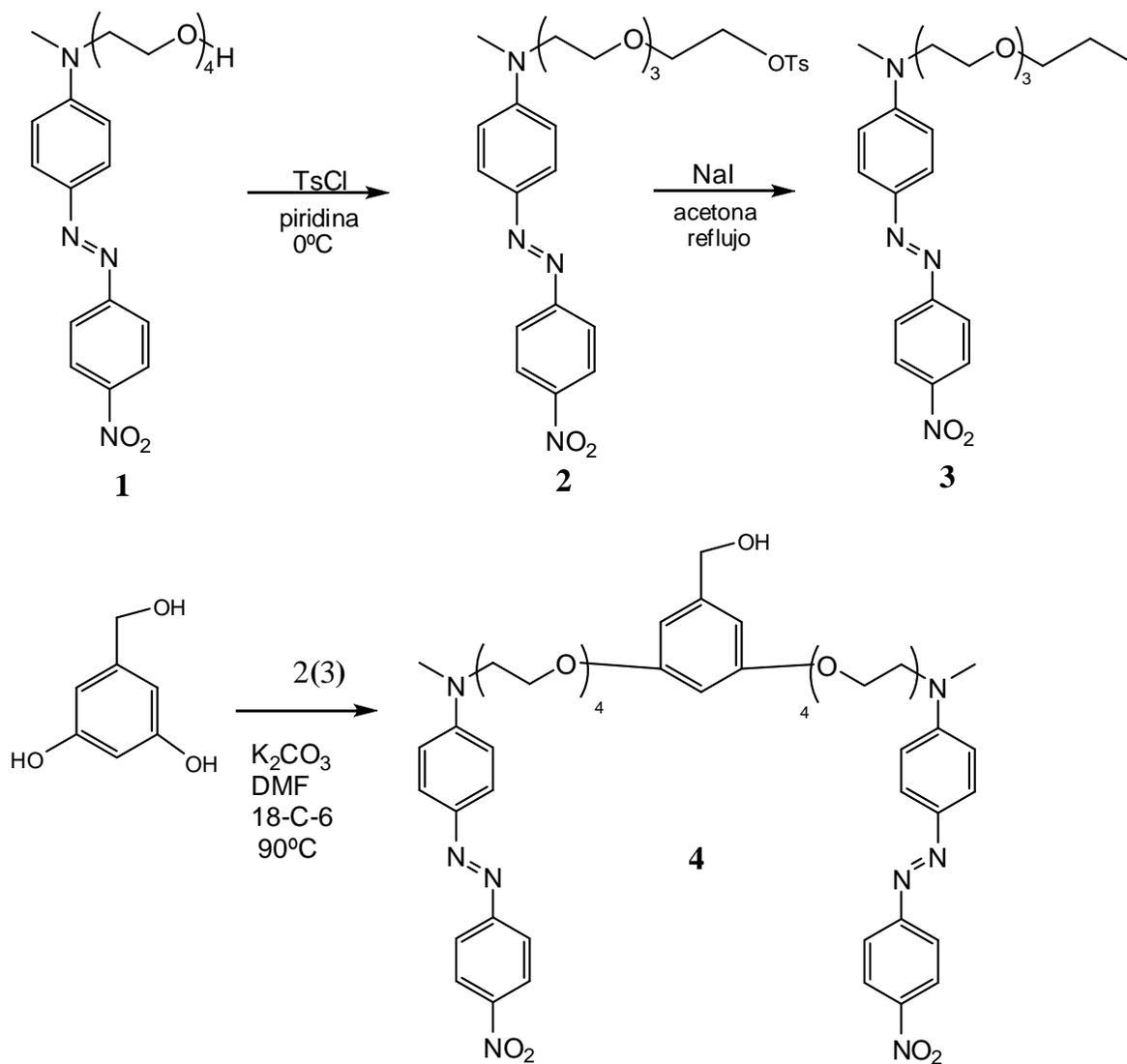


Figura 34. Secuencia sintética del DN-RED-PEG-4

4.3.2.- Síntesis de DN-RED-PEG-6

De manera análoga, el DN-RED-PEG-6 se sintetizó a partir del colorante azoico RED-PEG-6 de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Figura 35).

Primero, el RED-PEG-6 **1** se hizo reaccionar en presencia de cloruro de tosilo y piridina para dar el tosilato correspondiente **2**. El compuesto resultante se trató con NaI y acetona a reflujo, para dar el yoduro de alquilo correspondiente **3**. Dado que este intermediario es muy inestable, se efectuó la siguiente reacción de eterificación inmediatamente después en presencia del alcohol 3,5-dihidroxi bencílico usando K_2CO_3 como base y DMF como disolvente, par obtener el dendron DN-RED-PEG-6 (**4**).

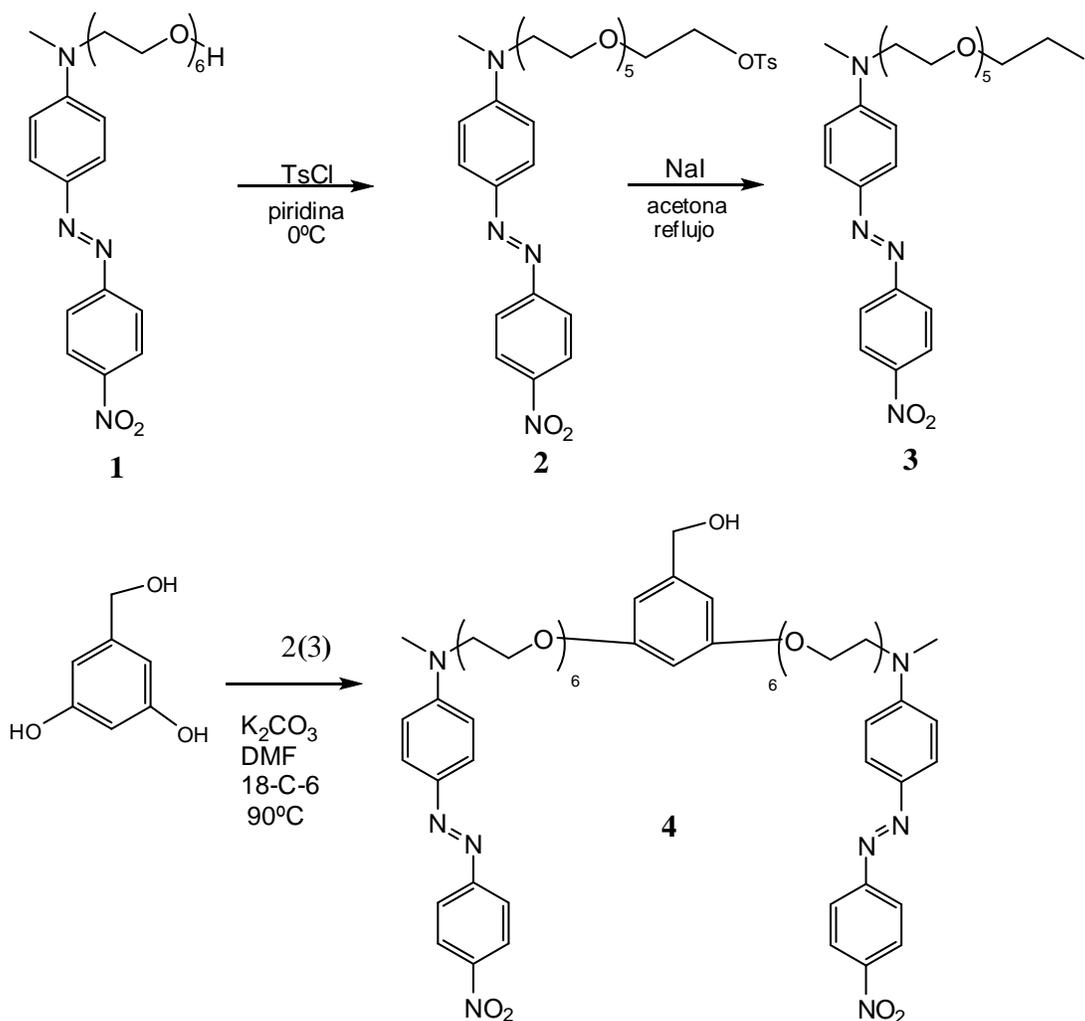


Figura 35. Secuencia sintética del DN-RED-PEG-6

4.4.- Caracterización espectroscópica de los azo-dendrones

4.4.1.- Caracterización del azo-dendrón DN-RED-PEG-4

El dendron DN-RED-PEG-4 (**Figura 36**) se caracterizó primeramente por espectroscopia de Infrarrojo FTIR en pastilla de KBr. El espectro de este compuesto mostró una banda a 3422 cm^{-1} debida al grupo OH, seguida de una banda intensa a 2885 cm^{-1} debida a los metilos y metilenos presentes en la molécula. Por otro lado, también se observan bandas adicionales características de otros grupos funcionales presentes en el compuesto a: 1595 (C=C aromático), 1505 (NO_2), 1438 (N=N), 1331 (C-N), 1108 (C-O), 811 , 678 (fuera de plano, H-C= aromático) cm^{-1} .

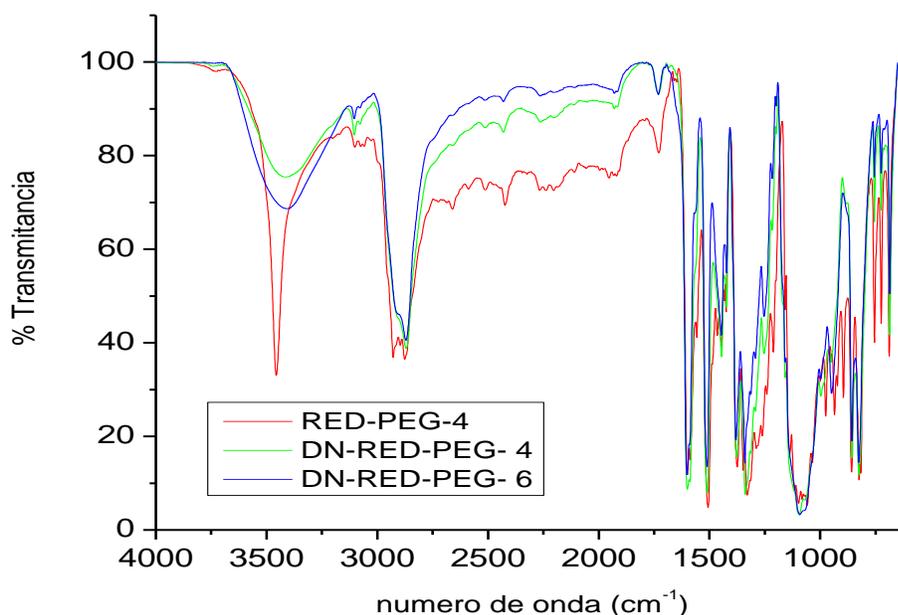


Figura 36. Espectro FTIR de los dendrones DN-RED-PEG-n

Asimismo, el DN-RED-PEG-4 se caracterizó por resonancia magnética nuclear ^1H -RMN (**Figura 37**) y ^{13}C -RMN (**Figura 38**). Como se puede observar el espectro ^1H -RMN del dendron DN-RED-PEG-4, mostró 5 señales en la zona aromática debidas a los protones de la unidad de azobenceno y el grupo fenilo a 8.32 ppm (4H orto al grupo NO_2), 7.93 ppm (4H orto al grupo N=N), 7.88

(4H orto al grupo N=N), 6.77 (4H, orto al grupo NH₂), 6.51 (2H, orto al CH₂-OH) y 6.39 (1H, meta al CH₂-OH). Además en la zona alifática se observan 4 señales: un singulete a 4.59 ppm (2H, CH₂-OH), dos tripletes a 4.07 y 3.81 ppm, y un multiplete a 3.68 ppm (32H, metilenos OCH₂ presentes en las cadenas de oligoetilenglicol); finalmente, se observa un singulete a 3.2 ppm (6H, grupos CH₃-N).

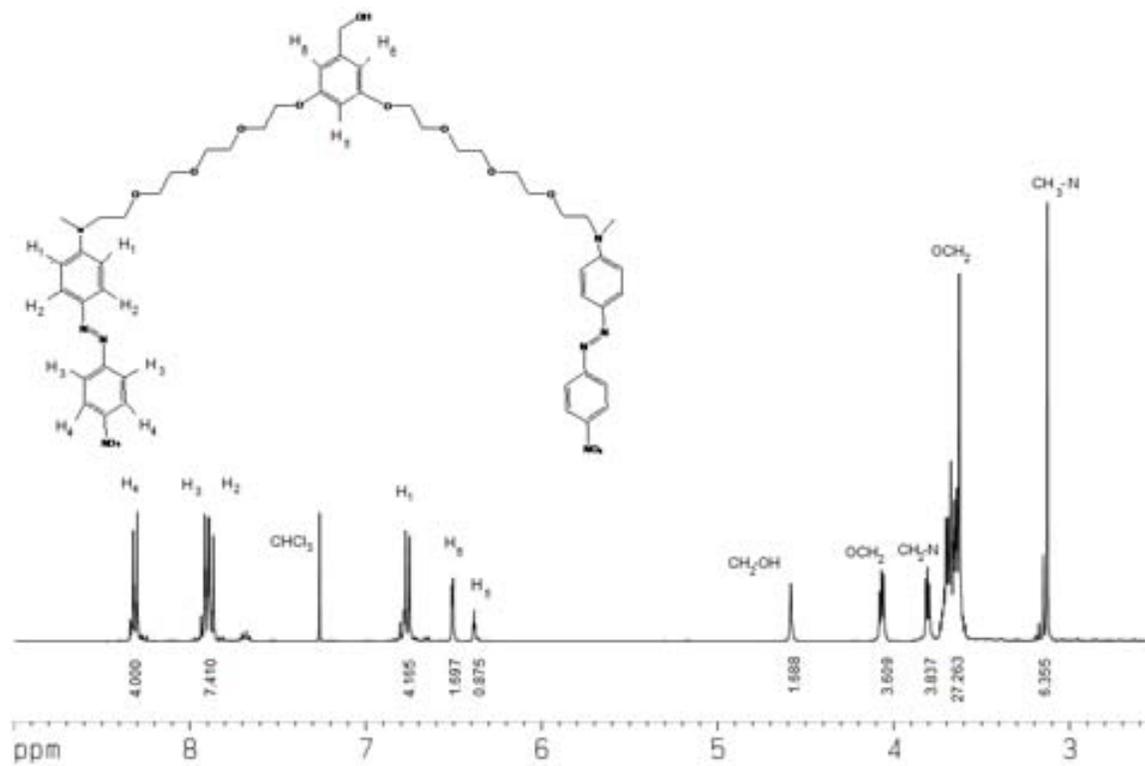


Figura 37. Espectro ¹H-RMN del dendrón con unidades de RED-PEG-4

El espectro ¹³C-RMN de este dendron (**Figura 38**) mostró 12 señales en la zona aromática a 160.29 (2C), 157.01 (2C), 152.78 (2C), 147.58 (2C), 143.94 (2C), 143.62 (1C), 126.32 (4C), 124.90 (4C), 122.81 (4C), 111.74 (4C), 105.58 (2C), 101.10 (1C) debidas a los 8 tipos de carbonos aromáticos presentes en la estructura del dendrón. Además, se observan varias señales en la zona alifática a 71.06, 71.03, 70.93, 69.92, 68.79 (14C, todos los OCH₂), 67.67 (1C, CH₂-OH), 52.43 (2C, CH₂-N), 39.59 (2C, CH₃-N), debidas a todos los carbonos alifáticos presentes en la molécula.

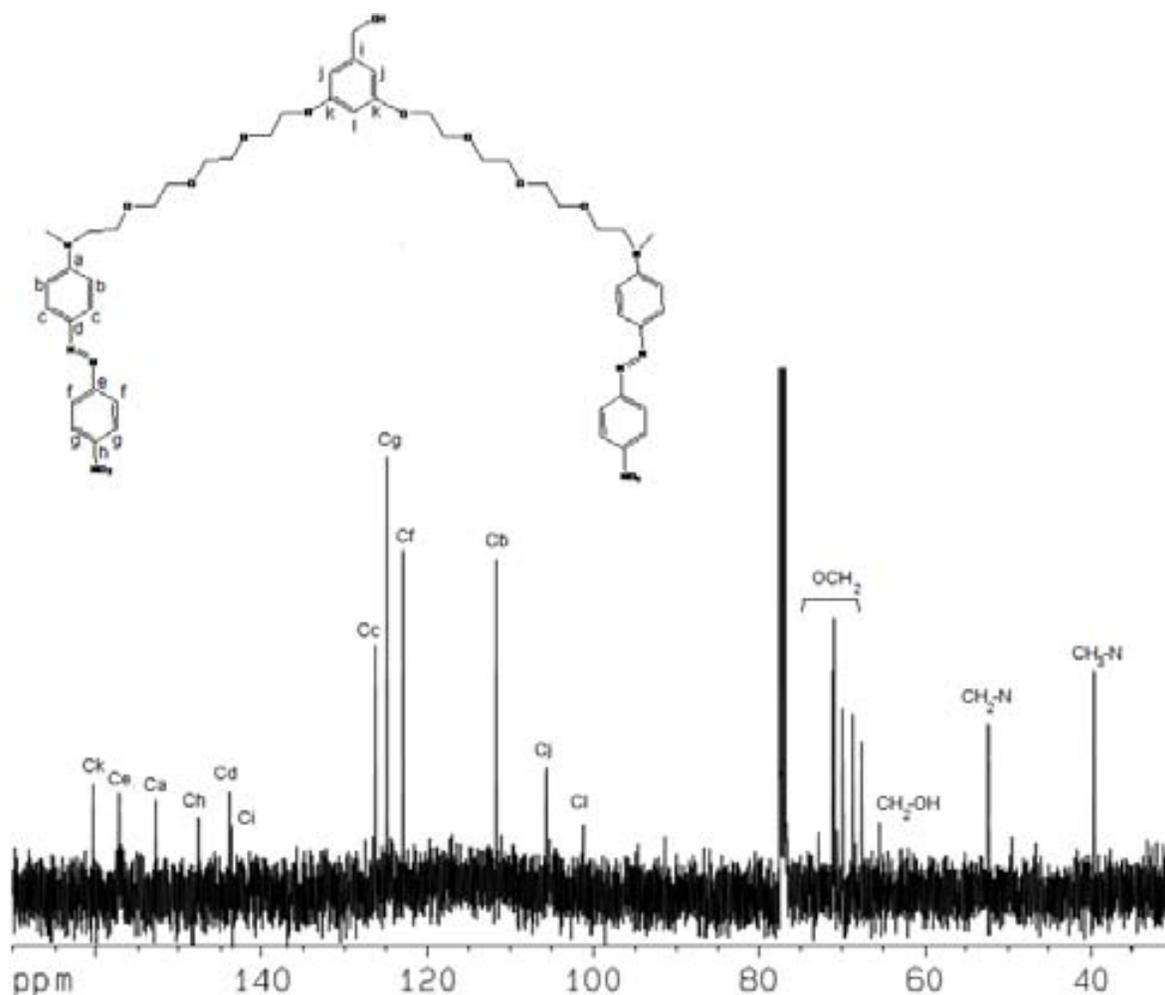


Figura 38. Espectro ^{13}C -RMN del dendron con unidades de RED-PEG-4

4.4.2.- Caracterización del azo-dendrón DN-RED-PEG-6

Al igual que en el caso de DN-RED-PEG-4, el dendrón DN-RED-PEG-6 se caracterizó mediante espectroscopia de Infrarrojo FTIR en pastilla de KBr. El espectro de este compuesto fue muy similar al de su análogo anteriormente mencionado y mostró una serie de bandas típicas de los grupos funcionales presentes en esta molécula: 3422 (OH), 2885 (CH_2 , CH_3), 1736, 1596 ($\text{C}=\text{C}$ aromático), 1505 (NO_2), 1438 ($\text{N}=\text{N}$), 1331 ($\text{C}-\text{N}$), 1108 ($\text{C}-\text{O}$), 811, 678 ($\text{H}-\text{C}=\text{aromático}$) cm^{-1}

El dendron de RED-PEG-6 se caracterizó por resonancia magnética nuclear ^1H -RMN (Figura 12) y ^{13}C -RMN (Figura 39).

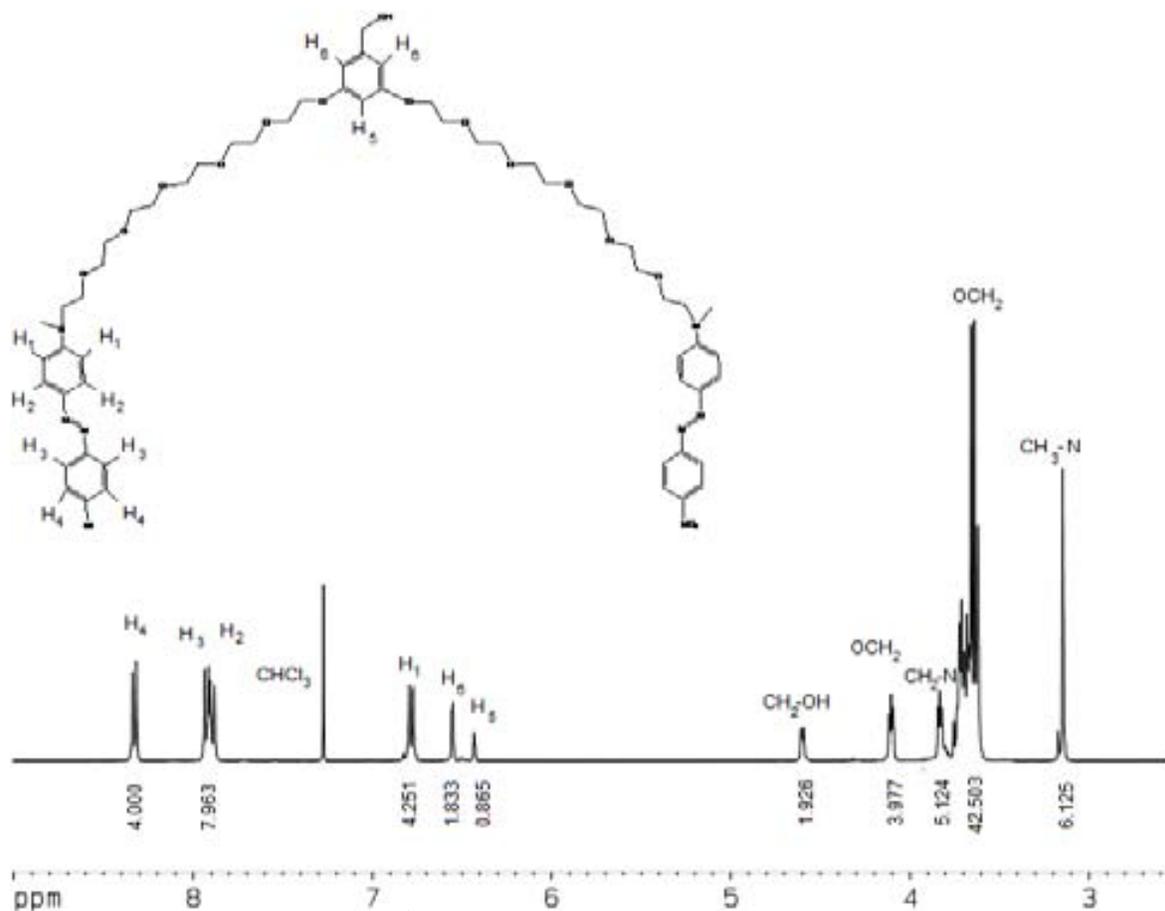


Figura 39. Espectro ^1H -RMN del dendron con unidades de RED-PEG-6

Como se puede observar el espectro ^1H -RMN del dendron con unidades de RED-PEG-6, mostro 5 señales en la zona aromática debidas a los protones de la unidad de azobenceno y el grupo fenilo a 8.32 ppm (2H orto al NO_2), 7.91 (4H orto al grupo $\text{N}=\text{N}$), 7.88 (4H orto al grupo $\text{N}=\text{N}$), 6.71 (2H orto al grupo amino), 6.54 (2H orto al grupo $\text{CH}_2\text{-OH}$), 6.42 (1H meta al grupo $\text{CH}_2\text{-OH}$). Además en la zona alifática se observan 5 señales a 4.59 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.09, 3.81, 3.67 (metilenos de las cadenas de oligoetilenglicol) y 3.13 ppm ($\text{CH}_3\text{-N}$).

El espectro ^{13}C -RMN de este dendron (**Figura 40**) mostró 12 señales en la zona aromática a 160.12 (2C), 156.98 (2C), 152.75 (2C), 147.56 (2C), 143.93 (2C), 143.85 (1C), 126.33 (4C), 124.91 (4C), 122.81 (4C), 111.72 (4C), 105.87 (2C),

101.19 (1C) ppm debidas a los 12 tipos de carbonos aromáticos presentes en la estructura del azo-dendrón. Además, se observan varias señales en la zona alifática a 70.86, 70.75, 70.51, 69.81, 68.67, 67.70 (todos los OCH₂), 65.20 (1C, CH₂-OH), 52.26 (2C, CH₂-N), 39.59 (2C, CH₃-N) ppm debidas a los carbonos alifáticos presentes en la molécula.

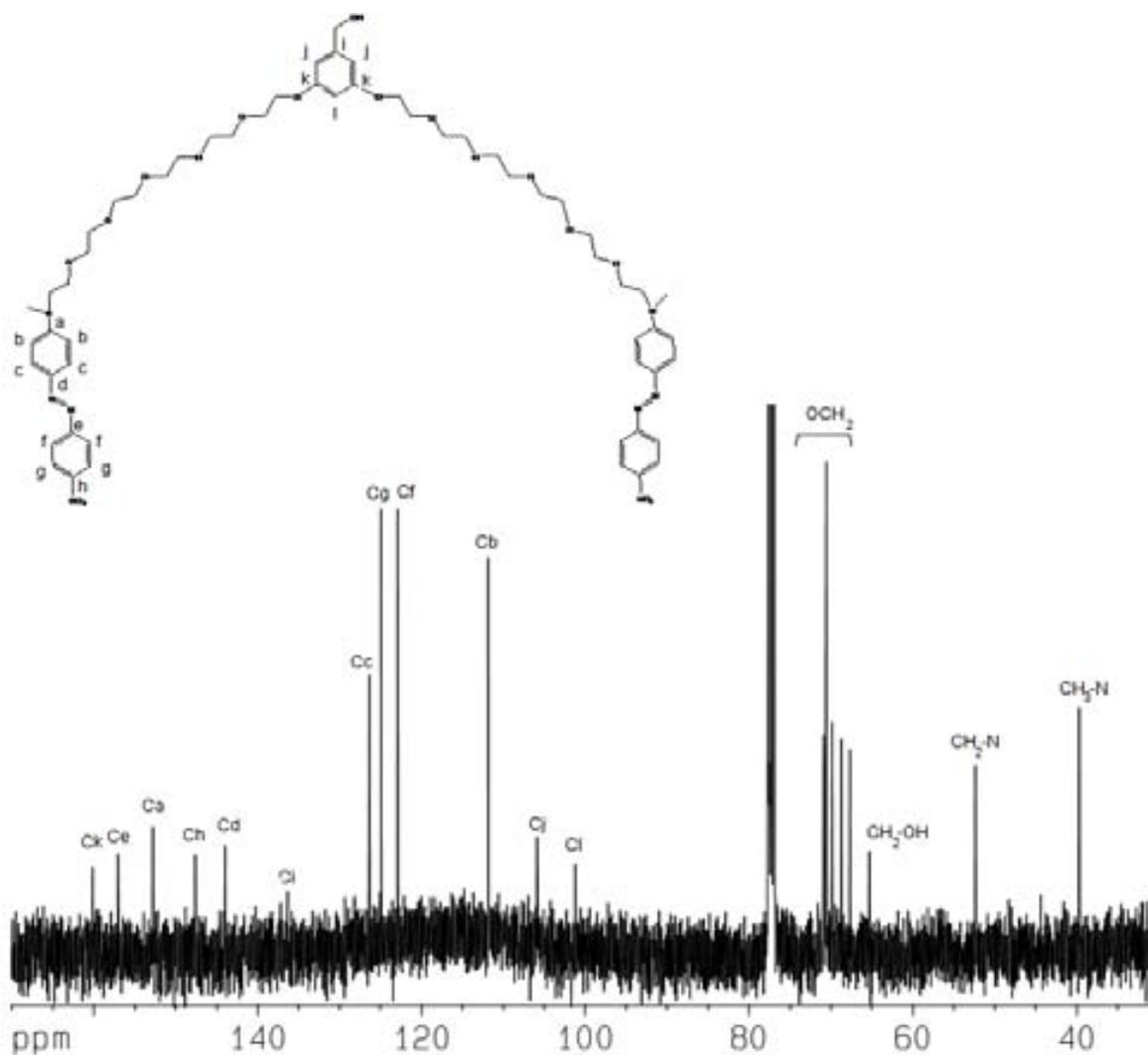


Figura 40. Espectro ¹³C-RMN del dendron con unidades de RED-PEG-6

4.5.- Propiedades ópticas de los azodendrones

Las propiedades ópticas de los azo-dendrones DN-RED-PEG-4 y DN-RED-PEG-6 se determinaron mediante espectroscopía de absorción en solución y en estado sólido, en la región del UV-visible comprendida entre 350 y 800 nm.

Espectro de absorción en solución de CH_2Cl_2 de los azo-colorantes RED-PEG-4 y RED-PEG-6, así como el de los respectivos azo-dendrones DN-RED-PEG-4 y DN-RED-PEG-6 se muestran en la Figura 41. Como se puede apreciar los colorantes RED-PEG-4 y RED-PEG-6 presentan una banda máxima de absorción a $\lambda = 481$ nm. Estos colorantes son azobencenos amino-nitro sustituidos que pertenecen al grupo de los “pseudestilbenos”; es decir, presentan una sobreposición total de las bandas $\pi\text{-}\pi^*$ y $n\text{-}\pi^*$, las cuales se encuentran invertidas en la escala de energía. Dado el alto momento dipolar de estos colorantes (μ entre 8 y 9D), éstos presentan un alto carácter de transferencia de carga y son muy sensibles a la polaridad del disolvente. En otras palabras en disolventes polares la banda de absorción máxima se vea más desplazada hacia el rojo.

Los espectros de los azo-dendrones DN-RED-PEG-4 y DN-RED-PEG-6 se registraron en CH_2Cl_2 y se muestran en la Figura 41. Como se puede observar ambos azo-dendrones DN-RED-PEG-4 y DN-RED-PEG-6 presentan un máximo de absorción a $\lambda = 483$ nm, es decir, la banda de absorción aparece ligeramente desplazada hacia el rojo respecto a los colorantes precursores.

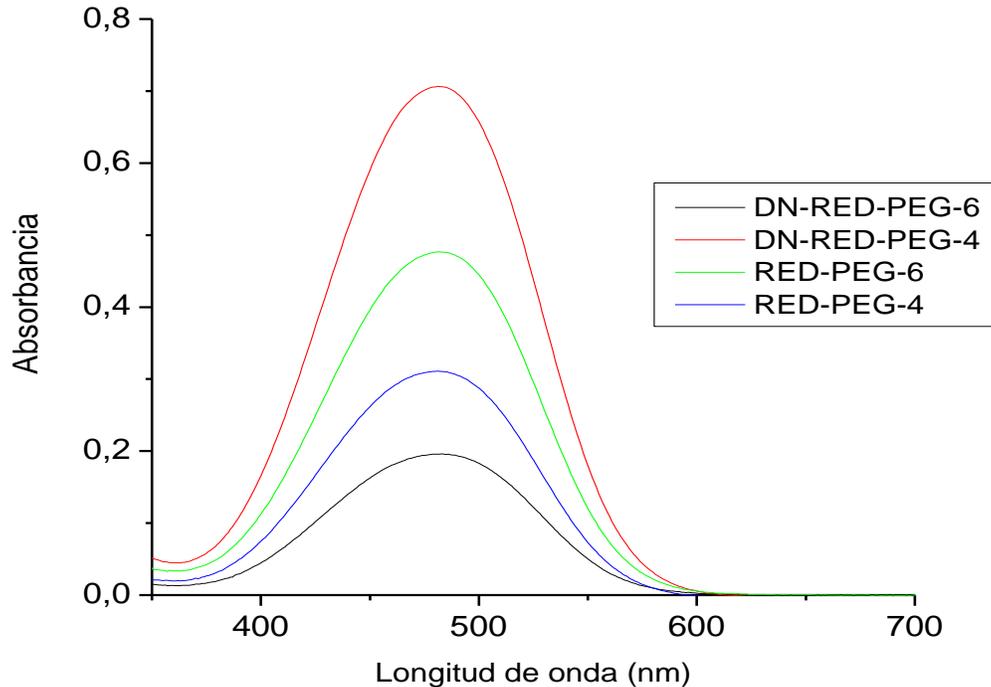


Figura 41. Gráfica de UV-vis en CH_2Cl_2 de los colorantes RED-PEG y los azo-dendrones DN-RED-PEG

De manera similar, el espectro de absorción en solución de THF de los azo-colorantes RED-PEG-4 y RED-PEG-6, así como el de los respectivos azo-dendrones DN-RED-PEG-4 y DN-RED-PEG-6 se muestran en la Figura 42. Como se puede ver, tanto el RED-PEG-4 como el RED-PEG-6 presentan un máximo de absorción a $\lambda = 481$ nm. Por otro lado, los espectros de los azo-dendrones DN-RED-PEG-4 y DN-RED-PEG-6 presentan un máximo de absorción a $\lambda = 481$ nm, es decir, en este caso tanto los azo-dendrones como los colorantes precursores prácticamente absorben a la misma longitud de onda, por lo que el entorno no modifica significativamente las propiedades ópticas del cromóforo azobenceno.

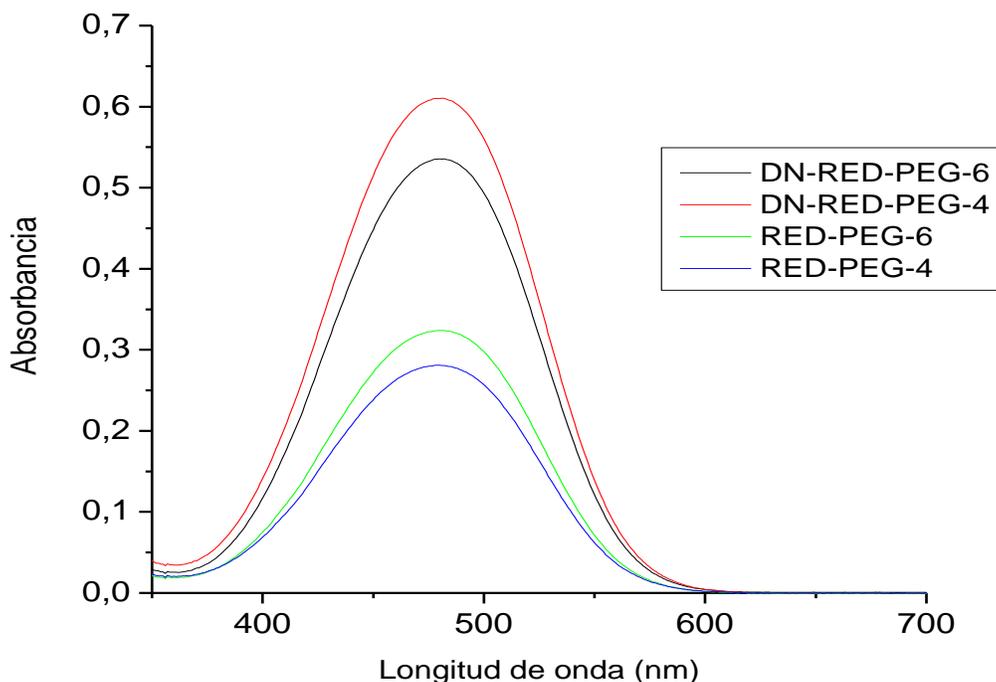


Figura 42. Gráfica de UV-vis en THF de los colorantes RED-PEG y los azo-dendrones DN-RED-PEG

Finalmente, los espectros de absorción de los colorantes azoicos RED-PEG-4 y RED-PEG-6, y los de los azo-dendrones DN-RED-PEG-4 y DN-RED-PEG-6 se registraron en película y se muestran en la Figura 43.

El colorante precursor RED-PEG-4 mostró dos bandas, la primera con un máximo a $\lambda = 390$ nm, debida a la formación de agregados tipo H nm entre los cromóforos de azobenceno seguida de una banda $\lambda_{\max} = 487$ nm la cual se atribuye las transiciones $\pi-\pi$ y $n-\pi^*$. De manera similar, su análogo el colorante RED-PEG-6 presentó una banda de absorción a $\lambda_{\max} = 485$ nm debida a las transiciones $\pi-\pi$ y $n-\pi^*$.

En cuanto a los azo-dendrones, el DN-RED-PEG-4 mostró dos bandas de absorción, la primera con un máximo a $\lambda = 407$ nm debida a la presencia de agregados H y la segunda a $\lambda_{\max} = 500$ nm la cual se atribuye a las transiciones

anteriormente mencionadas. DN-RED-PEG-6 mostró un comportamiento similar, solo que estas bandas aparecen a $\lambda = 393$ nm y $\lambda_{\text{max}} = 500$ nm.

Si comparamos los espectros en solución de los azo-dendrones con los obtenidos en estado sólido, podemos ver que en estos últimos se observa un desplazamiento batocrómico de la longitud de onda máxima de absorción (λ_{max}), así como la presencia de una banda adicional desplazada hacia el azul que revela la formación de agregados H intermoleculares, que resulta de las interacciones paralelas entre los cromóforos azobenceno.

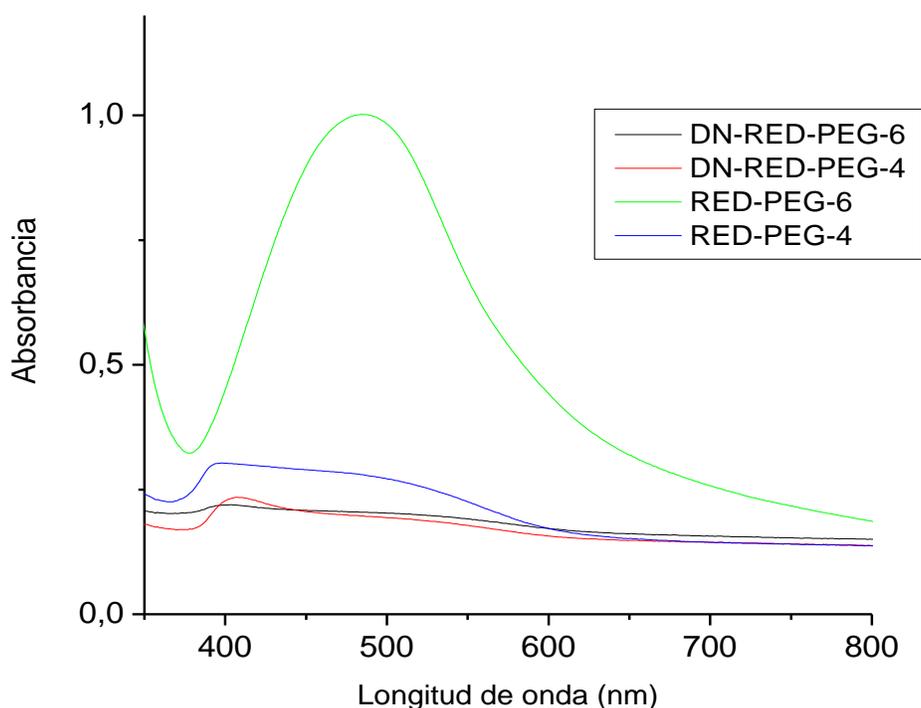


Figura 43. Gráfica de UV-vis en película de los colorantes RED-PEG y los azo-dendrones DN-RED-PEG

Conclusiones

V

1. Se determinaron las principales propiedades fisicoquímicas de los azo-dendrones (3, 5 – bis (2 - (4 - ((E) - (4 – nitrofenil) diazenil) fenil)- 5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-iloxi)fenil)metanol (DN-RED-PEG-4) y (3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azanonadecan-19-iloxi)fenil) metanol (DN-RED-PEG-6) mediante modelado molecular, empleando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3.
2. En el DN-RED-PEG-4 y el DN-RED-PEG-6, las unidades de azobenceno amino-nitro sustituidas se alejan lo mas posible del grupo fenilo formando una especie de pinza, donde los segmentos de oligoetilenglicol actúan como espaciadores.
3. Para ambos azo-dendrones el momento dipolar (PM3) es elevado, $\mu = 15.3$ D para DN-RED-PEG-4 y $\mu = 15.16$ D para DN-RED-PEG-6. Los valores obtenidos son muy similares, ya que en ambos casos tenemos dos unidades de azobenceno amino-nitro sustituidos muy bien orientados, casi de manera paralela perfecta formado una pinza molecular.
4. El azo-dendrón de primera generación (3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-iloxi)fenil)metanol (DN-RED-PEG-4) se sintetizó a partir del colorante azoico RED-PEG-4 y el alcohol 3,5 dihidroxi bencílico. De manera similar, el azo-dendrón (3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-aza nonadecan-19-iloxi)fenil) metanol (DN-RED-PEG-6), se preparó a partir del mismo alcohol y el colorante RED-PEG-6

5. Ambos azo-dendrones se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y de resonancia magnética nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN).
6. El espectro de absorción del DN-RED-PEG-4 en estado sólido mostró dos bandas de absorción, la primera con un máximo a $\lambda = 407$ nm, debida a la presencia de agregados H y la segunda con una máxima a $\lambda_{\text{max}} = 500$ nm, la cual se atribuye a las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. El DN-RED-PEG-6 mostró un comportamiento similar en el espectro, sólo que los máximos aparecen a $\lambda = 393$ nm y $\lambda_{\text{max}} = 500$ nm.
7. Si se comparan los espectros de los azo-dendrones en solución con los obtenidos en estado sólido, se aprecia que en estos últimos tiene lugar un desplazamiento batocrómico de la banda de absorción y aparece una banda adicional desplazada hacia el azul que revela la formación de agregados H intermoleculares.

Referencias Bibliográficas

VI

- 1) García T, Carreón-Castro M.P, Rivera E. *Polymer* 2008 (submitted)
- 2) Natansohn A, Rochon P. *Chem. Rev.* 2002, 102, 4139.
- 3) Rivera E, Belletête M, Natansohn A, Durocher G. *Can. J. Chem.* 2003, 81, 1076.
- 4) Rivera E, Carreón-Castro M.P, Buendía I, Cedillo G. *Dyes and Pigments* 2006, 68, 217.
- 5) Rivera E, Carreón-Castro M.P, Rodríguez L, Cedillo G, Fomine S, Morales-Saavedra O.G. *Dyes and Pigments* 2007, 74, 396.
- 6) Rivera E, Carreón-Castro M.P, Huerta G, Becerril C, Salazar R, Rivera L. *Polymer* 2007, 48, 3420.
- 7) Bosman A.W., Janssen H. M., Meijer E. W.. *Chem.Rev.* 1999, 1665-1688
- 8) Grayson S. M., Fréchet J. M. J., *Chem. Rev.* 2001, 1010, 3819-3867
- 9) Lo S-C, Burn P. L.. *Chem. Rev.* 2007, 107, 1097-1116
- 10) E. Rivera, *Materiales Avanzados*, (2004), 2, 23
- 11) D. M. Junge, D. V. McGrath, 1999, 4912-4913

12) Momotake A., Arai T., *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2004, 1-25

13) Klajnert B., Bryszewska M., *Acta Biochimica Polonica*, 2001, 199-208

14) El Halabieh R. H., Mermut O., Barrett C. J., *Pure Appl. Chem.*, Vol. 76, Nos. 7–8, 2004, 1445–1465.

15) Momotake A., Arai T., *Polymer*, 2004, 5369–5390

Glosario

VII

- AM1** Austin Model 1
- La química computacional se emplea para caracterizar y predecir la estructura de los sistemas químicos, estudiando las diferencias de energía entre diferentes estados para explicar propiedades espectroscópicas y mecanismos de reacción a nivel atómico. Los principales métodos utilizados en dichos cálculos son mecánica molecular y mecánica cuántica, el cual incluye métodos semi-empíricos y métodos *ab initio*. Cada uno de estos métodos optimiza la geometría de los sistemas químicos y proporciona sus mínimos niveles energéticos.
- El método AM1 fue desarrollado en la Universidad de Austin Texas por el grupo del Dr. Dejar y es uno de los métodos semi-empíricos más exactos gracias a su parametrización.
- Batocrómico** Desplazamiento hacia el rojo o a mayores longitudes de onda
- Birrefringencia** Propiedad de ciertos cuerpos, de desdoblar un rayo de luz incidente en dos rayos linealmente polarizados de manera perpendicular entre sí, como si el material tuviera dos índices de refracción distintos.
- Dicroísmo** Posee dos significados relacionados, pero diferentes, en el campo de la óptica. Una primera acepción, sería la de aquellos materiales capaces de dividir un haz de luz policromática en diversos haces monocromáticos con distintas longitudes de onda (no debe confundirse con el fenómeno óptico de dispersión refractiva). La segunda acepción, estaría referida a

aquellos materiales que al recibir un rayo luminoso con diferentes planos de polarización, absorberían en distinta proporción cada uno de ellos tras la reflexión.

Dispersidad	Se refiere a una cifra representativa de la distribución de pesos moleculares en los polímeros. Se define como el peso de la muestra deseada entre el promedio de pesos moleculares de las especies presentes.
Esméctico	Estructura en que los grupos mesogénicos o rígidos de un compuesto líquido cristalino se ordenan en dos dimensiones con orientaciones diferentes en dos planos.
Generación	Es el número de ciclos sintéticos al cual se ha sometido un dendrímero. La cuenta comienza por generación 0 (G0), siguiendo por la G1 y así sucesivamente.
HOMO	“Highest Occupied Molecular Orbital” Orbital ocupado más alto
Isotrópico	Estado desordenado y se refiere comúnmente al estado líquido
LUMO	“Lowest Unoccupied Molecular Orbital” Orbital desocupado más bajo
PM3	Parametric Method Number 3 Método semi-empírico desarrollado por el Dr. James J. P. Stewart, el cual es una reparametrización del método AM1, la única diferencia con este es en los valores de los parámetros, ya que estos fueron desarrollados tomando un número mas grande de propiedades experimentales de las moléculas. Este método se usa principalmente para moléculas orgánicas.

PAMAM

Poli(AMido AMina) Hace referencia a los enlaces entre las generaciones de los primeros tipos de dendrímeros sintetizados por el Dr. Donald A. Tomalia.

Superficie

La capa externa de los dendrímeros, justo donde termina el dendrímero. Las superficies definen las propiedades químicas y reactividad de los dendrímeros.