



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

## FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS COMPUESTOS  
RAMIFICADOS QUE CONTIENEN UNIDADES DEL  
AZOBENCENO Y SEGMENTOS DE DI Y TRIETILENGLICOL

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**I N G E N I E R A Q U Í M I C A**

**P R E S E N T A :**

**ANA CRISTINA MORALES CÁRDENAS**



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:** YOLANDA CABALLERO ARROYO  
**VOCAL:** ROSA LUZ CORNEJO ROJAS  
**SECRETARIO:** ERNESTO RIVERA GARCÍA  
**1er. SUPLENTE:** MARGARITA ROMERO ÁVILA  
**2° SUPLENTE:** JOSÉ ALFREDO VÁZQUEZ MARTÍNEZ

---

ASESOR DEL TEMA: **DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA**

---

SUPERVISOR TÉCNICO: **DR. MANUEL GUTIÉRREZ NAVA**

---

SUSTENTANTE: **ANA CRISTINA MORALES CÁRDENAS**

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Ernesto Rivera García por el apoyo y la asesoría que me otorgó durante todo este proceso y que sin su ayuda esto no hubiera sido posible.

Al Dr. Manuel Gutiérrez Nava por su asesoría y colaboración en el trabajo del laboratorio.

A la Dra. Pilar Carreón por colaboración en la realización de las pruebas de espectroscopia de FTIR y espectroscopia de absorción.

Al I.Q. Gerardo Cedillo por su apoyo en las pruebas de caracterización de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -RMN realizadas.

## DEDICATORIAS

A mis padres por ser aquellas personas que me enseñaron a soñar y a cumplir mis sueños. Gracias por creer en mí, por quererme como lo hacen, por apoyarme y ayudarme cuando lo he necesitado, por enseñarme todo lo que se y hacer de mi la persona que hoy conocen. A mi abuela por ser la primera en enseñarme la persona que soy.

Rodolfo, gracias por haberme dejado compartir esta experiencia contigo, las largas horas en el laboratorio, el estrés, las llegadas tarde, las salidas tarde, todo lo que hemos pasado en este tiempo. No tengo más palabras mas que decirte, gracias por todo.

A mis amigos, José Antonio y Nadima, por todo lo que hemos compartido en estos años, por ser amigos con los que siempre he podido contar y con quienes he disfrutado los mejores momentos de esta etapa.

Nelly, Daria, Vicky, Anabel y Luis, por estos varios años de amistad. Gracias por siempre estar conmigo y compartir momentos inolvidables.

Juan, Debora, Gina, María, Agustín, Salvador, Pili.....gracias por todo, por su amistad y su apoyo todo este tiempo. Gracias.

# ÍNDICE

<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	<b>1</b>
<b>I.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>2</b>
<b>II.- ANTECEDENTES</b>	<b>4</b>
2.1.- Dendrímeros	4
2.1.1.- Aplicaciones	6
2.2.- Síntesis de Dendrímeros	7
2.2.1.- Método Divergente	7
2.2.2.- Método Convergente	9
2.3.- Azopolímeros	11
2.3.1.- Movimientos fotoinducidos	12
2.3.1.1.- Fotoisomerización trans-cis del azobenceno	
2.3.1.2.- Fotoalineamiento	
2.3.1.3.- Movimiento de cantidades masivas de material Polimérico	
2.3.2.- Termo y fotocromismo	17
2.4.- Azodendrímeros	18
2.5.- Serie RED-PEG	20
2.5.1.- Propiedades térmicas y ópticas de los colorantes RED-PEG-n	21
<b>III.- PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>24</b>
3.1.- Condiciones generales	24
3.2.- Síntesis de los azodendrones con unidades RED-PEG	25
3.2.1.- Síntesis del azodendrón DN-RED-PEG-2	27
3.2.2.- Síntesis del azodendrón DN-RED-PEG-3	31
<b>IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>35</b>
4.1.- Modelado Molecular	35
4.1.1 Azo-colorantes	35

4.1.2 Azodendrones	37
4.2.- Síntesis de los azodendrones con unidades RED-PEG-n	40
4.3.- Caracterización de los azodendrones con unidades RED-PEG-n	43
4.4.- Propiedades ópticas de lo azodendrones con unidades RED-PEG	49
<b>V.- CONCLUSIONES</b>	<b>53</b>
<b>VI.- GLOSARIO</b>	<b>55</b>
<b>VII.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>57</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\text{CBr}_4$	Tetrabromuro de carbono
$\text{CHCl}_3$	Cloroformo
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Diclorometano
Conc.	Concentrado
DMF	Dimetilformamida
g	Gramo
h	Hora
HCl	Ácido clorhídrico
$\text{K}_2\text{CO}_3$	Carbonato de potasio
$\text{MgSO}_4$	Sulfato de magnesio
mL	Mililitro
mmol	Milimol
NaI	Yoduro de sodio
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Carbonato de sodio
$\text{Ph}_3\text{P}$	Trifenilfosfina
ppm	Partes por millón
THF	Tetrahidrofurano

# INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

## Introducción

Los dendrímeros son una nueva clase de macromoléculas monodispersas que tienen una estructura ramificada y regular. Su estructura se puede dividir en tres regiones: el núcleo o parte central; ramificaciones o brazos, también llamadas dendrones; y la periferia, donde se encuentran localizados los grupos funcionales del dendrímero. Debido a la arquitectura molecular y a las propiedades físicas y químicas que presentan los dendrímeros, éstos se han vuelto excelentes candidatos para el desarrollo de aplicaciones dentro de diferentes áreas de investigación.

En el presente trabajo de tesis se sintetizaron nuevos azodendrones, dendrones que contienen unidades de azobenceno con espaciadores flexibles de di y trietilenglicol, para su futura incorporación en compuestos dendriméricos. Estos azodendrones se caracterizaron mediante espectroscopias de infrarrojo (FTIR) y resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -RMN); se estudiaron sus propiedades ópticas mediante espectroscopia de absorción en solución y en película. Además se realizaron estudios de modelado molecular para elucidar la geometría optimizada y ver la relación de esta con las propiedades observadas.

En nuestro grupo de investigación surgió la idea de estudiar varias series de azocompuestos, cristales líquidos y azopolímeros con segmentos de oligoetilenglicol en su estructura. Así, se desarrolló la serie de colorantes RED-PEGM en los cuales se estudió el fenómeno de agregación y formación de complejos de transferencia de carga. Se observó que con segmentos de oligoetilenglicol los azobencenos formaban agregados H paralelos, mientras que con segmentos largos formaban agregados H antiparalelos. Por otro lado, se vio mediante espectroscopia  $^1\text{H}$ -RMN 2D NOESY que al aumentar la longitud de la cadena de oligoetilenglicol esta se enrollaba alrededor de la unidad de azobenceno formando complejos de transferencia de carga, 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) los cuales se injertaron en una matriz de polietileno para dar la serie de azopolímeros injertados AC-g-PE-RED-PEG-n. En el caso de los polímeros injertados se observó que con espaciadores de di y hexaetilenglicol los azobencenos formaban agregados H y daban películas solvatocrómicas al contacto con la humedad, mientras que con espaciadores de di y tetraetilenglicol esto no sucedía. Dado lo anterior, se ve claramente que la longitud del segmento de oligoetilenglicol en las propiedades de estos compuestos juega un papel determinante.

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 cantidades de material polimérico lo 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 desarrolló la serie pMAN que incluía como espaciadores flexibles cadenas alifáticas con distintas longitudes.

## **Objetivos**

a) Sintetizar y caracterizar dos nuevos azodendrones con unidades de azobenceno amino-nitro sustituidas y segmentos de dietilenglicol y trietilenglicol en su estructura.

b) Caracterizar estos azodendrones mediante espectroscopias de infrarrojo y resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -RMN).

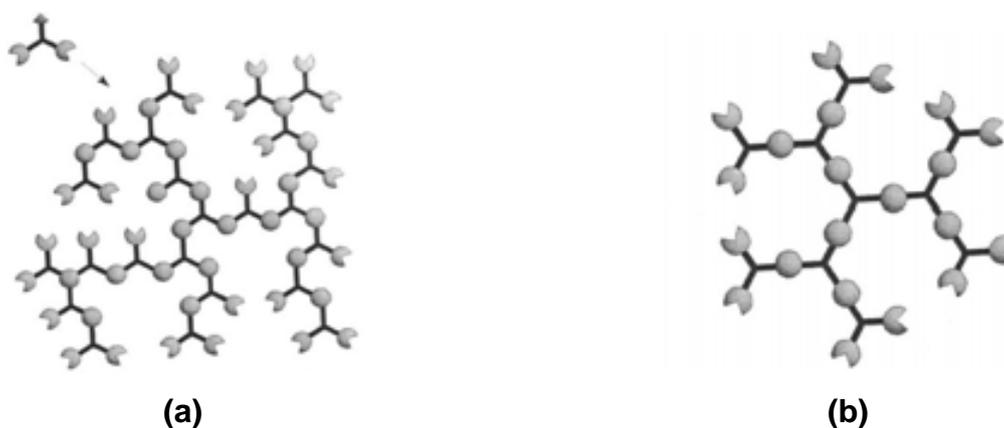
c) Estudiar las propiedades ópticas de dichos azodendrones mediante espectroscopia de absorción en solución y en estado sólido y correlacionar los espectros con las geometrías optimizadas obtenidas mediante modelado molecular.

## 2.1 Dendrímeros

Existen básicamente dos tipos de macromoléculas con ramificaciones: los polímeros hiper-ramificados y los dendrímeros. En los polímeros hiper-ramificados (Figura 1a) se puede apreciar una estructura irregular debido a que son producto de una polimerización no iterativa. En cambio, en el caso de los dendrímeros (Figura 1b) se trata de estructuras altamente ordenadas con un número exacto de ramificaciones.

A diferencia de los polímeros hiper-ramificados, los dendrímeros se preparan mediante un proceso iterativo de reacciones donde se tienen el control exacto sobre el número de ramificaciones que se desea obtener. La diferencia estructural entre dendrímeros y polímeros hiper-ramificados consiste en una estructura ordenada en los primeros, los cuales presentan un número exacto de capas concéntricas, ramificaciones o generaciones.

La estructura de los dendrímeros se divide en tres regiones: 1) el núcleo, que es la parte central de la macromolécula; 2) ramificaciones o brazos, que a su vez dan origen a las generaciones (tamaño) del dendrímero; y 3) la periferia, que es la parte exterior del dendrímero.



**Figura 1.** Estructura de polímero Hiper-Ramificado (a) y dendrímero (b).

Las características más importantes que diferencian a los dendrímeros de los polímeros hiper-ramificados son las siguientes:

- 1) Un dendrímero puede ser aislado como un compuesto completamente monodisperso. Esta monodispersidad es resultado del buen diseño de la síntesis iterativa empleada (activación / acoplamiento), lo cual permite que las reacciones se lleven a cabo en su totalidad y también evitar reacciones secundarias o parásitas sobre la estructura del dendrímero, que dificulten el proceso de purificación del producto.
- 2) El número de grupos funcionales ubicados en la periferia del dendrímero se ve incrementado exponencialmente al aumentar el tamaño (generación) del dendrímero; esto provoca que las propiedades de los dendrímeros (solubilidad, temperatura de transición vítrea, etc.) se vean afectadas.
- 3) El crecimiento dendrimérico presenta una limitación física, la cual se puede explicar matemáticamente. Durante el crecimiento de la macromolécula, el número de unidades de monómero aumenta exponencialmente con la generación, en tanto que el volumen disponible sólo crece de manera proporcional al cubo del radio. Como resultado, los dendrímeros desarrollan una conformación globular al incrementar su tamaño. Al llegar a un cierto tamaño, se alcanza un límite estérico conocido como empaquetamiento de De Gennes. No obstante es posible continuar con el crecimiento del dendrímero ya alcanzado este límite estérico, pero los productos obtenidos llegan a presentar irregularidades estructurales.

La caracterización de los dendrímeros es compleja debido al tamaño y a la simetría de este tipo de macromoléculas. Técnicas de RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y de RMN 2D), análisis elementales y técnicas de espectrometría de masas son las más utilizadas para la caracterización de los dendrímeros, pero estas técnicas no pueden determinar cantidades pequeñas de impurezas especialmente en dendrímeros de generaciones avanzadas.

### 2.1.1 Aplicaciones

Debido a su estructura macromolecular bien definida, tridimensional y globular, los dendrímeros presentan un gran número de aplicaciones posibles en diferentes áreas de la ciencia. La gran estructura ramificada que los caracteriza les otorga un gran número de propiedades que los polímeros lineales de peso molecular equivalente no tendrían. Al ser comparados con los polímeros lineales, los dendrímeros demuestran tener un incremento significativo en la solubilidad y también pueden observarse viscosidades intrínsecas menores. Desde los reportes sobre los dendrímeros publicados por Tomalia y Newkome en el año de 1979, la investigación en este tipo de moléculas ramificadas se ha enfocado principalmente en la síntesis y caracterización molecular de una amplia variedad de las mismas<sup>[1]</sup>. Desde un principio se han buscado aplicaciones dentro de las áreas de óptica y electrónica, ciencia de materiales, biomedicina y catálisis.

Dentro del área de óptica y electrónica, destaca la posible aplicación de funcionar como antenas colectoras de luz para la fabricación de dispositivos electrónicos como los diodos orgánicos emisores de luz (OLED's por sus siglas en inglés). Algunas aplicaciones dentro de ciencia de materiales que resultan prometedoras son el desarrollo de pantallas de cristal líquido flexibles, sensores con unidades receptoras y dispositivos de memoria basados en dendrímeros magnéticos.

Los dendrímeros de mayor tamaño tienen un núcleo que se encuentra encapsulado. Esto permite generar aplicaciones como contenedor unimolecular de moléculas, que puede encapsular diferentes moléculas orgánicas pequeñas y controlar al mismo tiempo su liberación. Esta capacidad de encapsulamiento que poseen los dendrímeros ha sido utilizada en aplicaciones biológicas como el transporte y liberación de medicamentos. Un ejemplo de esto son los dendrímeros PAMAM que tienen la capacidad de transferir biomoléculas a diferentes células<sup>[4]</sup>.

Los dendrímeros tienen la característica de poder aislar sitios activos, lo cual es de gran interés para el desarrollo de aplicaciones catalíticas. La colocación de un sitio catalítico activo en una posición específica permite generar interacciones importantes entre el sustrato y el catalizador.

Generalmente esta posición se encuentra localizada en el núcleo del dendrímero, sin embargo Ford y colaboradores<sup>[4]</sup> fueron los primeros en reportar dendrímeros catalizadores con sitios catalizadores múltiples en la periferia.

Los dendrímeros han sido probados dentro de diferentes áreas de investigación. Algunos estudios han demostrado que los dendrímeros tienen características superiores a las de sistemas poliméricos lineales. Se debe de considerar que el estudio de los dendrímeros sigue avanzando, ya que se puede esperar que moléculas altamente definidas con dimensiones precisas puedan resultar sumamente interesantes y efectivas dentro de aplicaciones en los campos de la bio y nanotecnología.

## **2.2 Síntesis de dendrímeros**

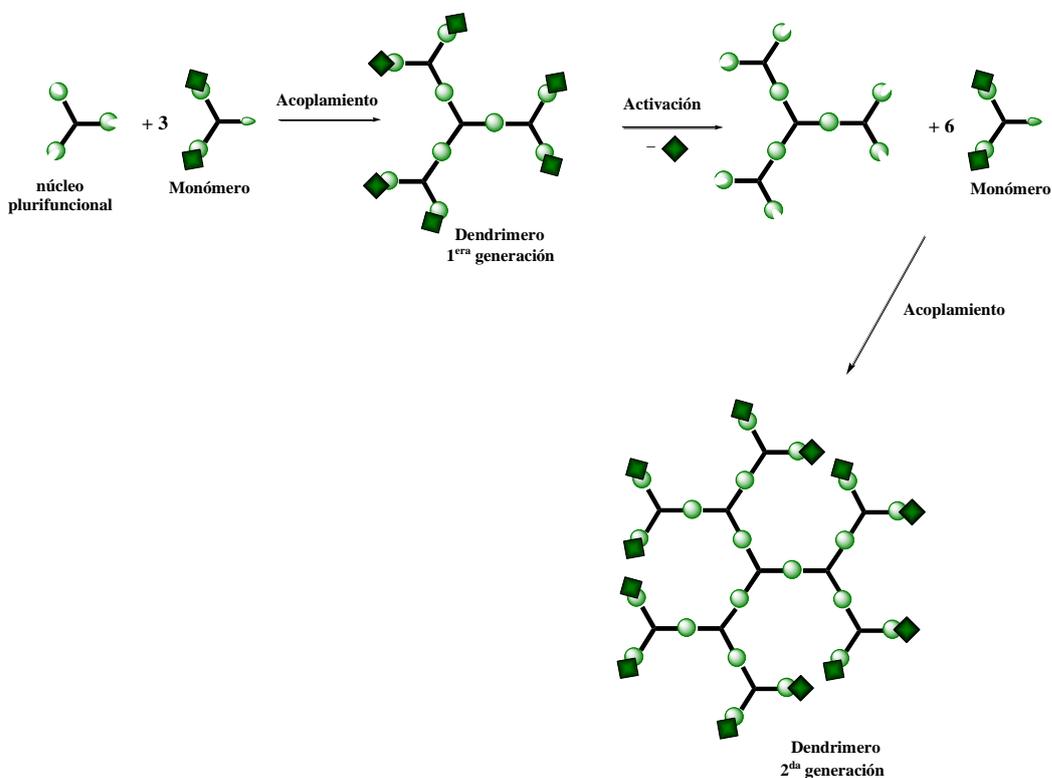
Existen básicamente dos métodos para la síntesis de dendrímeros: el divergente y el convergente.

### **2.2.1 Método Divergente**

Este método fue propuesto por Tomalia y Vögtle en año de 1978, quienes desarrollaron por primera vez un método iterativo de síntesis para la preparación de dendrímeros con aminas ramificadas<sup>[1]</sup>. Este método permite construir dendrímeros a partir de un núcleo en una sola dirección (del centro hacia el exterior). El crecimiento del dendrímero se inicia mediante una serie de reacciones que parten del núcleo hacia el exterior con la repetición de pasos sucesivos de acoplamiento y activación. En cada sitio de acoplamiento se introduce un nuevo punto de ramificación mediante la reacción de los grupos de la periferia con los grupos reactivos complementarios del monómero. Esto da como resultado un incremento en el número de grupos de la periferia que puedan reaccionar. Los grupos de periferia de cada monómero deben estar

protegidos adecuadamente para evitar que reaccionen entre sí, previniendo un crecimiento no controlado del dendrímico.

Sin embargo, estos grupos funcionales pueden ser activados para permitir que esta nueva capa periférica sea capaz de realizar un nuevo acoplamiento con más moléculas del monómero, propiciando el crecimiento del dendrímico. La activación de este nuevo grupo periférico puede involucrar la conversión a su funcionalidad reactiva, mediante el acoplamiento con una segunda molécula o la remoción de un grupo protector. La repetición sucesiva de los pasos de acoplamiento y activación conlleva a un incremento exponencial del número de reacciones en la periferia. A continuación se muestra un esquema de este método de síntesis (Figura 2):



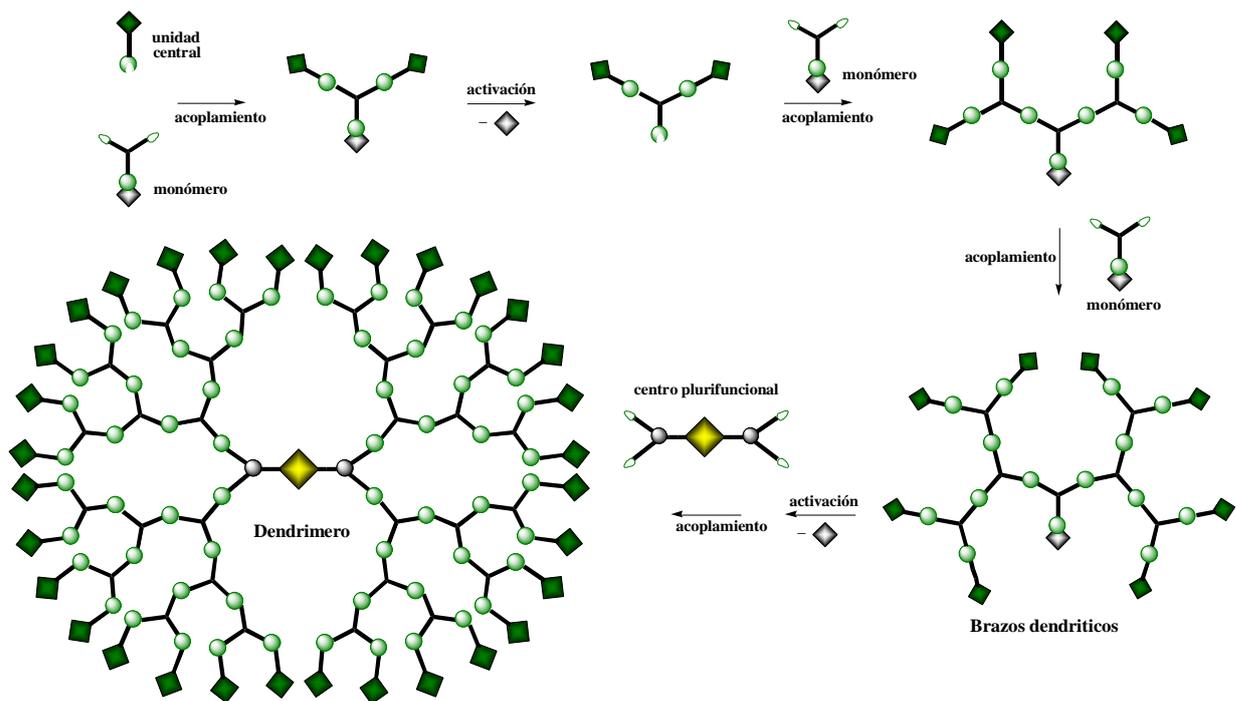
**Figura 2.** Método Divergente de síntesis para dendrímicos

Esta ruta es ideal para una producción a gran escala de dendrímicos, ya que la cantidad de muestra del dendrímico se duplica con cada incremento de generación. Es importante mencionar como desventaja de este método, que debido al incremento exponencial del número de grupos funcionales en la periferia con cada generación, el número de reacciones de acoplamiento para

pasar a una nueva generación se va también incrementado exponencialmente provocando que en la siguiente etapa de acoplamiento no se logre una funcionalización total de los grupos periféricos debido a impedimentos estéricos. Con lo que se da origen a un gran número de moléculas con defectos estructurales, que complican la purificación del dendrímero deseado. Es por esta razón que la producción de dendrímeros de altas generaciones mediante el uso de esta ruta sintética es muy difícil de lograr.

### **2.2.2 Método Convergente**

El método convergente fue reportado inicialmente por Hawker y Fréchet.<sup>[2]</sup> Mediante este método se preparan las ramificaciones del dendrímero (dendrones) las cuales posteriormente se unen a un núcleo o unidad central, dando así la forma de la estructura dendrímica. En este método la síntesis de las ramificaciones es iniciada a partir de un monómero base que contiene un punto focal (centro reactivo) no activado, el cual, mediante una reacción de acoplamiento con una unidad central, permite obtener un dendrón de 1<sup>a</sup> generación no activado. La activación (desprotección selectiva) del punto focal de este dendrón permite generar el dendrón activado de 1<sup>a</sup> generación; si este dendrón activado se hace reaccionar con otra molécula de monómero adicionado se llega a producir un nuevo dendrón de 2<sup>a</sup> generación no activado. Éste, nuevamente, puede pasar por la etapa de activación para poder hacerlo reaccionar con más moléculas de monómero y formar un dendrón de 3<sup>a</sup> generación. Si este proceso iterativo de reacciones de acoplamiento y activación es repetido sucesivamente, se pueden llegar a preparar dendrones de generaciones más grandes. Finalmente, estos dendrones pueden ser unidos a un núcleo plurifuncional, obteniéndose así un dendrímero de estructura globular. El esquema presentado a continuación muestra el método convergente (Figura 3):



**Figura 3.** Método convergente de síntesis para dendrímeros.

El método convergente, a diferencia del divergente, involucra un pequeño número de reacciones por molécula durante el acoplamiento y la activación. Esto permite obtener como productos dendrímeros altamente puros y con una funcionalidad muy amplia. Algunas de las ventajas más importantes que tiene esta ruta sintética sobre la ruta divergente es que existe la posibilidad de colocar grupos funcionales a través de la estructura de la molécula, modificar selectivamente los puntos focales y preparar dendrímeros asimétricos.

Estas ventajas mencionadas resultan muy útiles para la optimización del diseño, debido a que una misma estructura dendrímica puede ser modificada para variar el número y la funcionalidad química de ciertas partes del dendrímero. También es posible realizar variaciones estructurales que involucren la adición de diferentes dendrones a un solo monómero. Esta posibilidad de crecimiento asimétrico permite tener un control sobre el número exacto y el posicionamiento de diferentes tipos de grupos funcionales en la periferia del dendrímero, con la finalidad de obtener productos similares con

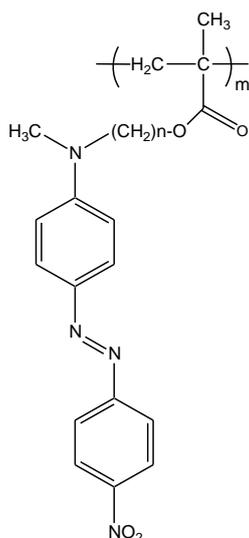
una amplia gama de aplicaciones. También puede ser posible obtener variaciones en la estructura del dendrímero al acoplar diferentes unidades de monómero al núcleo. Como resultado de estas ventajas mencionadas, la ruta convergente para la producción de dendrímeros ha sido altamente empleada para obtener una amplia variedad de productos funcionales, los cuales dependen de la aplicación que se busque obtener.

### 2.3 Azopolímeros

Los azobencenos son compuestos conocidos que durante varios años han sido materia de estudio. Una característica importante de los azobencenos es su fotoisomerización, la cual se conoce desde la década de los 50's y ha sido ampliamente revisada en la literatura. Al incorporar un grupo azobenceno a un polímero, la fotoisomerización de este grupo puede llegar a tener una variedad de consecuencias sobre el polímero que ya han sido discutidas en algunas revisiones.<sup>[8]</sup>

Todorov y colaboradores descubrieron que al disolver ciertos compuestos con grupos azobenceno en una matriz de polímero y al estar en presencia de luz lineal polarizada, las unidades de azobenceno se fotoisomerizan y eventualmente se orientan de manera perpendicular al eje de polarización del láser, produciendo como consecuencia dicroísmo y birrefringencia (doble refracción) en la película de polímero. Estos grupos jugaban un papel doble, pues actuaban como mesógenos y como unidades fotoactivas (excitables al ser irradiadas). Para explicar este comportamiento, Ichimura y colaboradores propusieron el concepto de "comandante de superficies", en donde el azobenceno funcionaba como el comandante y las películas líquido-cristalinas Langmuir-Blodgett como los soldados que se alineaban con el trans o con el cis-azobenceno. El intercambio entre isómeros (*trans-cis*), también conocido como "switching", es promovido por iluminación.<sup>[8]</sup>

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. Estos tienen una estructura general como la que se muestra en la Figura 4, la cual muestra la estructura general formada por unidades de azobenceno unidas a una cadena principal no rígida mediante un espaciador flexible.



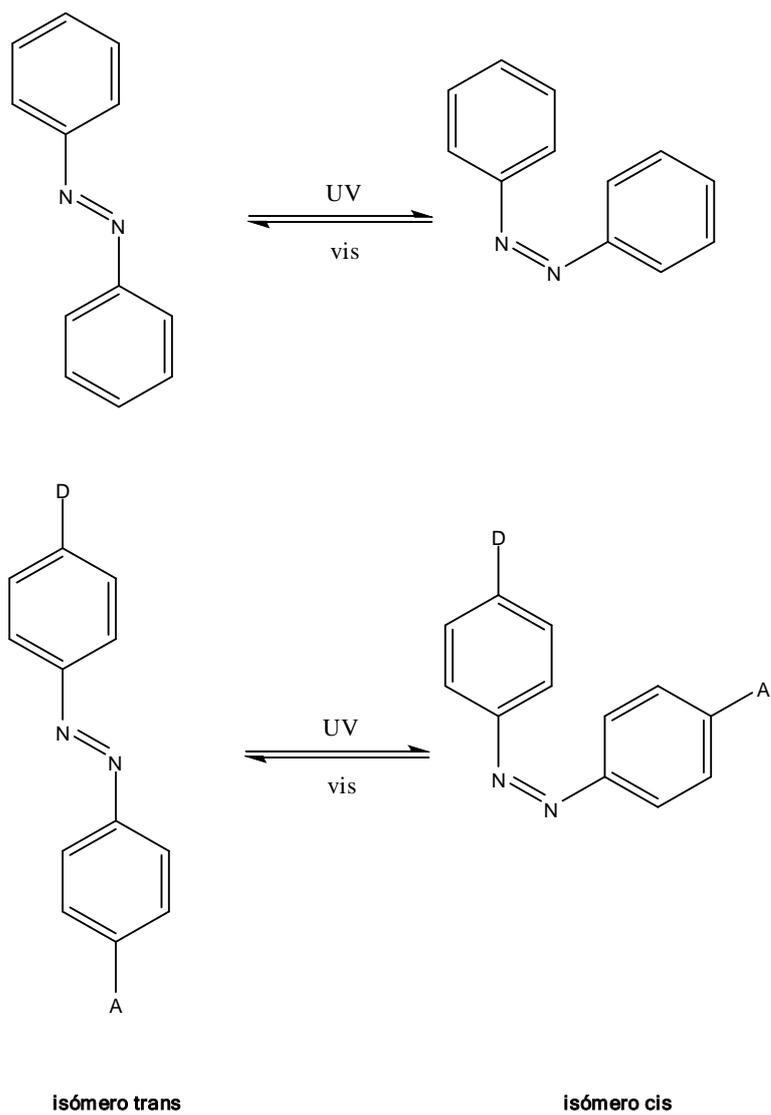
**Figura 4.** Azopolímero de la serie pnMAN.

### 2.3.1 Movimientos fotoinducidos

Estos 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, 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, que tiene lugar a nivel de microdominios. Y el tercero consiste en el movimiento de cantidades masivas de material polimérico al irradiar una película de azopolímero con luz modulada a diferentes intensidades.<sup>[9-10]</sup>

### 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 fotocromicos (que cambian de color al ser irradiados con luz). En la Figura 5 se muestra la esquematización de la fotoisomerización del azobenceno. En la Figura 6 podemos observar que la longitud de onda máxima de absorción del isómero *trans* del azobenceno no sustituido se presenta a los 313 nm. 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 7 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 los dos isómeros *trans* y *cis* se sobreponen haciendo que los azobencenos ya no sean fotocromicos. 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 isomerizados continuamente *trans-cis-trans* por el tiempo que sean iluminados con luz UV-vis.



**Figura 5.** Estructura de los isómeros *trans* y *cis* del azobenceno

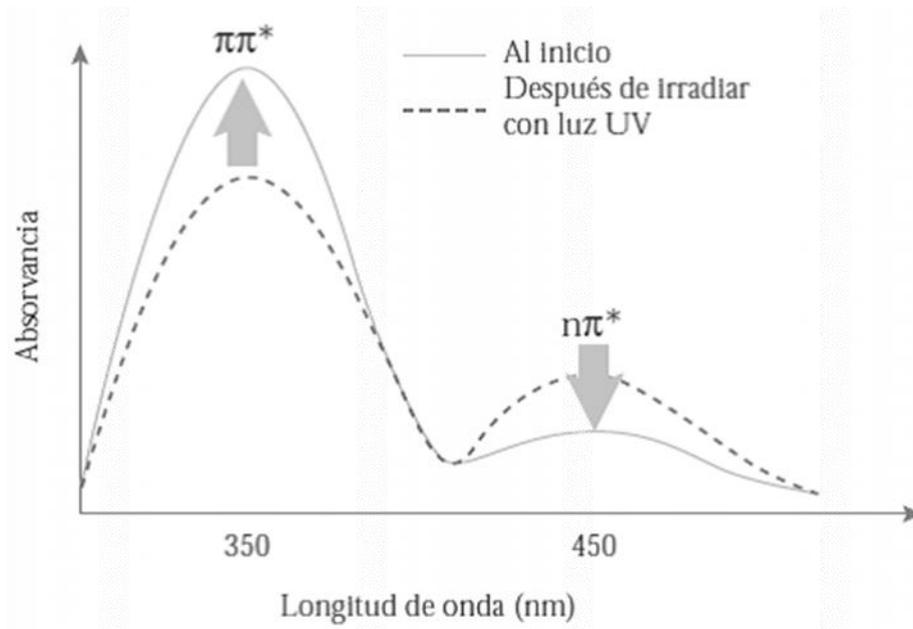


Figura 6. Fotoisomerización *trans* - *cis* del azobenceno

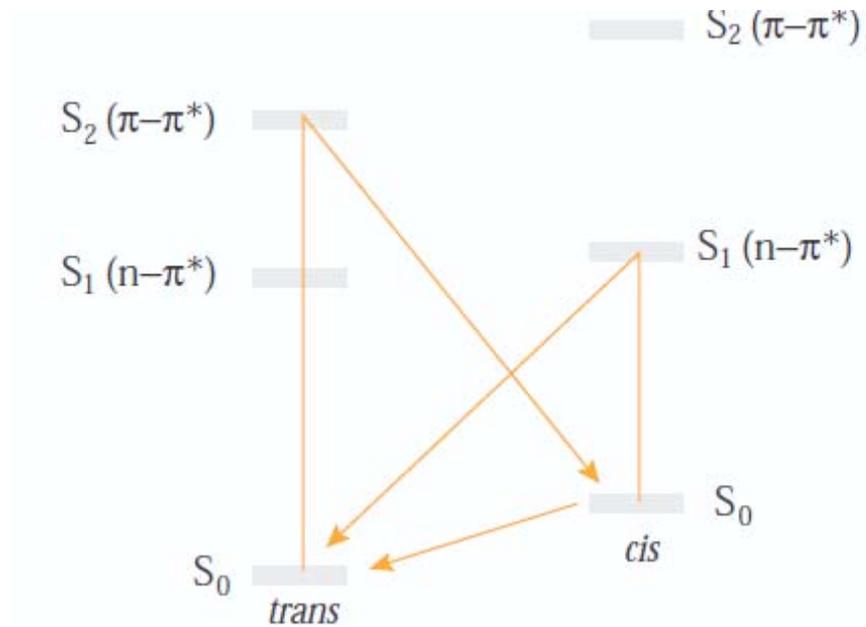
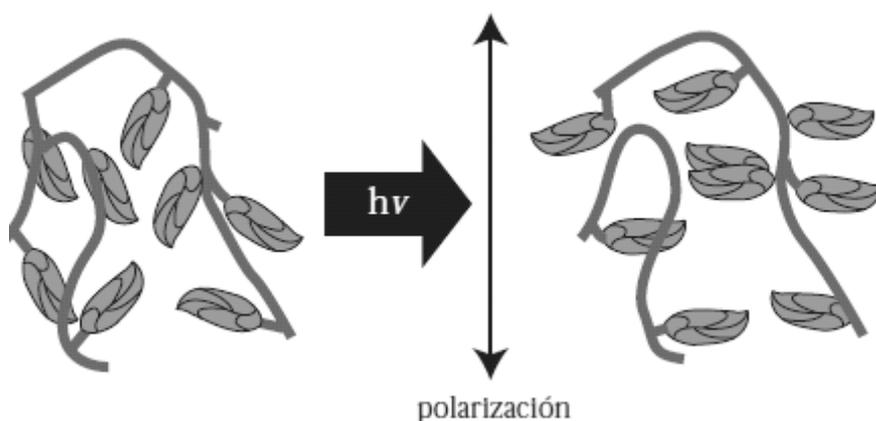


Figura 7. Fotoisomerización *cis* - *trans* del azobenceno

### 2.3.1.2 Fotoalineamiento.

Al tener una película de azopolímero amorfa que contenga 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 derivados 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 las unidades de azobenceno 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 8), 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.<sup>[9-10]</sup>



**Figura 8.** 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 de todas las moléculas. Esto puede ocurrir cuando la intensidad del láser de luz es modulada y golpea, a diferentes intensidades, la superficie de una película de polímero, produciendo 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. Estos grabados, ópticamente, no pueden ser borrables al ser irradiados con luz. Lo que sí es posible es escribir sobre ellos, aún conservando los grabados iniciales.<sup>[9-10]</sup>

### **2.3.2 Termo y fotocromismo**

Todo polímero de la serie pnMAN, cuya fórmula general ya fue discutida previamente, posee un estado vítreo seguido por una región esméctica. Las temperaturas de transición (vítrea-esméctica y esméctica-isotrópica) dependen de la longitud del espaciador. Este tipo de polímeros muestra un comportamiento fotocromico y termocromico, los cuales dependen también de la longitud del espaciador y existen principalmente dos tipos de polímeros. El primero de ellos logra formar películas rojizas amorfas que, al calentarse por encima de su  $T_g$ , cambian a color naranja de forma irreversible. Sin embargo, en la fase esméctica, la película tiende a volverse opaca y el color se vuelve más rojo que naranja. El segundo tipo forma películas naranja y al exponerse a un calentamiento los colores cambian a rojo y de manera reversible. En los dos casos, el color naranja es más estable y esto es atribuido a un apareamiento antiparalelo (agregación tipo H) de los azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor.

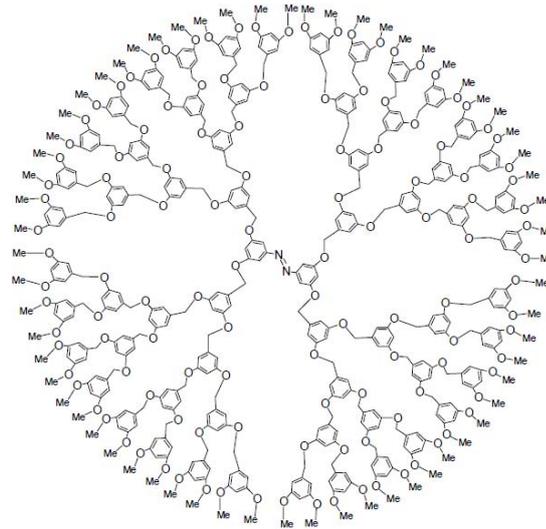
Un desplazamiento de la absorción en el espectro electrónico es lo que acompaña a estos cambios de color. Al irradiar con luz lineal polarizada una película naranja de polímero con un espaciador más corto, el color cambia a rojo. El cambio se produce debido a que en la película naranja, los cromóforos

se encuentran en su mayoría apareados de manera antiparalela y al ser irradiada con luz lineal polarizada se lleva a cabo un rompimiento de los pares inducido por la fotoisomerización y reorientación de los grupos azobenceno. Este cambio puede volverse irreversible si la película irradiada se conserva en la oscuridad.

## **2.4 Azodendrimeros**

La mayoría de las revisiones hechas sobre la isomerización del azobenceno y los movimientos fotoinducidos asociados al mismo están referidas a polímeros que contienen al cromóforo en la cadena principal o en cadenas secundarias. Sin embargo, existe gran interés en el estudio del comportamiento fotoquímico de dendrímeros que contengan unidades de azobenceno dentro de su estructura. La incorporación de este tipo de unidades fotocromicas dentro de la estructura de los dendrímeros resulta interesante, debido a la posibilidad de desarrollar nuevos materiales con propiedades ópticas específicas.

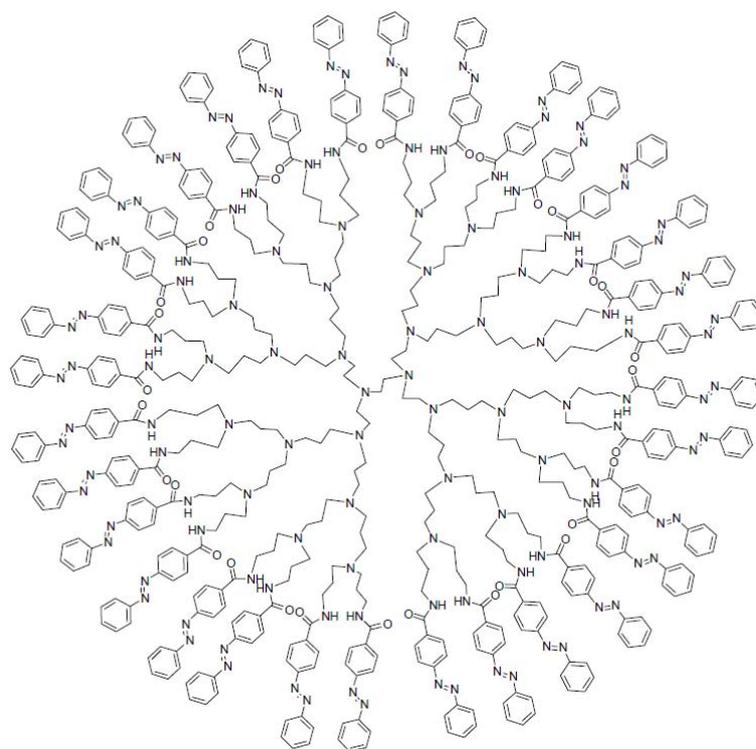
Estas unidades de azobenceno se pueden encontrar tanto en el núcleo del dendrímero como en la periferia. Los dendrímeros que contienen en el núcleo azobencenos son sistemas únicos que presentan propiedades fotoquímicas particulares. Estos sistemas son de gran interés para su estudio, no sólo como candidatos para el almacenamiento de energía luminosa, sino también como modelos de sistemas intermediarios en la conversión de luz en otras formas de energía. Los primeros azodendrimeros con unidades de azobenceno en el núcleo, como se muestra en la figura 9, fueron reportados en 1997 por Junge y colaboradores.<sup>[6]</sup>



**Figura 9.** Estructura de un dendrímero con una unidad de azobenceno como núcleo.

Al isomerizar un grupo azobenceno que se encuentra localizado como el núcleo de un dendrímero, la estructura del dendrímero se verá completamente modificada desde el centro, ocasionando que las propiedades químicas y físicas del dendrímero también cambien drásticamente. Debido a esta característica que pueden presentar los azodendrimeros, se ha profundizado más en el estudio de una de sus aplicaciones más importantes donde estas macromoléculas funcionarían como sistemas de encapsulamiento, transporte y liberación de moléculas más pequeñas. [6]

Los grupos azobenceno también pueden localizarse en la periferia del dendrímero (Figura 10) [6], y debido a la isomerización de estos grupos, se pueden ver afectados el tamaño de la molécula y la polaridad de la superficie, entre otras propiedades [7]. En caso de que el azobenceno incorporado a la periferia sea una unidad anfífilica, los dendrimeros resultantes pueden formar estructuras supramoleculares y estructuras bicapa, capaces de utilizar la habilidad de los azobencenos para formar agregados.

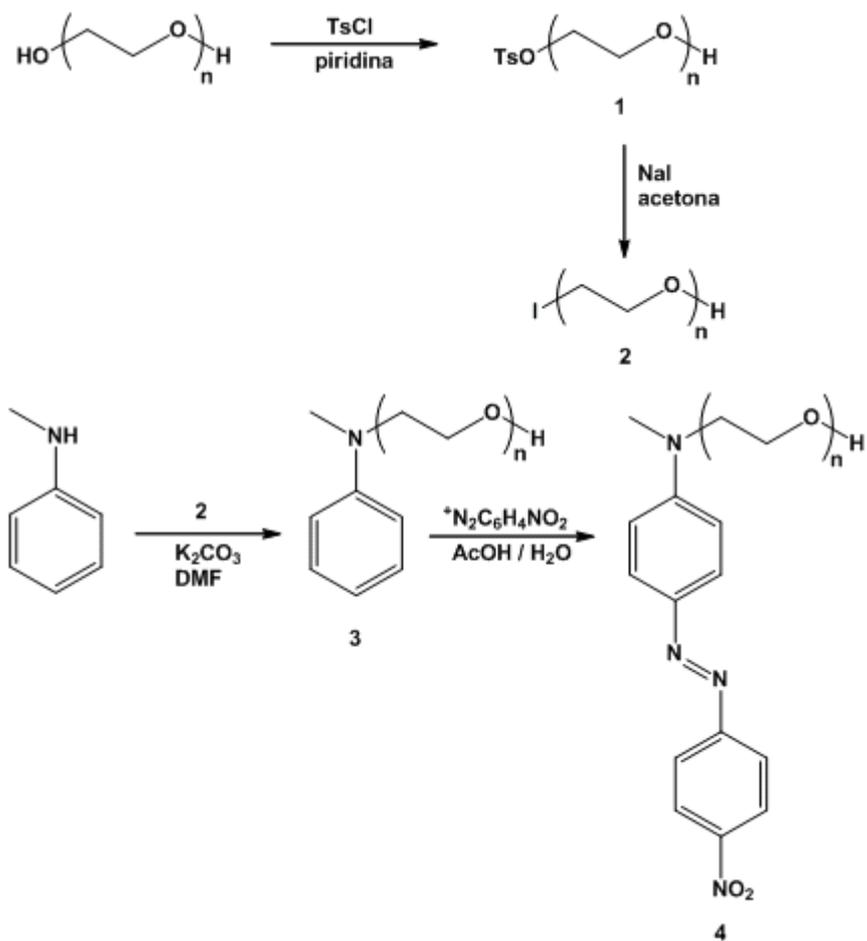


**Figura 10.** Estructura de un dendrímero con unidades de azobenceno en la periferia.

La incorporación de grupos azobenceno dentro de la estructura de un dendrímero, ya sea en el núcleo, la periferia o las ramificaciones, ofrece diversas propiedades químicas y físicas que pueden ser utilizadas para el desarrollo de aplicaciones en ciencia de materiales. Entre estas aplicaciones se pueden encontrar el almacenamiento de energía, diseño de nuevos materiales ópticos no lineales, materiales sensibles a la luz y al tacto.

## 2.5 Serie RED-PEG

La serie de colorantes azoicos RED-PEG- $n$ , donde  $n$  indica el número de unidades de etilenglicol 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.<sup>[11]</sup> En este caso, se emplearon como materias primas diferentes oligoetilenglicoles no metilados. La síntesis de estos colorantes RED-PEG- $n$  se ilustra en la Figura 11.



**Figura 11.** Síntesis de los colorantes RED-PEG-n, donde n = 2, 3, 4 y 6. <sup>[12]</sup>

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

La serie de colorantes RED-PEG-n presenta propiedades térmicas, que fueron estudiadas mediante análisis termogravimétrico de 20 a 550°C y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados obtenidos a partir de estas pruebas se resumen en la Tabla 1. RED-PEG-2, RED-PEG-3, RED-PEG-4 y RED-PEG-6 mostraron valores de T<sub>5</sub> (temperatura a la que el compuesto pierde 5% de su peso) a 230°C, 296°C, 181.9°C y 225.2°C, respectivamente. Todos estos colorantes mostraron una rápida degradación entre 300 y 350°C, dejando alrededor del 30% de residuos a 550°C. Se pudo observar 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 por 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 bajos valores de  $T_g$  y  $T_m$  debido a su extrema flexibilidad.<sup>[12]</sup>

**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
<b>Propiedades térmicas</b>				
$T_5$ ( $^\circ\text{C}$ )	230.4	251.8	181.9	225.2
$T_{10}$ ( $^\circ\text{C}$ )	282.6	296.0	258.2	274.7
$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	112.8	103.7	73.3	50.9
<b>Propiedades ópticas</b>				
$\lambda_{\max}$ (nm) $\text{CHCl}_3$	466	476	479	479
$\lambda_{\max}$ (nm) THF	471	479	480	480
$\lambda_{\max}$ (nm) $\text{CH}_3\text{OH}$	476	480	481	481
<b>Propiedades electrónicas</b>				
<b>Momento Dipolar AM1, <math>\mu</math> (D)</b>	9.157	9.654	8.597	9.381
<b>Momento Dipolar PM3, <math>\mu</math> (D)</b>	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 muestran en la Tabla 1. Dado que todos los colorantes RED-PEG-n pertenecen a la categoría “pseudostilbenos”, en estos colorantes las bandas  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$  están totalmente sobrepuestas. Los espectros de absorción de estos colorantes mostraron diferentes máximos de absorción en su longitud de onda 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 polaridad tiene el disolvente la banda de absorción se desplaza más hacia el rojo. Por ejemplo RED-PEG-2 mostró  $\lambda_{\text{max}} = 466 \text{ nm}$  en  $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 471 \text{ nm}$  en THF y  $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$  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 no es tan notable. Así, RED-PEG-6 presentó valores de  $\lambda_{\text{max}} = 479 \text{ nm}$  en  $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$  en THF y  $\lambda_{\text{max}} = 481 \text{ nm}$  en metanol.

# PARTE EXPERIMENTAL

## 3.1 Condiciones generales

El dietilenglicol, trietilenglicol, NaI, tetrafluoroborato de 4-nitrobencendiazonio y 3,5-dihidroxibencilalcohol empleados en la síntesis se compraron a Aldrich y fueron utilizados como se recibieron. El cloruro de tosilo se compro a la compañía Fluka y se uso sin necesidad de purificarlo. La N-metilanilina, piridina, acetona y el DMF se purificaron por destilación antes de ser utilizados.

Los espectros FT-IR se registraron en un espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100 con base de diamante. Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN de los compuestos en solución de  $\text{CDCl}_3$ , se registraron en un espectrofotómetro Bruker Avance 400 operado a 400 y 100 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  respectivamente. Para los estudios de espectroscopia UV-vis, los azodendrones obtenidos se disolvieron tanto en THF como en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  grado espectro fotométrico y se registraron es 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 HyperChem<sup>TM</sup> 6.03 para Windows, usando el método semi-empírico PM3. Se empleó el algoritmo de Polak-Ribière con un límite de convergencia de 0.01 y un máximo de 5000 iteraciones.

### 3.2 Síntesis de la serie de azodendrones DN-RED-PEG-2 y DN-RED-PEG-3

La síntesis y caracterización de los colorantes azoicos precursores, RED-PEG-2 y RED-PEG-3, que se utilizaron como materia prima para la síntesis de los azodendrones, fue previamente reportada por Rivera *et al* en la literatura.<sup>[12]</sup>

La síntesis del dendrón 3,5-bis(2-(2-(metil(4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil) fenil) amino) etoxi) etoxi) fenil)metanol (DN-RED-PEG-2, donde n=2), se muestra en la Figura 12.

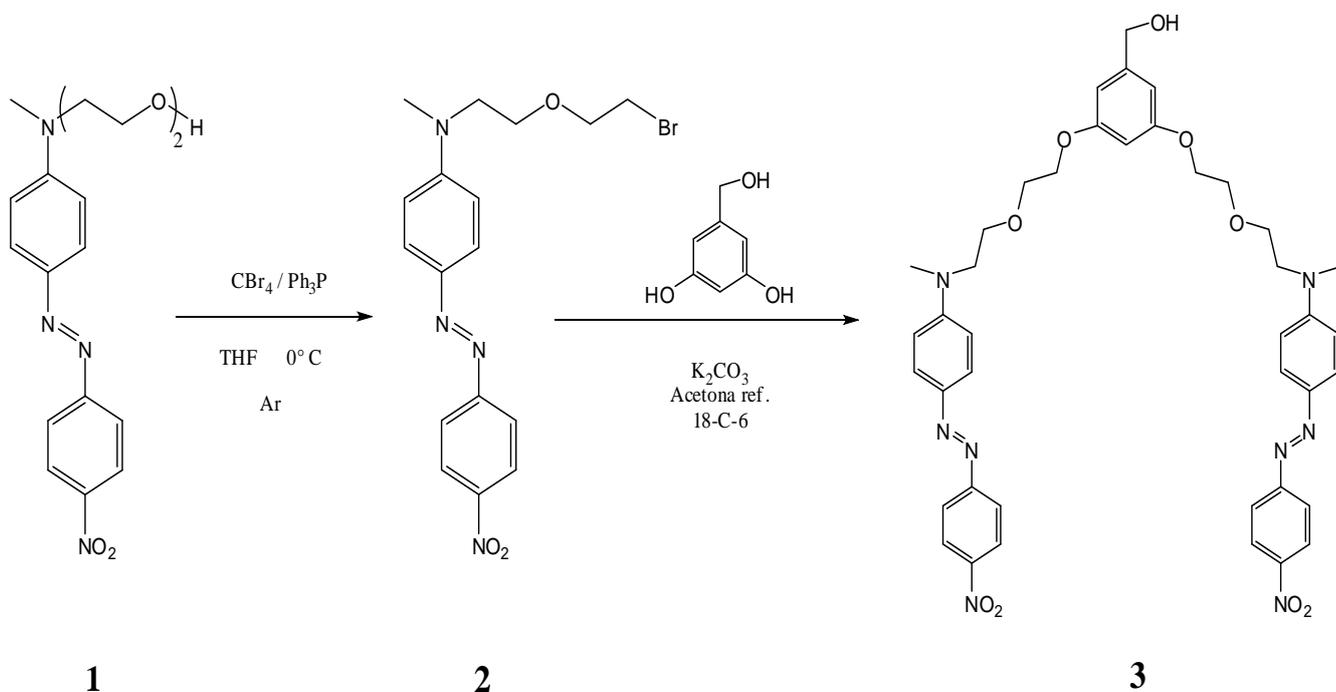


Figura 12. Síntesis del azodendrón DN-RED-PEG-2

La síntesis del azodendrón 3,5-bis(2-(2-(2-(metil(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)amino)etoxi)etoxi)etoxi)fenil)metanol (DN-RED-PEG-3, donde n=3), se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente ruta sintética (Figura 13):

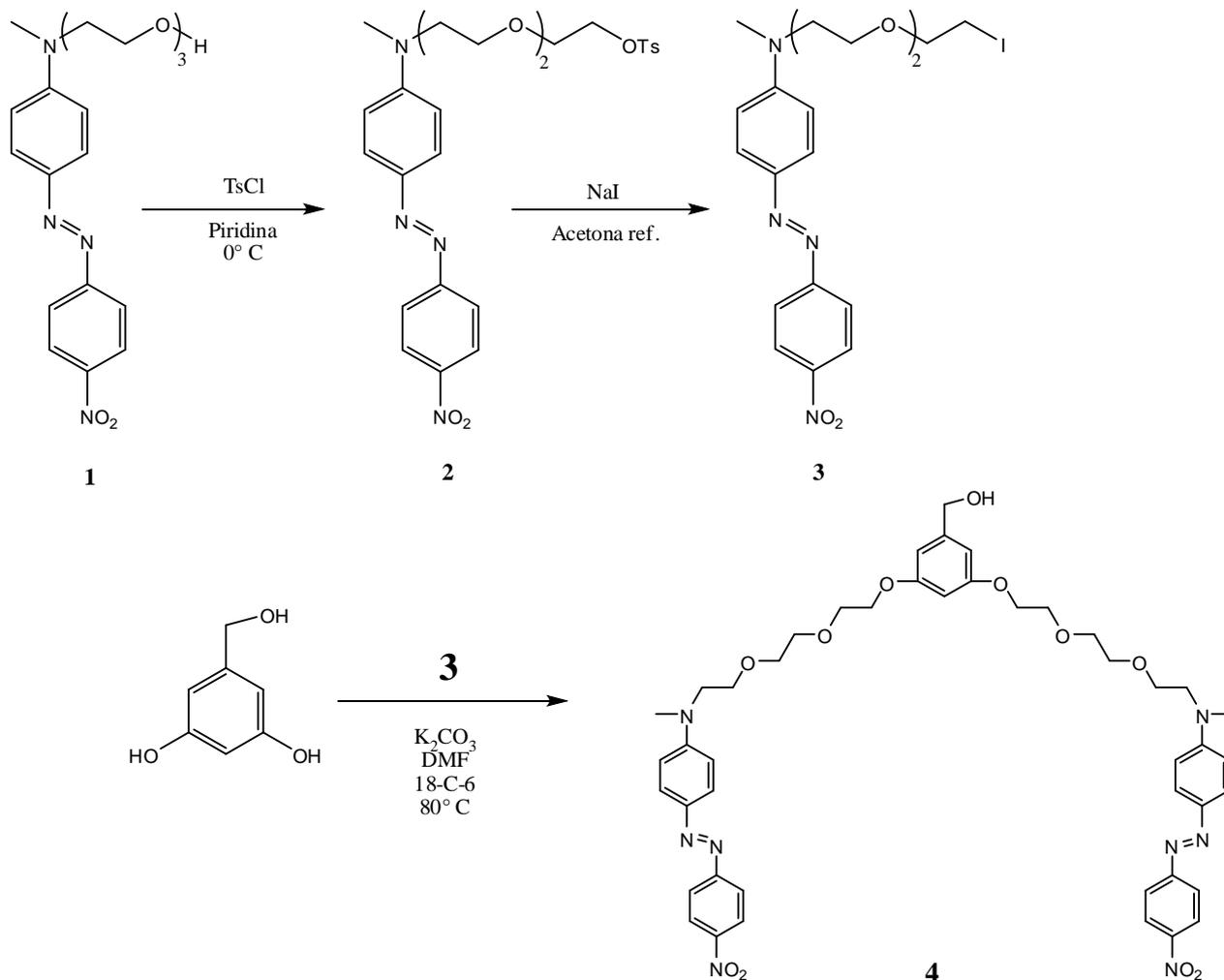
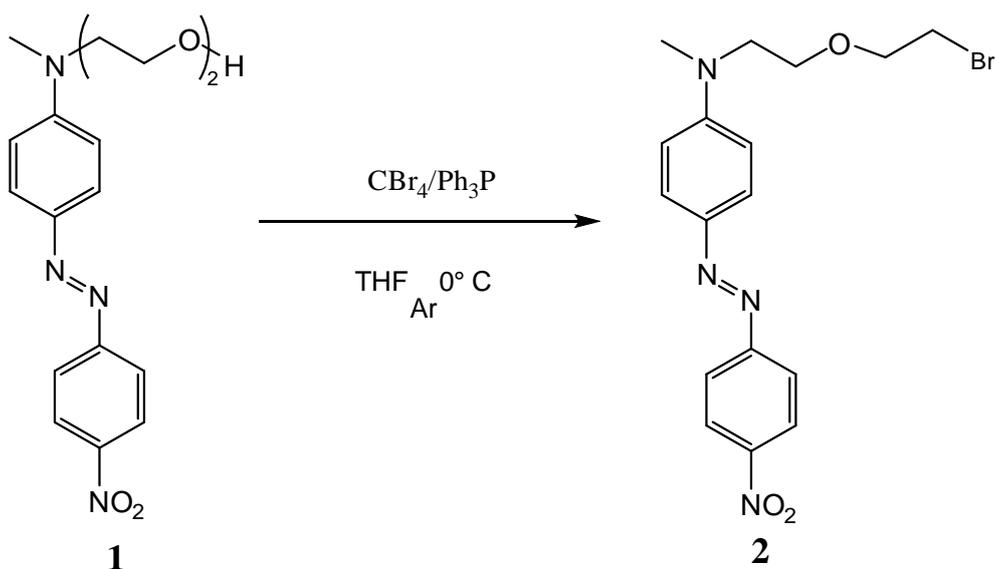


Figura 13. Síntesis del azodendrón DN-RED-PEG-3

### 3.2.1 Síntesis del azodendrón DN-RED-PEG-2

*(E)-N-(2-(2-bromoetoxi)etil)-N-metil-4-((4-nitrofenil)diazenil)anilina*  
(RED-PEG-2-Br) (**2**)

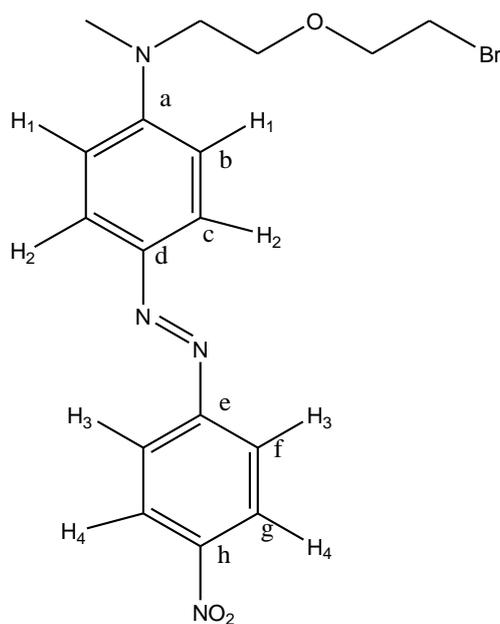
En un matraz bola de dos bocas se agregó  $\text{CBr}_4$  (3.406 g, 10.27 mmol) y se purgó con Argón. Posteriormente, se adicionó RED-PEG-2 (2.719 g, 7.902 mmol) disuelto en 60 mL de THF y se purgó nuevamente haciendo pasar una corriente de Argón. La mezcla se dejó enfriar durante veinte minutos a una temperatura menor a  $0^\circ \text{C}$ , para finalmente adicionar  $\text{Ph}_3\text{P}$  (2.694 g, 10.27 mmol). La mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 24h, se filtró y el filtrado obtenido se concentró a presión reducida. El compuesto bruto se purificó mediante cromatografía en columna, usando como eluyente primero  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / Hexano 1:1, después 4:1 y finalmente se eluyó únicamente con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; el producto obtenido se concentró a presión reducida. RED-PEG-2-Br (3.186 g, 7.827 mmol) se obtuvo como un sólido rojo. Rendimiento 99 %. Este intermediario se caracterizó mediante espectroscopia FTIR,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN.



FTIR (KBr): 2919 (stretching, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1690, 1610 (stretching, C=C aromático, 1510 (NO<sub>2</sub>), 1440 (N=N), 1320 (C-N), 1190 (C-O), 810, 760 (fuera de plano, H-C= aromático) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ver esquema 1): 8.32 (d, 2H, J = 8.08 Hz, J = 9.06 Hz, H<sup>4</sup>), 7.93 (d, 2H, J = 9.32 Hz, H<sup>3</sup>), 7.91 (d, 2H, J = 9.32 Hz, H<sup>2</sup>), 6.79 (d, 2H, J = 9.32 Hz, H<sup>1</sup>), 3.73 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 3.45 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-Br), 3.17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-N) ppm.

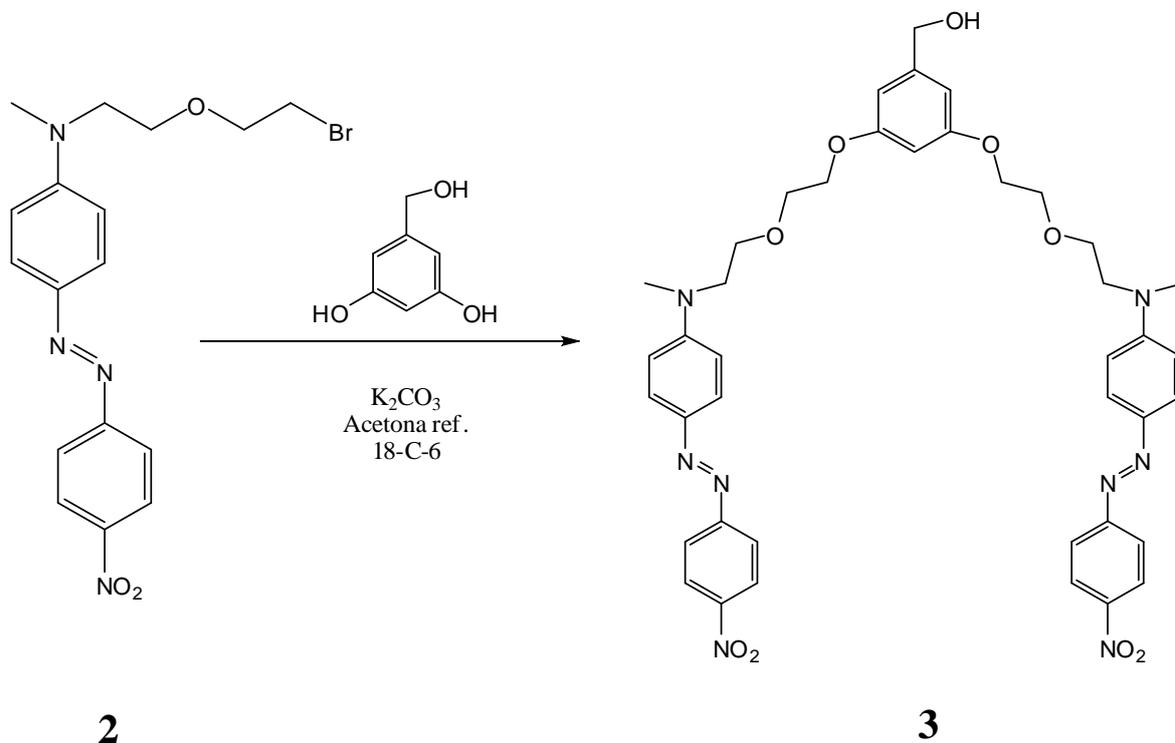
<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, ver esquema 1): 156.98 (1C C<sup>e</sup>), 152.62 (1C C<sup>a</sup>), 147.59 (1C C<sup>h</sup>), 144.02 (1C, C<sup>d</sup>), 126.31 (2C, C<sup>c</sup>), 124.89 (2C C<sup>g</sup>), 122.82 (2C, C<sup>f</sup>), 111.75 (2C, C<sup>b</sup>), 71.39, 68.87 (2C, OCH<sub>2</sub>), 52.43 (1C, CH<sub>2</sub>-N), 39.80 (1C, CH<sub>3</sub>-N), 30.59 (1C, CH<sub>2</sub>-Br) ppm



**Esquema 1**

*Síntesis del azodendron (3,5-bis(2-(2-(metil(4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil) fenil) amino) etoxi) etoxi) fenil)metanol (DN-RED-PEG-2) (3)*

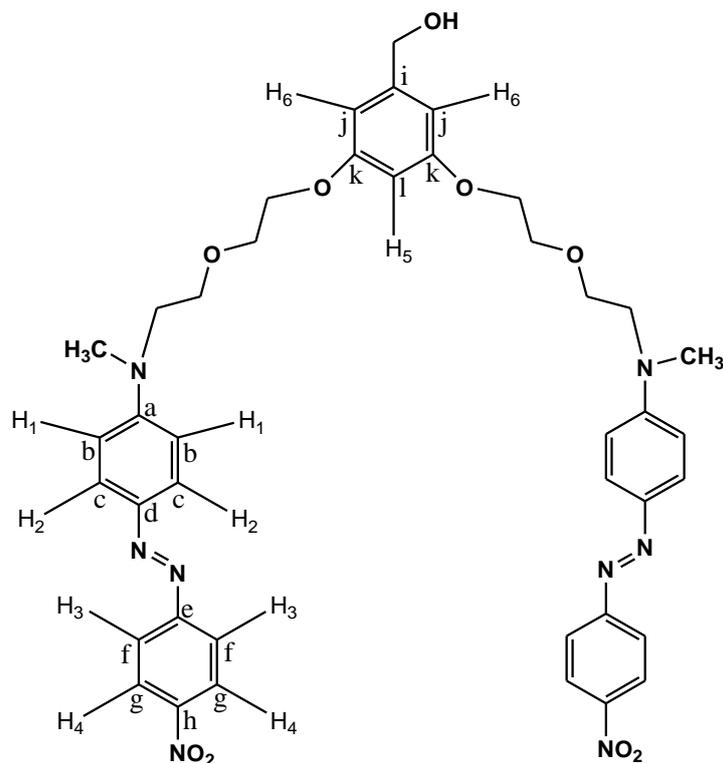
A una solución de **2** (3.186 g, 7.827 mmol) en 30 mL de acetona se adicionó alcohol 3,5-dihidroxibencílico (0.546 g, 3.893 mmol) y 18-éter-6-corona como catalizador. La solución se dejó con agitación vigorosa durante 5 minutos para disolver uniformemente los reactantes y después se adicionó  $K_2CO_3$  (4.735 g, 34.26 mmol). La reacción se dejó durante 48 horas a reflujo y se monitoreo mediante cromatografía en placa. Pasado este tiempo, se filtró la reacción y el producto crudo obtenido se concentró a presión reducida. Posteriormente, se realizó la purificación en columna eluyendo inicialmente con  $CH_2Cl_2$  100%, después  $CH_2Cl_2$  / Acetona 96 : 4, después con 94 : 6 y finalmente con 90 : 10. El producto obtenido se concentró a presión reducida; DN-RED-PEG-2 se obtuvo como un sólido cristalino color rojo oscuro (0.1 g, 0.126 mmol). Rendimiento 3.23 %.



FTIR (KBr): 3381 (OH), 2893 (stretching, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1671, 1596 (stretching, C=C aromático, 1505 (NO<sub>2</sub>), 1447 (N=N), 1323 (C-N), 1116 (C-O), 828, 678 (fuera de plano, H-C= aromático) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ver esquema 2): 8.32 (d, 4H, H<sup>4</sup>, J = 9.06 Hz), 7.92 (d, 4H, J = 9.06 Hz, H<sup>3</sup>), 7.87 (d, 4H, J = 9.06 Hz, H<sup>2</sup>), 6.76 (d, 4H, J = 9.56 Hz H<sup>1</sup>), 6.48 (s, 2H, H<sup>6</sup>), 6.36 (s, 1H, H<sup>5</sup>), 4.57 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-OH), 4.05 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.78 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.69 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 3.14 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-N) ppm.

<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, ver esquema 2): 160.23 (2C, C<sup>k</sup>), 157.20 (2C, C<sup>e</sup>), 152.77 (2C, C<sup>a</sup>), 147.60 (2C, C<sup>h</sup>), 143.92 (2C, C<sup>d</sup>), 143.70 (1C, C<sup>i</sup>), 126.37 (4C, C<sup>c</sup>), 124.92 (4C, C<sup>g</sup>), 122.80 (4C, C<sup>f</sup>), 111.80 (4C, C<sup>b</sup>), 105.67 (2C, C<sup>j</sup>), 101.02 (1C, C<sup>l</sup>), 70.05 (2C, CH<sub>2</sub>-OPh), 69.05 (2C, OCH<sub>2</sub>), 67.79(2C, OCH<sub>2</sub>), 65.36 (1C, CH<sub>2</sub>-OH), 52.54 (2C, CH<sub>2</sub>-N), 39.71 (2C, CH<sub>3</sub>-N).

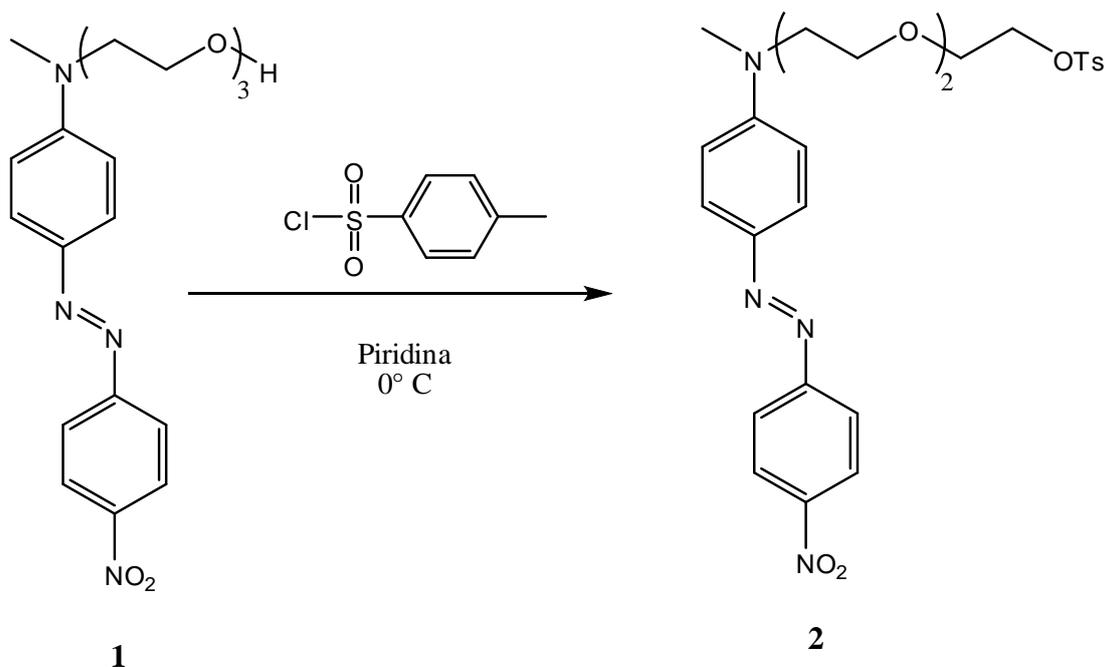


Esquema 2

### 3.2.2 Síntesis del azodendron DN-RED-PEG-3

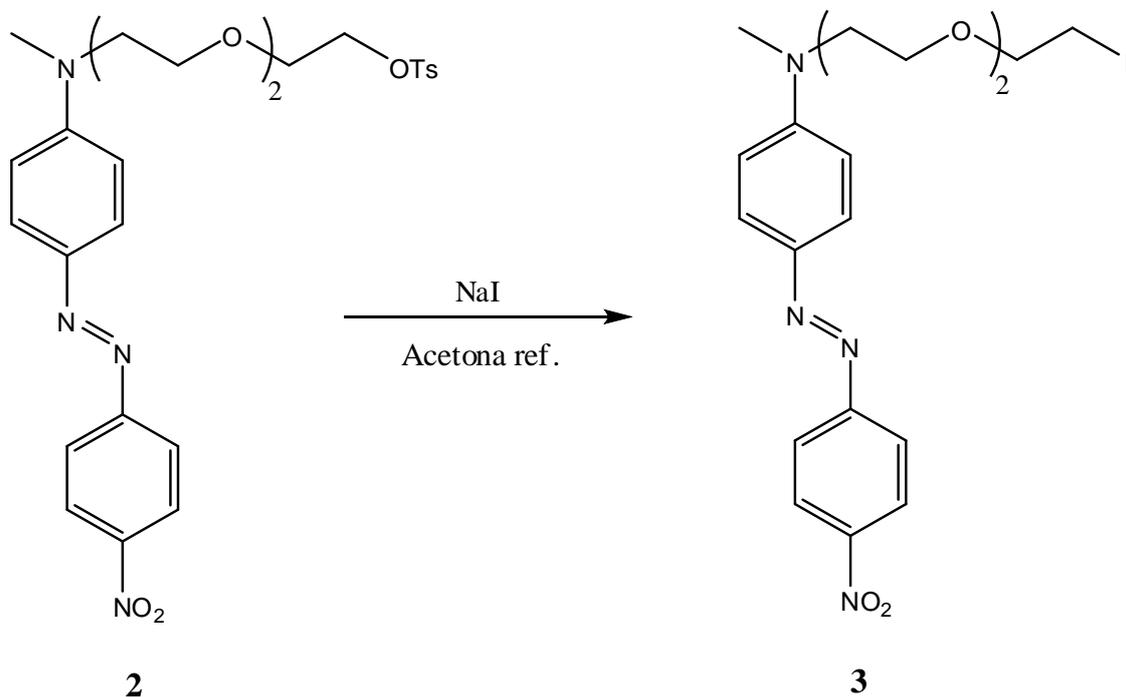
(E)-2-(2-(2-(metil (4-((4-nitrofenil) diazenil) fenil) amino) etoxi) etoxi) etil 4-metil bencensulfonato (RED-PEG-3-Ts) (**2**)

En un matraz de bola enfriado con hielo que contiene el azocompuesto (**1**) RED-PEG-3 (1.008 g, 2.598 mmol) se adicionaron 15 mL de piridina. A la mezcla se añadieron 1.5 equivalentes de cloruro de tosilo (0.74g, 3.897mmol) y se agitó vigorosamente hasta que el cloruro de tosilo se solubilizó completamente. La mezcla de reacción se dejó en refrigeración durante 24h. Posteriormente, se adicionaron 50 mL de una solución de HCl conc. 1:1 para neutralizar la piridina. El tosionato obtenido se extrajo con  $\text{CHCl}_3$ , se lavó primero con una solución saturada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y después con agua. Posteriormente, la fase orgánica se secó con  $\text{MgSO}_4$  y se concentró a presión reducida. RED-PEG-3-Ts se obtuvo como un sólido rojo (1.216 g, 2.241 mmol). Rendimiento 86.27 %.



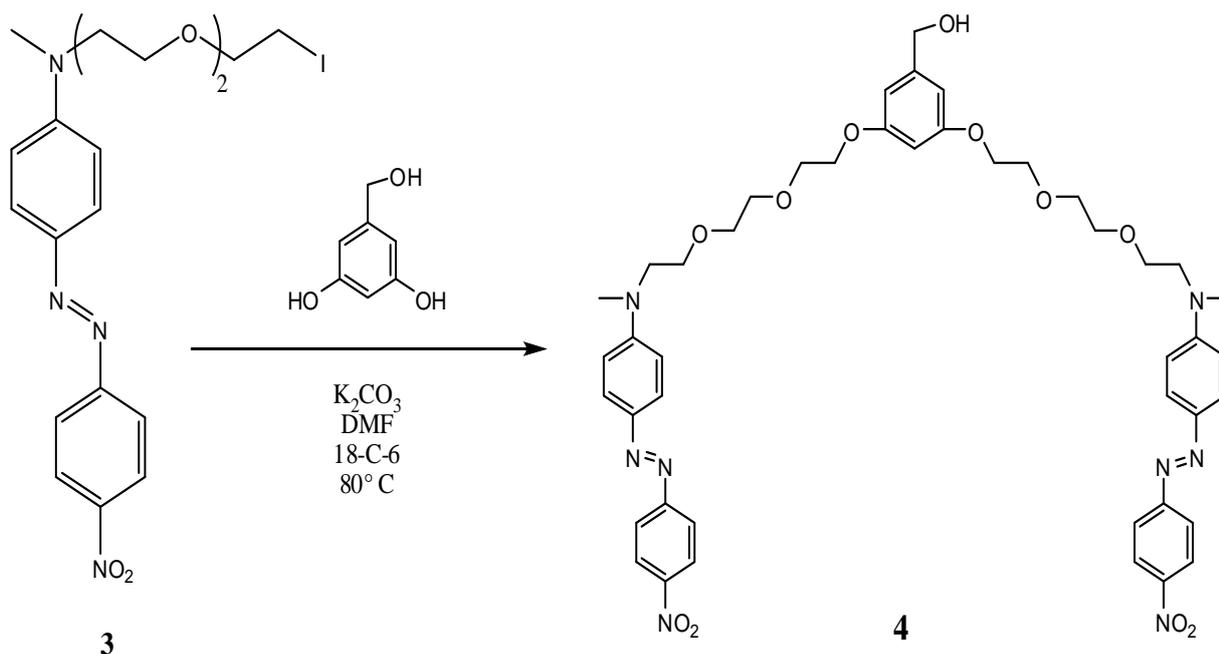
*(E)*-*N*-(2-(2-(2-iodoetoxi)etoxi)etil)-*N*-metil-4-((4-nitrofenil) diazenil) anilina (RED-PEG-3-I) (**3**)

A una solución de **2** (1.216 g, 2.241 mmol) en 25 mL acetona se le adicionó NaI (0.403 g, 2.689 mmol) y se calentó a reflujo por 24 horas. Al cabo de ese tiempo, la solución se filtró para remover el TsONa generado durante la reacción y el filtrado se concentró a presión reducida. El RED-PEG-3-I (0.922 g, 1.853 mmol) se obtuvo como un sólido rojizo y debido a la inestabilidad del mismo se usó inmediatamente en la siguiente etapa. Rendimiento: 82.63%.



*Síntesis del azodendrón 3,5-bis(2-(2-(2-(metil(4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil) fenil) amino) etoxi) etoxi) etoxi) fenil)metanol (DN-RED-PEG-3) (4)*

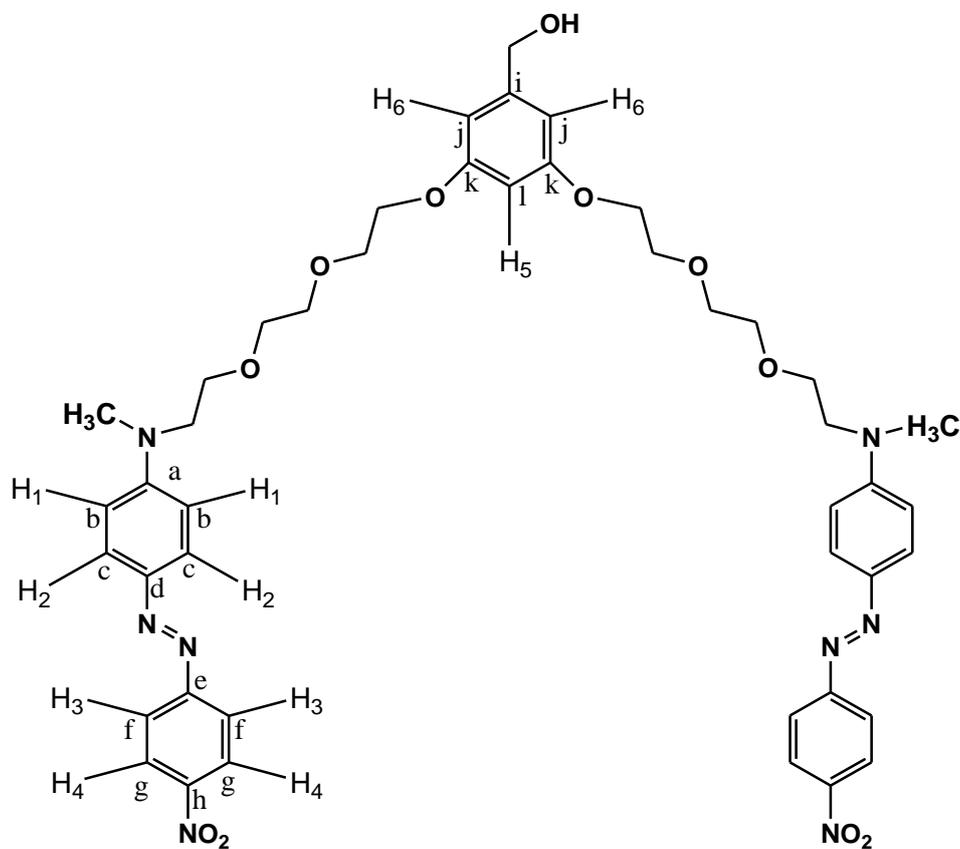
A una solución de **3** (0.922 g, 1.853 mmol) en 20 mL de DMF se adicionó alcohol 3,5-dihidroxibencílico (0.124 g, 8.823 mmol) y 18-éter-6-corona como catalizador. La solución se dejó agitar durante 5 minutos para disolver uniformemente y después se adicionó  $K_2CO_3$  (0.488 g, 3.53 mmol). La reacción se dejó durante 48 horas a reflujo bajo monitoreo constante mediante cromatografía en capa fina. Pasado este tiempo, la mezcla de reacción se filtró y el producto crudo se concentró a presión reducida. El compuesto obtenido se purificó en cromatoplaaca preparativa, disolviéndolo en  $CH_2Cl_2$  y eluyendo cada placa, primero con  $CH_2Cl_2$  / Acetona 99:1, después 98:2 y finalmente con 97:3. DN-RED-PEG-3 (**4**) se obtuvo como un sólido cristalino color rojo (0.266 g, 0.3019 mmol). Rendimiento: 34.12%.



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)  $cm^{-1}$

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ver esquema 3): 8.31 (d, 4H,  $\text{H}^4$ ,  $J = 9.06$  Hz), 7.92 (d, 4H,  $J = 9.06$  Hz,  $\text{H}^3$ ), 7.87 (d, 4H,  $J = 9.06$ ,  $\text{H}^2$ ), 6.77 (d, 4H,  $J = 9.57$  Hz,  $\text{H}^1$ ), 6.49 (s, 2H,  $\text{H}^6$ ), 6.38 (s, 1H,  $\text{H}^5$ ), 4.57 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 4.05 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.79 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.64 (m, 16H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.12 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, ver esquema 3): 160.07 (2C,  $\text{C}^k$ ), 156.80 (2C,  $\text{C}^a$ ), 152.60 (2C,  $\text{C}^a$ ), 147.38 (2C,  $\text{C}^h$ ), 143.74 (2C,  $\text{C}^d$ ), 143.44 (1C,  $\text{C}^i$ ), 126.12 (4C,  $\text{C}^c$ ), 124.68 (4C,  $\text{C}^g$ ), 122.60 (4C,  $\text{C}^f$ ), 111.55 (4C,  $\text{C}^b$ ), 105.35 (2C,  $\text{C}^j$ ), 100.91 (1C,  $\text{C}^l$ ), 70.90, 69.79, 68.63, 67.46 (todos los  $\text{OCH}_2$ ), 65.19 (1C,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 52.23 (2C,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 39.37 (2C,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ).



Esquema 3

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 4.1 Modelado Molecular

Se realizaron estudios de modelado molecular y se determinaron las principales propiedades fisicoquímicas para los azo-colorantes RED-PEG-2 y RED-PEG-3, así como para los compuestos ramificados (azodendrones) 3,5-bis(2-(2-(metil(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil) amino) etoxi) etoxi) fenil)metanol (DN-RED-PEG-2) y 3,5-bis(2-(2-(2-(metil(4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil) fenil) amino) etoxi) etoxi) etoxi) fenil)metanol (DN-RED-PEG-3) utilizando el método semi-empírico PM3.

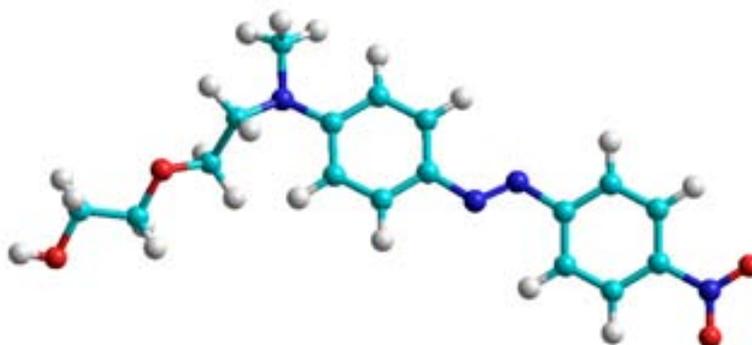
### 4.1.1 Azo-colorantes

A continuación se presentan las principales propiedades calculadas mediante modelado molecular para los azo-colorantes RED-PEG-n, donde  $n = 2$  y  $3$ :

**Tabla 2.** Propiedades del azo-colorante RED-PEG-2 calculadas mediante el método semi-empírico PM3.

PROPIEDAD	MÉTODO PM3
$\mu(D)$	8.1
Energía Total (Kcal/mol)	-95505.91
Energía (Kcal/mol)	-4641.1
Calor de Formación (Kcal/mol)	-3.6917
Energía Electrónica (Kcal/mol)	-665095.81
Energía Nuclear (Kcal/mol)	569589.94
HOMO (eV)	-8.8086
LUMO (eV)	-1.5462

En la Figura 14 se muestra la geometría optimizada del colorante RED-PEG-2. Como se puede apreciar la unidad de azobenceno amino-nitro sustituida se alinea totalmente a la planaridad, aumentando su grado de conjugación, mientras que el segmento de oligoetilenglicol se alinea al plano y se orienta de manera extendida.



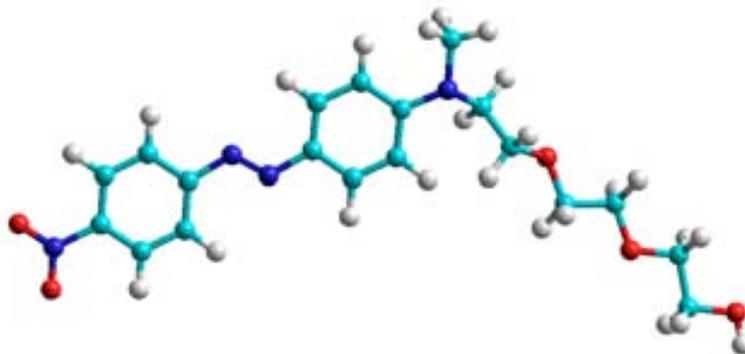
**Figura 14.** Geometría optimizada para el compuesto RED-PEG-2 utilizando el método semi-empírico PM3.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el estudio de modelado molecular para el azo-colorante RED-PEG-3:

**Tabla 3.** Propiedades del azo-colorante RED-PEG-3 calculadas mediante el método semi-empírico PM3.

PROPIEDAD	MÉTODO PM3
$\mu(D)$	6.47
Energía Total (Kcal/mol)	-109162.25
Energía (Kcal/mol)	-5288.87
Calor de Formación (Kcal/mol)	-41.71
Energía Electrónica (Kcal/mol)	-788386.25
Energía Nuclear (Kcal/mol)	679224
HOMO (eV)	-8.8660
LUMO (eV)	-1.5978

En la Figura 15 se muestra la geometría optimizada del colorante RED-PEG-3.



**Figura 15.** Geometría optimizada para el compuesto RED-PEG-3 utilizando el método semi-empírico PM3.

En el caso de RED-PEG-3 como en el caso anterior, la unidad de azobenceno amino-nitro sustituida también se alinea totalmente a la planaridad, aumentando su grado de conjugación, mientras que el segmento de oligoetilenglicol se alinea al plano y se orienta de manera extendida. Para ambos colorantes el momento dipolar es elevado alrededor de  $\mu = 6-8$  D.

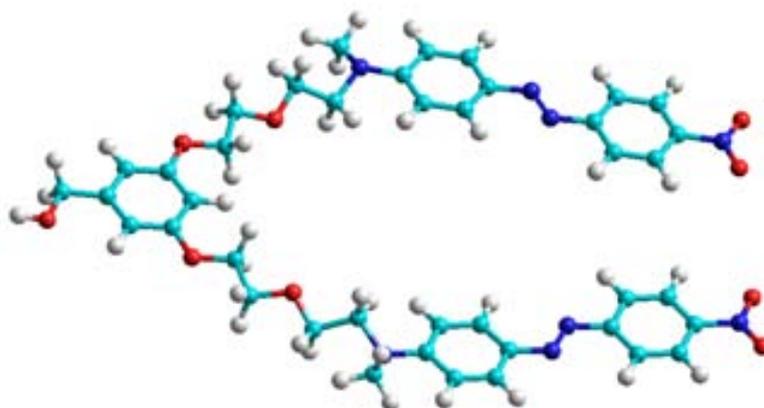
#### 4.1.2 Azodendrones

Las principales propiedades fisicoquímicas de los azodendrones sintetizados 3,5-bis(2-(2-(metil(4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil) fenil) amino) etoxi) etoxi) fenil)metanol (DN-RED-PEG-2) y 3,5-bis(2-(2-(2-(metil(4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil) fenil) amino) etoxi) etoxi) etoxi) fenil)metanol (DN-RED-PEG-3) se calcularon mediante el método semi-empírico PM3. Los resultados obtenidos para el azodendron DN-RED-PEG-2 se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Propiedades del azodendron DN-RED-PEG-2 calculadas mediante el método semi-empírico PM3.

<b>DN-RED-PEG-2</b>	
<b>PROPIEDAD</b>	<b>MÉTODO PM3</b>
$\mu(D)$	14.4
Energía Total (Kcal/mol)	-218301.05
Energía (Kcal/mol)	-10737.48
Calor de Formación (Kcal/mol)	1.53
Energía Electrónica (Kcal/mol)	-2249507
Energía Nuclear (Kcal/mol)	2031206
HOMO (eV)	-8.8557
LUMO (eV)	-1.5857

En la Figura 16 se muestra la geometría optimizada del compuesto DN-RED-PEG-2.



**Figura 16.** Geometría optimizada para el compuesto DN-RED-PEG-2 utilizando el método semi-empírico PM3.

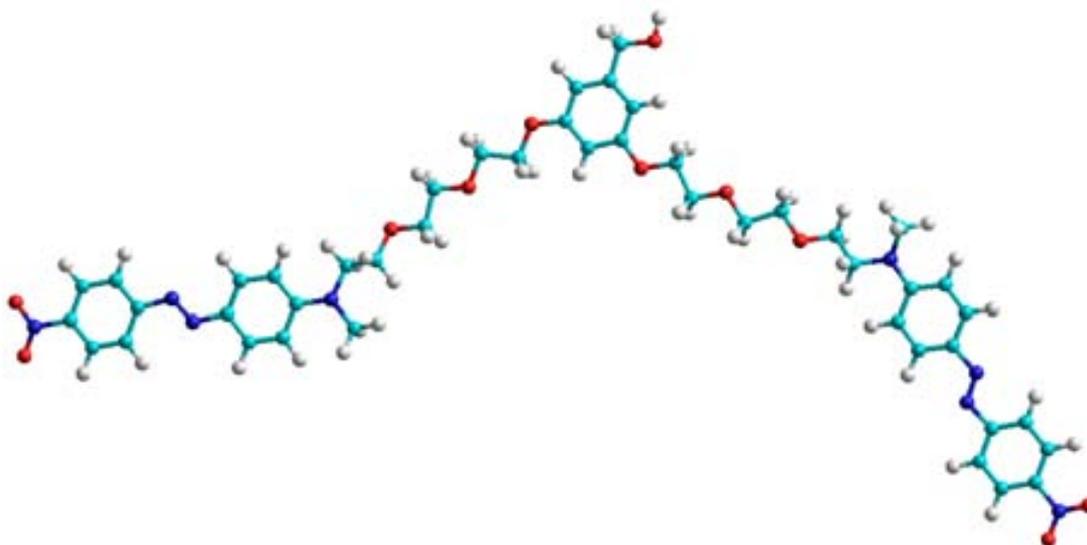
Como se puede apreciar en la Figura 16, la unidad de azobenceno amino-nitro sustituidas se alejan lo mas posible del grupo fenilo formando una especie de pinza, donde los segmentos de oligoetilenglicol actúan como espaciadores.

En la Tabla 5 se pueden apreciar los resultados obtenidos en el modelado molecular para el azodendron DN-RED-PEG-3:

**Tabla 5.** Propiedades del azodendron DN-RED-PEG-3 calculadas mediante el método semi-empírico PM3.

<b>DN-RED-PEG-3</b>	
<b>PROPIEDAD</b>	<b>MÉTODO PM3</b>
$\mu(D)$	8.461
Energía Total (Kcal/mol)	-218301.05
Energía (Kcal/mol)	-10737.48
Calor de Formación (Kcal/mol)	1.53
Energía Electrónica (Kcal/mol)	-2249507
Energía Nuclear (Kcal/mol)	2031205.88
HOMO (eV)	-8.8155
LUMO (eV)	-1.5965

En la Figura 17 se muestra la geometría optimizada del compuesto DN-RED-PEG-3.

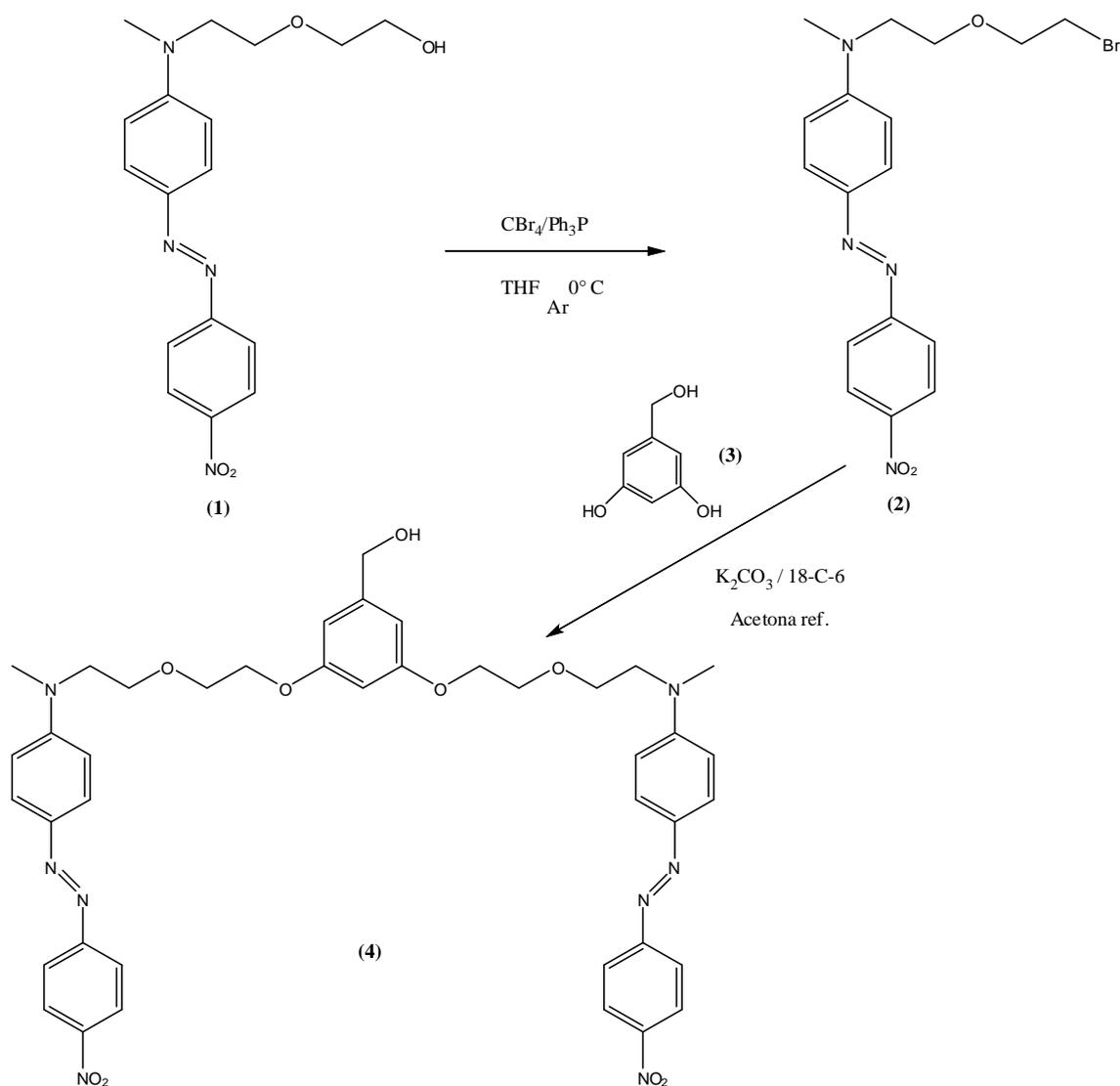


**Figura 17.** Geometría optimizada para el compuesto DN-RED-PEG-3 utilizando el método semi-empírico PM3.

A diferencia del caso anterior, en DN-RED-PEG-3 las unidades de azobenceno amino-nitro sustituidas se alejan mucho más entre sí formando un ángulo de apertura mayor respecto al grupo fenilo, donde los segmentos de oligoetilenglicol actúan como espaciadores. Para ambos azodendrones el momento dipolar es elevado  $\mu = 14.4$  D para DN-RED-PEG-2 y  $\mu = 8.46$  D para DN-RED-PEG-3. En el primer caso el momento dipolar es mucho más elevado ya que tenemos dos unidades de azobenceno amino nitro sustituidas muy bien orientadas casi de manera paralela perfecta formado una pinza molecular, mientras que el caso de DN-RED-PEG-3 los azobencenos no están orientados de forma paralela.

## **4.2 Síntesis de los azodendrones con unidades RED-PEG-n**

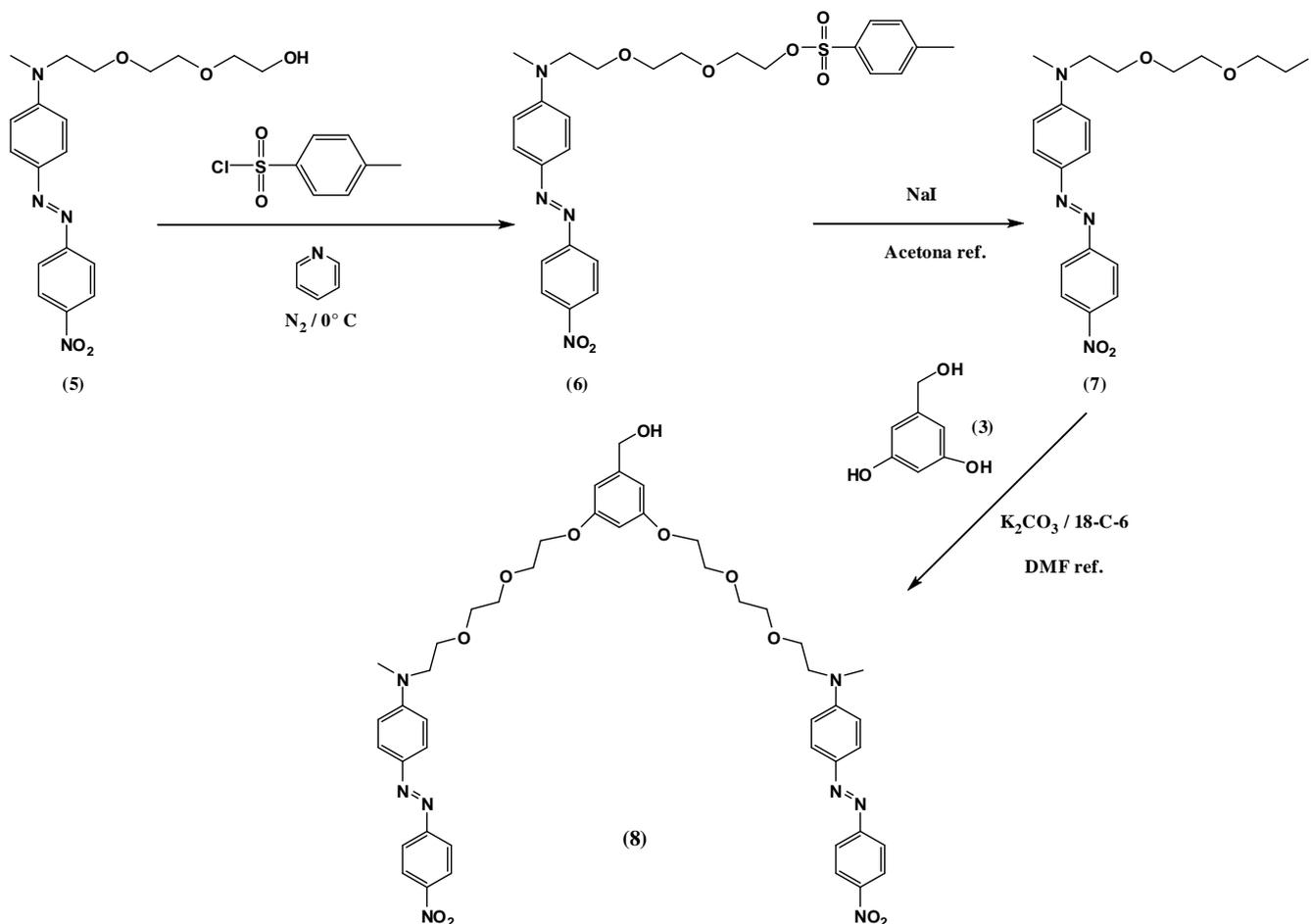
El azodendrón de 1ª generación 3,5-bis(2-(2-(metil(4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil) fenil) amino) etoxi) etoxi) fenil)metanol (DN-RED-PEG-2) se sintetizó a partir del colorante azoico RED-PEG-2, de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Figura 18):



**Figura 18.** Esquema de síntesis del azodendrón de 1ª generación con RED-PEG-2.

Esta ruta de síntesis inicia con una reacción de bromación del azocompuesto RED-PEG-2 **(1)** en presencia de tetra-bromuro de carbono ( $\text{CBr}_4$ ) y trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) en THF anhidro bajo atmósfera inerte a  $0^\circ\text{C}$ , para dar el compuesto bromado de **(2)**. Posteriormente, este compuesto **(2)** se hizo reaccionar con el alcohol 3,5-dihidroxibencílico **(3)**, usando  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como base y 18-éter-6-corona en acetona a reflujo, obteniéndose el azodendrón DN-RED-PEG-2 **(4)**.

De manera similar, el azodendrón de 1ª generación 3,5-bis(2-(2-(2-(metil(4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil) fenil) amino) etoxi) etoxi) etoxi) fenil)metanol (DN-RED-PEG-3), se preparó de acuerdo a la siguiente ruta sintética:



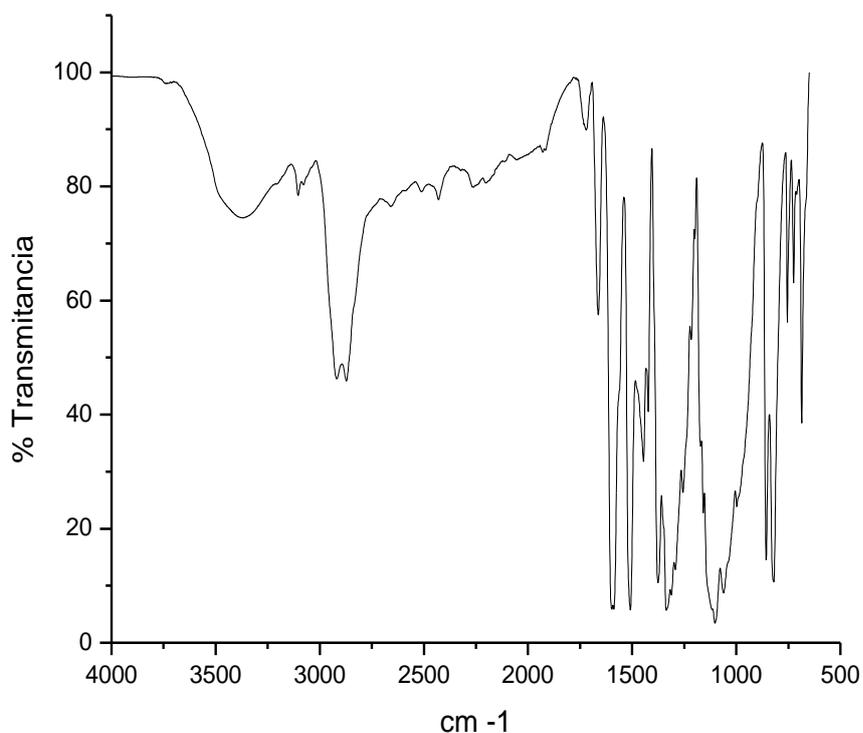
**Figura 19.** Esquema de síntesis del azodendrón de 1ª generación con RED-PEG-3.

Inicialmente, se hizo reaccionar el azo-compuesto RED-PEG-3 (5), con cloruro de tosilo en presencia de piridina a  $0^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de nitrógeno, para dar el compuesto tosilado (6). Posteriormente, el compuesto (6) se hizo reaccionar con  $\text{NaI}$  en acetona a reflujo, para obtener el compuesto yodado (7); el cual finalmente se hizo reaccionar en presencia del alcohol 3,5-dihidroxibencílico (3) usando  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como base y 18-éter-6-corona en acetona a reflujo, para obtener el azodendrón DN-RED-PEG-3 (8).

### 4.3 Caracterización de los azodendrones con unidades RED-PEG-n

El azodendrón 3,5-bis(2-(2-(metil(4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil) fenil) amino) etoxi) etoxi) fenil)metanol (DN-RED-PEG-2) se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H-RMN}$  y  $^{13}\text{C-RMN}$ ). El espectro FTIR de DN-RED-PEG-2 se muestra en la Figura 20.

Como se puede apreciar, el espectro FTIR de DN-RED-PEG-2 muestra una banda a  $3381\text{ cm}^{-1}$  debida al grupo OH, seguida de una banda intensa a  $2893\text{ cm}^{-1}$  debida a los  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  presentes en la molécula. Además, se observan dos bandas a  $1671, 1596\text{ cm}^{-1}$ , debidas a los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  aromáticos, seguidas de una serie de bandas a  $1505$  ( $\text{NO}_2$ ),  $1447$  ( $\text{N}=\text{N}$ ),  $1323$  ( $\text{C}-\text{N}$ ),  $1116$  ( $\text{C}-\text{O}$ )  $\text{cm}^{-1}$ , debidas al resto de los grupos funcionales presentes en el dendrón. Finalmente, se pueden apreciar dos bandas intensas a  $828, 678\text{ cm}^{-1}$ , debidas a las vibraciones fuera de plano de los enlaces  $\text{H}-\text{C}=\text{C}$  aromáticos.



**Figura 20.** Espectro de infrarrojo del azodendrón DN-RED-PEG-2

El dendrón DN-RED-PEG-2 también se caracterizó mediante espectroscopia  $^1\text{H}$ -RMN (Figura 21). En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de este compuesto se observan las señales correspondientes a todos y cada uno de los protones presentes en la molécula. En la región aromática a 8.32 ppm se observa un doblete correspondiente a los protones  $\text{H}^4$ , seguido de dos dobletes a 7.92 y 7.87 ppm, debidos a los protones  $\text{H}^3$  y  $\text{H}^2$  de la unidad de azobenceno. Asimismo, se aprecia un doblete a 6.78 ppm debido a los protones  $\text{H}^1$  del mismo cromóforo. Por otro lado, se pueden observar dos singuletes a 6.48 ppm y 6.36 ppm debidos a los protones aromáticos  $\text{H}^6$  y  $\text{H}^5$  presentes en el grupo fenilo de la unidad de alcohol 3,5-dihidroxi bencilico.

Por otra parte, en la zona alifática del espectro se puede observar un singulete a 4.57 ppm, debido a los protones del metileno  $\text{CH}_2\text{-OH}$ , seguido de dos multipletes a 4.05 ppm y 3.78 ppm los cuales se atribuyen a los protones  $\text{OCH}_2$  presentes en el espaciador de oligoetilenglicol. Finalmente, se aprecia un triplete a 3.69 ppm debido a los protones  $\text{CH}_2\text{-N}$ , seguido de un singulete a 3.14 ppm debido a los protones  $\text{CH}_3\text{-N}$ .

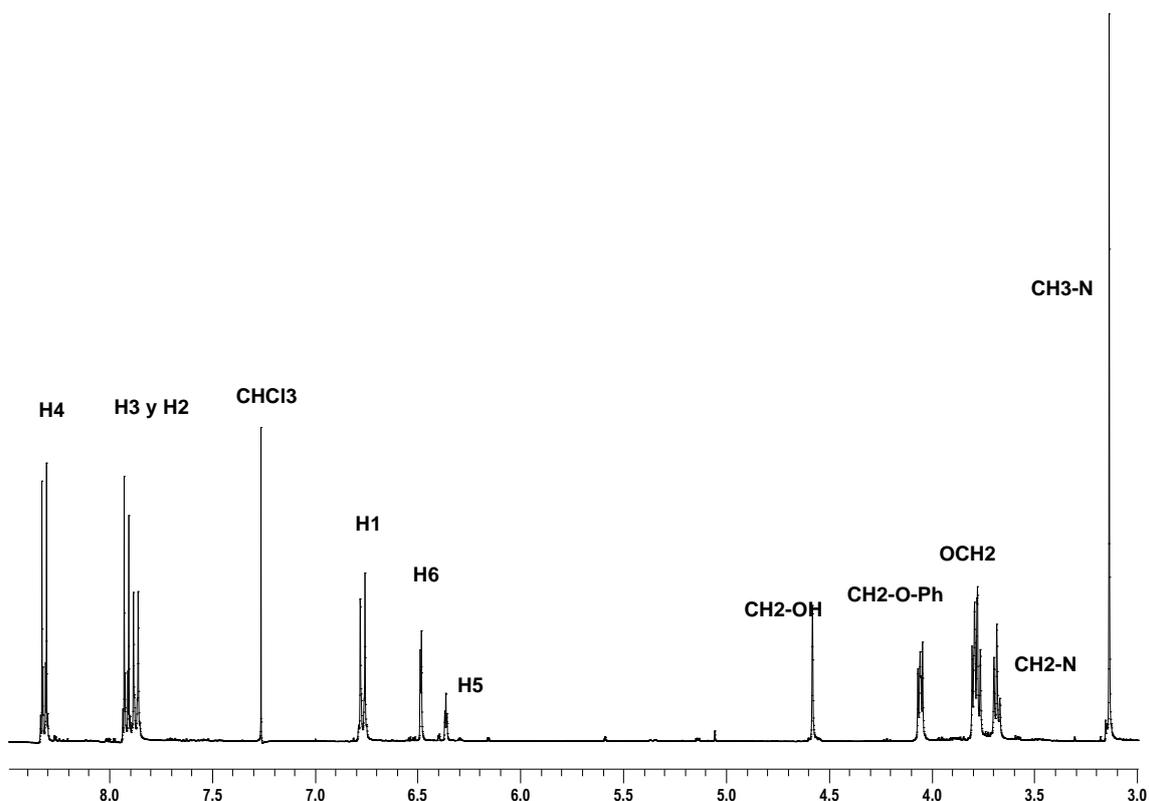
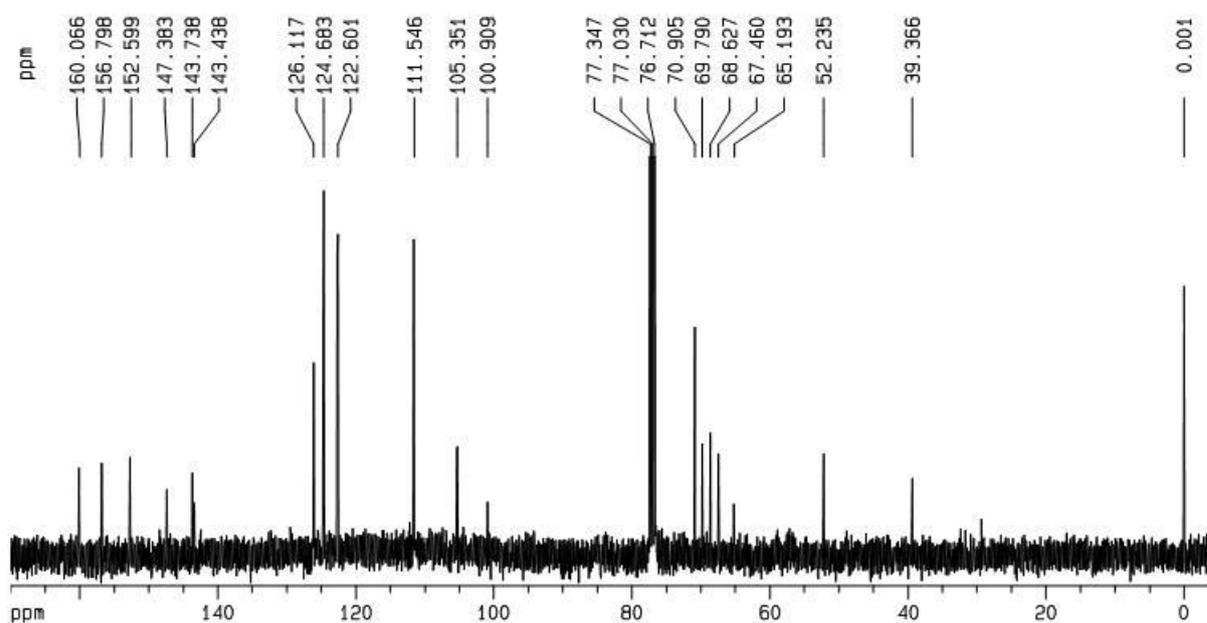


Figura 21. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del azodendrón DN-RED-PEG-2.

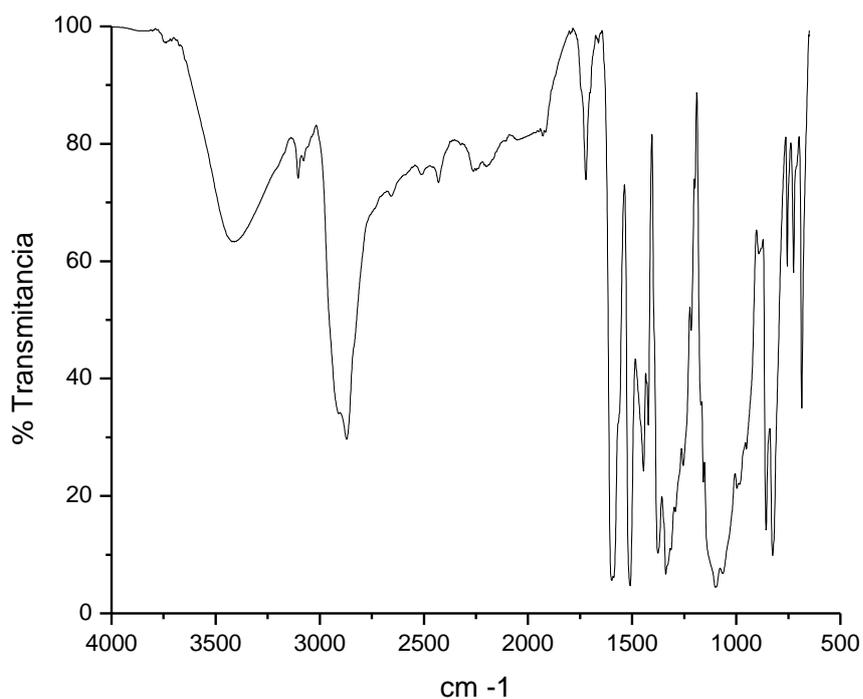
El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del azodendrón DN-RED-PEG-2 (Figura 22) mostró 12 señales entre 160.23 y 101.02 ppm debidos a los carbonos aromáticos presentes en la molécula. Además se pueden apreciar seis señales entre 70.05 y 39.71 ppm debidas a los carbonos alifáticos presentes en el espaciador flexible de oligoetilenglicol, los metilos unidos al grupo amino y el metileno del alcohol bencílico  $\text{CH}_2\text{-OH}$  (ver asignaciones en la parte experimental pag. 30).



**Figura 22.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del azodendrón DN-RED-PEG-2.

DN-RED-PEG-3 se caracterizó, al igual que DN-RED-PEG-2 mediante espectroscopía FTIR,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN.

El espectro FTIR de DN-RED-PEG-3 (Figura 23) muestra una banda a  $3422\text{ cm}^{-1}$  debida al grupo OH, seguida de una banda intensa a  $2885\text{ cm}^{-1}$  debida a los  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  presentes en la molécula. Por otro lado, se observan dos bandas a  $1736$  y  $1596\text{ cm}^{-1}$  debidas a los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  aromáticos, seguidas de una serie de bandas a  $1505$  ( $\text{NO}_2$ ),  $1438$  ( $\text{N}=\text{N}$ ),  $1331$  ( $\text{C}-\text{N}$ ),  $1108$  ( $\text{C}-\text{O}$ )  $\text{cm}^{-1}$  debidas al resto de los grupos funcionales presentes en el dendrón. Finalmente, se pueden apreciar dos bandas intensas a  $811$ ,  $678\text{ cm}^{-1}$ , debidas a las vibraciones (fuera de plano de los enlaces  $\text{H}-\text{C}=\text{C}$  aromáticos).



**Figura 23.** Espectro de infrarrojo del azodendrón DN-RED-PEG-3.

En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de DN-RED-PEG-3 (Figura 24) podemos observar las señales correspondientes de los protones presentes en la molécula. En la zona aromática se puede apreciar un doblete a 8.31 ppm debido a los protones  $\text{H}^4$ , seguido de dos dobletes a 7.92 y 7.87 ppm debidos los protones  $\text{H}^3$  y  $\text{H}^2$  respectivamente; además se observa un doblete a 6.77 ppm, el cual se atribuye a los protones  $\text{H}^1$  de la unidad de azobenceno. Además se pueden ver dos singuletes a 6.49 y 6.38 ppm debidos a los protones  $\text{H}^6$  y  $\text{H}^5$  presentes en la unidad de alcohol 3,5-dihidroxi bencílico. Por otro lado, en la zona alifática aparecen un singulete a 4.57 ppm, debido al protón metileno  $\text{CH}_2\text{-OH}$ , seguido de un multiplete a 4.05 ppm, el cual se atribuye a los protones de los  $\text{OCH}_2$  presentes en el espaciador flexible de oligoetilenglicol. Además se pueden apreciar un triplete a 3.79 ppm debido a los protones  $\text{CH}_2\text{-N}$ , un multiplete a 3.64 ppm debidos a los protones  $\text{OCH}_2$  y un singulete a 3.12 ppm correspondiente a los protones  $\text{CH}_3\text{-N}$ .

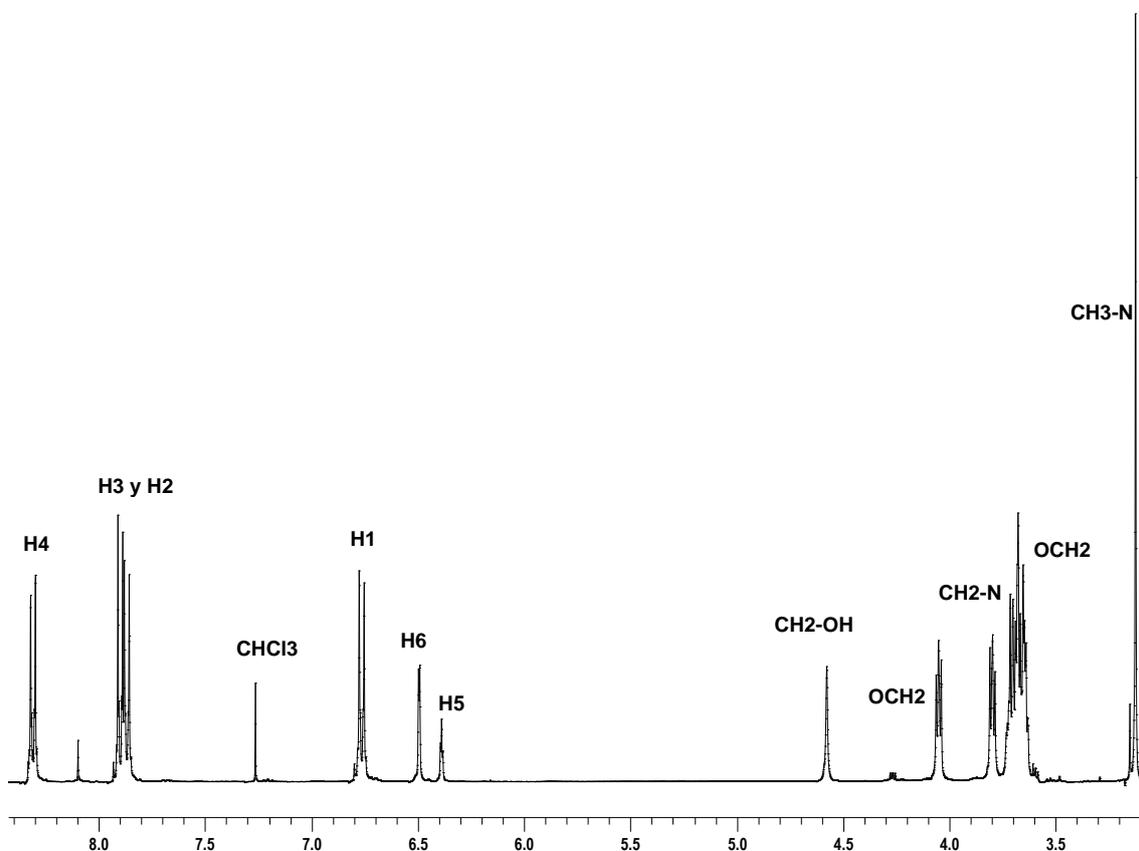
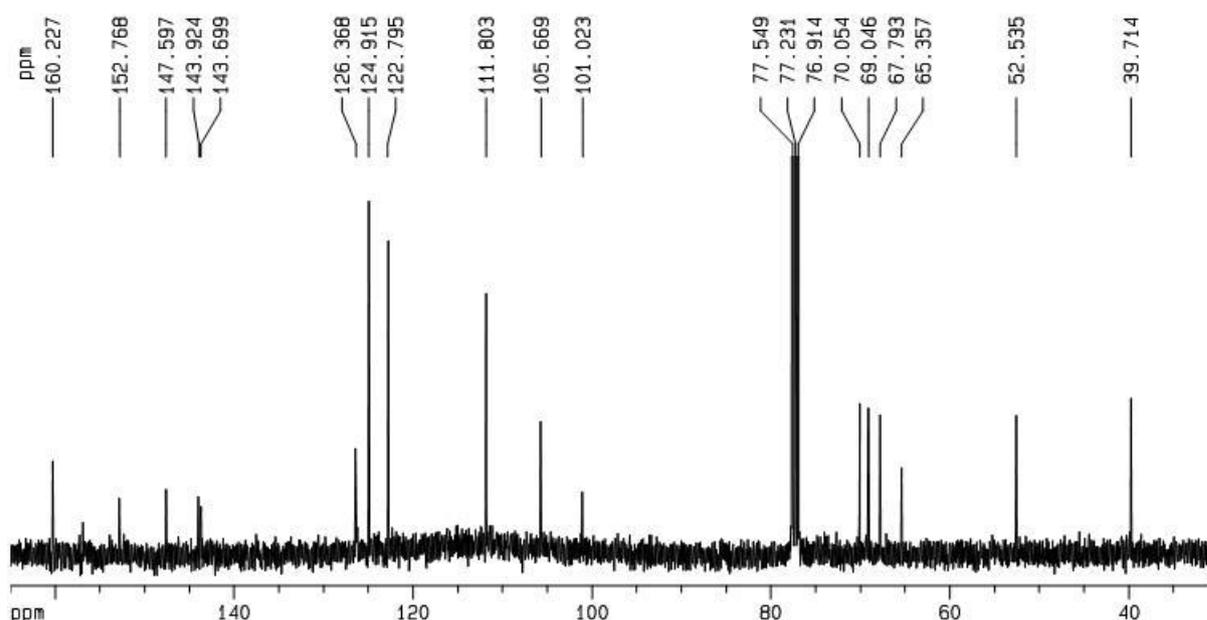


Figura 24. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del azodendrón DN-RED-PEG-3.

El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del azodendrón DN-RED-PEG-3 (Figura 25) mostró 12 señales entre 160.07 y 100.91 ppm debidos a los carbonos aromáticos presentes en la molécula. Además, se pueden apreciar 7 señales entre 70.90 y 39.37 ppm debidas a los carbonos alifáticos presentes en el espaciador flexible de oligo(etilenglicol), los metilos unidos al grupo amino y el metileno del alcohol bencílico  $\text{CH}_2\text{-OH}$  (ver asignaciones en la parte experimental pag. 34).



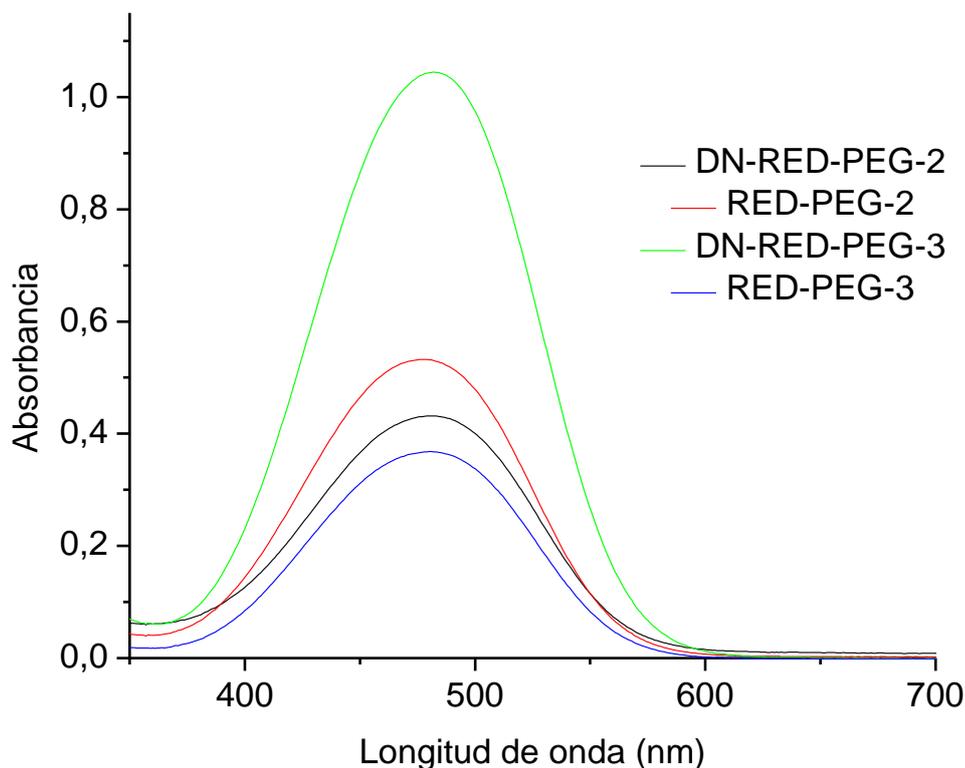
**Figura 25.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del azodendrón DN-RED-PEG-3.

#### **4.4 Propiedades ópticas de los azodendrones con unidades RED-PEG.**

Las propiedades ópticas de los azodendrones se determinaron mediante espectroscopia de absorción en solución y en película, en la región del UV-visible comprendida entre 350 y 800 nm.

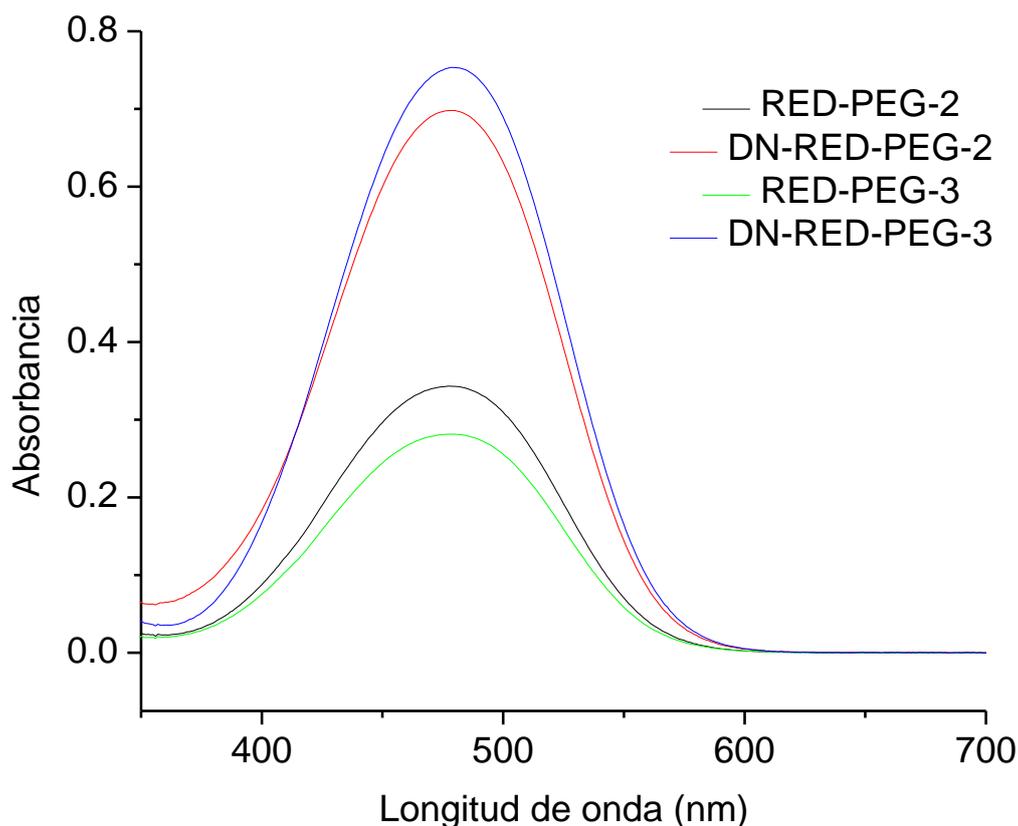
Espectro de absorción en solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de los azo-colorantes RED-PEG-2 y RED-PEG-3, así como el de los respectivos azodendrones DN-RED-PEG-2 y DN-RED-PEG-3 se muestran en la Figura 26. Como se puede apreciar, los colorantes RED-PEG-2 y RED-PEG-3 presentan un máximo de absorción a  $\lambda = 478$  y  $482$  nm respectivamente. Estos colorantes son azobencenos amino-nitro sustituidos que pertenecen al grupo de los “pseudostilbenos”, es decir, presentan una sobreposición total de las bandas  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$ , las cuales se encuentran invertidas en la escala de energía. Dado el alto momento dipolo de estos colorantes ( $\mu$  entre 6 y 8D), 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 verá más desplazada hacia el rojo.

De manera similar los espectros de los azodendrones DN-RED-PEG-2 y DN-RED-PEG-3 se registraron en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se muestran en la Figura 26. Como se puede observar, ambos DN-RED-PEG-2 y DN-RED-PEG-3 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 26.** Espectro de absorción de los azodendrones y azobencenos en solución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

De igual manera, el espectro de absorción en solución de THF de los azo-colorantes RED-PEG-2 y RED-PEG-3, así como el de los respectivos azodendrones DN-RED-PEG-2 y DN-RED-PEG-3 se muestran en la Figura 27. Como se puede ver, los colorantes RED-PEG-2 y RED-PEG-3 ambos presentan ambos un máximo de absorción a  $\lambda = 479$  nm. Por otro lado, los espectros de los azodendrones DN-RED-PEG-2 y DN-RED-PEG-3 presentan un máximo de absorción a  $\lambda = 479$  nm, es decir, en este caso tanto los azodendrones 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.



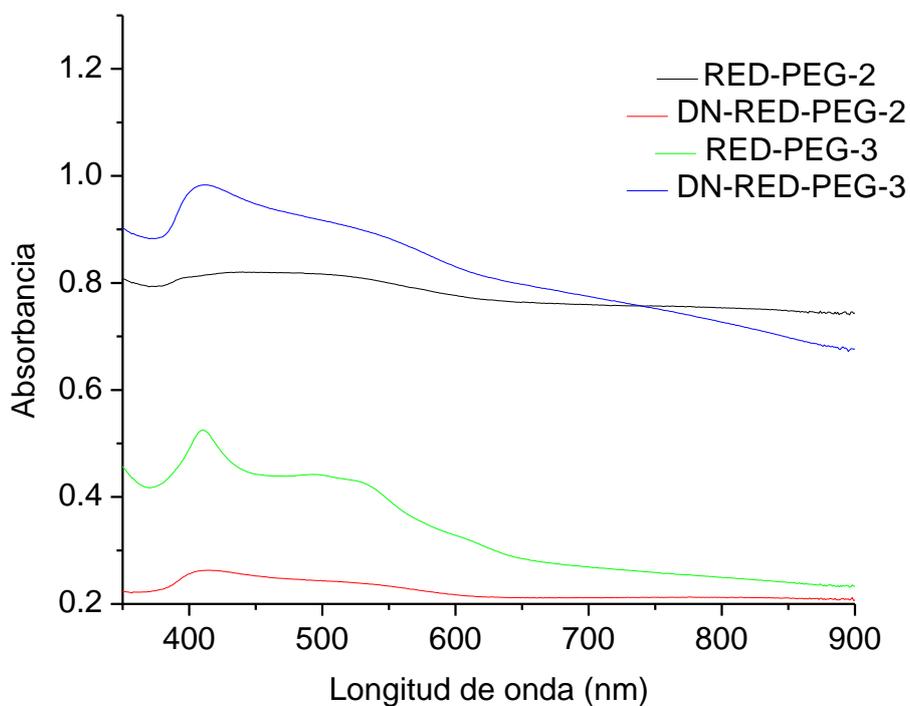
**Figura 27.** Espectro de absorción de los azodendrones y azobencenos en solución de THF.

Finalmente, los espectros de absorción de los colorantes azoicos RED-PEG-2 y RED-PEG-3, y los de los azodendrones DN-RED-PEG-2 y DN-RED-PEG-3 se registraron en película y se muestran en la Figura 28.

El colorante precursor RED-PEG-2 mostró dos bandas, la primera a  $\lambda = 401$  nm, debida a la formación de agregados tipo H nm entre los cromóforos de azobenceno seguida de una banda  $\lambda_{\text{max}} = 495$  nm la cual se atribuye las transiciones  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$ . De manera similar, su análogo el colorante RED-PEG-3 presentó tres bandas de absorción, la primera con un máximo a  $\lambda = 409$  nm debida a la formación de agregados H, la segunda a  $\lambda_{\text{max}} = 500$  debida a las las transiciones  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$ , y la tercera a  $\lambda = 527$  nm, la cual se atribuye a la presencia de agregados tipo J.

En cuanto a los azodendrones, se tiene que el DN-RED-PEG-2 mostró dos bandas de absorción, la primera a  $\lambda = 405$  nm debida a la presencia de agregados H y la segunda a  $\lambda_{\text{max}} = 500$  nm la cual se atribuye a las

transiciones anteriormente mencionadas. El dendrón DN-RED-PEG-3 mostró un comportamiento similar, sólo que estas bandas aparecen a  $\lambda = 412$  nm y  $\lambda_{\text{max}} = 516$  nm.



**Figura 28.** Espectro de absorción de los azodendrones y unidades azobenceno en película.

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

# CONCLUSIONES

- Se determinaron las principales propiedades fisicoquímicas de los azodendrones: a) 3,5-bis(2-(2-(metil(4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil) fenil) amino) etoxi) etoxi) fenil)metanol (DN-RED-PEG-2) y b) 3,5-bis(2-(2-(2-(metil(4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil) fenil) amino) etoxi) etoxi) etoxi) fenil)metanol (DN-RED-PEG-3) mediante modelado molecular, empleando el método semi-empírico PM3.
- En el DN-RED-PEG-2, las unidades de azobenceno amino-nitro sustituidas se alejan lo más posible del grupo fenilo formando una especie de pinza, donde los segmentos de oligoetilenglicol actúan como espaciadores. En contraste, en el DN-RED-PEG-3 las unidades de azobenceno amino-nitro sustituidas se alejan mucho más entre si formando un ángulo de apertura mayor respecto al grupo fenilo, donde los segmentos de oligoetilenglicol actúan como espaciadores.
- Para ambos azodendrones el momento dipolar es elevado:  $\mu = 14.4$  D para DN-RED-PEG-2 y  $\mu = 8.46$  D para DN-RED-PEG-3. En el primer caso el momento dipolar es mucho más elevado, ya que tenemos dos unidades de azobenceno amino nitro sustituidas muy bien orientadas casi de manera paralela perfecta formado una pinza molecular, mientras que el caso de DN-RED-PEG-3 los azobencenos no están orientados de forma paralela.
- El azodendrón de 1ª generación 3,5-bis(2-(2-(metil(4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil) fenil) amino) etoxi) etoxi) fenil)metanol (DN-RED-PEG-2) se sintetizó a partir del colorante azoico RED-PEG-2 y el alcohol 3,5-dihidroxi bencilico. De manera similar, el azodendrón 3,5-bis(2-(2-(2-(metil(4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil) fenil) amino) etoxi) etoxi) etoxi) fenil)metanol (DN-RED-PEG-3), se preparó a partir del mismo alcohol y el colorante RED-PEG-3.

- Ambos azodendrones se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN).
- El espectro de absorción del DN-RED-PEG-2 en estado sólido mostró dos bandas de absorción, la primera con un máximo a  $\lambda = 405 \text{ nm}$ , debida a la presencia de agregados H y la segunda a  $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ , la cual se atribuye a las transiciones  $\pi\text{-}\pi^*$  y  $n\text{-}\pi^*$ . El DN-RED-PEG-3 mostró un comportamiento un espectro similar, sólo que estas bandas aparecen a  $\lambda = 412 \text{ nm}$  y  $\lambda_{\text{max}} = 516 \text{ nm}$ .
- Si se comparan los espectros de los azodendrones en solución con los obtenidos en estado sólido, se aprecia que en estos últimos tiene lugar un desplazamiento batocrómico de la banda de absorción  $\lambda_{\text{max}}$  y aparece una banda adicional desplazada hacia el azul que revela la formación de agregados H intermoleculares.

# GLOSARIO

Birrefringencia.	Desdoblamiento de un rayo luminoso en dos direcciones cuando se propaga en un medio cuyas propiedades dependen de la dirección del agente propagante.
Dendrímero	Macromolécula monodispersa perfecta con una estructura ramificada y regular.
Dendrón	Parte medular de la estructura de un dendrímero, también se le conoce como ramificación o brazo que da origen a las generaciones del dendrímero.
Esméctico.	Fase líquido-cristalina donde los grupos mesogénicos se encuentran ordenados en dos dimensiones.
Generación	Tamaño de un dendrímero.
HOMO.	“Highest Occupied Molecular Orbital”. Orbital ocupado más alto.
Iterativa	Repetición de una serie de pasos un cierto número de veces.
LUMO.	“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”. Orbital desocupado más bajo.
Meso-	Significa ‘medio’ o ‘intermedio’.
PAMAM	Serie de polímeros, donde: “P” significa poli, “AM” amido y “AM” amina.

PM3

***PARAMETRIC METHOD NUMBER 3***

Desarrollado por el Dr. James J. P. Stewart, es una reparametrización del **AM1** (Austin Model 1), la única diferencia con éste es en los valores de los parámetros, ya que éstos fueron desarrollados tomando un número más grande de propiedades experimentales de moléculas. PM3 se usa principalmente para moléculas orgánicas.

pnMAN

Serie de nuevos polímeros sintetizados por el grupo de investigación de Almeria Natansohn en Queen's University, donde: "p" significa polímero, "n" se refiere al número de metilos en el espaciador flexible, "M" significa metacrilato y "AN" se refiere a la unidad de azobenceno amino-nitro sustituido.

# REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] a) D.A. Tomalia, J. Dewald, M. Hall, S. Martin, P. Smith *Polym. Sci. Jpn. (Kyoto)* (1984), 65; b) D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym J.* (1985), 17, 117-132.
- [2] a) J. M. Fréchet, Y. Jiang, C. J. Hawker, A. E. Philippides. *Proc. IUPAC Int. Symp. Macromol. (Seoul)* (1989), 19-20; b) C. J. Hawker, J.M. Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.* (1990), 112, 7638-7647.
- [3] J. M. Fréchet, S.M. Grayson, *J. Am. Chem. Soc.* (2001)
- [4] E.W. Meijer, A.W. Bosman, H.M. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* (1999), 1666-1667, 1676-1685.
- [5] P.L. Burn, S.C. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* (2007), 1099-1102.
- [6] D.M. Junge, D.V. McGrath, *Chem. Commun.* (1997) 857–858.
- [7] M. Uda, A. Momotake, T. Arai, *Photochem. Photobiol. Sci.* 2 (2003) 845–847.
- [8] A. Natansohn, P. Rochon. *Can. J. Chem.* (2001), 79, 1093.
- [9] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* (2002), 102
- [10] E. Rivera, *Materiales Avanzados*, (2004), 2, 23.
- [11] E. Rivera, A. Natansohn, et al *Can. J. Chem.* 81 (2003).
- [12] E. Rivera, MP. Carreón-Castro, R. Salazar, G. Huerta, C. Becerril, L. Rivera, *Polymer* 48 (2007)
- [13] T. Arai, A. Mamotake, J. *Photochem. Photobiol. C. Review* (2004) 9-22.