



**PROGRAMA DE POSTGRADO  
EN INGENIERÍA  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**TEMA: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y  
EVALUACIÓN CATALÍTICA DE SISTEMAS  
DENDRIMÉRICOS EN REACCIONES DE  
ACOPLAMIENTO CARBONO-CARBONO**

**FRANCISCO JAVIER MENDOZA MARTÍNEZ**

**DICIEMBRE 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.

## Agradecimientos

Este trabajo pudo ser realizado gracias al apoyo del programa de Posgrado en Ingeniería Química y al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico donde fueron realizadas las experimentaciones y estudios correspondientes.

En especial mi mas amplio agradecimiento a la Dra María del Rocío Redón de la Fuente por su invaluable y generoso apoyo incondicional haciendo que su propia perseverancia se transmitiera para el término de este trabajo brindándome en todo momento apoyo.

A mi familia, en particular a mis padres cuyos valores de superación los aprecio enormemente así como a mi hermana quienes son parte fundamental de mi formación como profesionista y persona.

A los proyectos CONACYT J43116-F “Catalizadores dendriméricos, una visión nanoestructurada y heterogenizada” y PAPIIT IN106405 “Nanosistemas con partículas de metales nobles”

## Abstract

Nowadays the development of well-defined Pd catalyst for Heck coupling reactions is investigated to give not only high activities and yields in homogeneous systems but in green chemistry with cheaper and handling reagents. This environment encouraged us to obtain a new type of homogeneous catalyst that could be easily prepared and recovered. Polymeric nanostructures like dendrimers seem to be good ligands for controlling metal nanoparticles size and dispersion. Because the big size of this type of functional-hyperbranched structures seems to be potentially recovered by anodic porous alumina membranes, avoiding annoying procedures and reducing costs.

## **Objetivo**

Estudiar la química y metodologías de síntesis de Dendrímeros funcionalizados con nanopartículas de paladio para su evaluación catalítica en reacciones heterogéneas de reducción de monóxido de carbono y homogéneas de acoplamiento carbono-carbono.

# INDICE

## 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Ámbito de la aplicación

1.2. Catálisis Homogénea

1.3. Dendrímeros

1.3.1. Métodos de síntesis

1.3.2. Propiedades

1.4 Polímeros Hiperamificados

1.4.1 Arquitectura molecular

1.5. Desempeño catalítico

1.5.1. Reacciones de acoplamiento C-C

## 2. SÍNTESIS

2.1. Preparación de dendrímeros

2.1.1. Generación cero

2.1.2. Primera y segunda Generación

2.2. Análisis Espectrométricos

2.3. Síntesis de nanopartículas de Paladio

## 3. EVALUACION CATALITICA

3.1 Oxidación catalítica

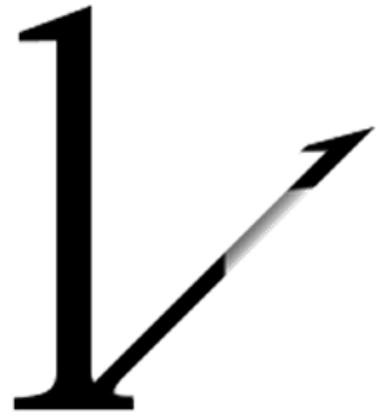
3.1.1 Catálisis heterogénea de Dendrímeros puros

3.1.2. Catálisis heterogénea de Dendrímeros con nanopartículas de Paladio

3.2. Reacción de Heck

## 4. CONCLUSIONES

## 5. REFERENCIAS



# INTRODUCCIÓN

## 1.1 ÁMBITO DE LA APLICACIÓN

La construcción selectiva de nuevos enlaces C-C es con frecuencia un paso fundamental tanto en la síntesis de derivados de alto valor añadido (Química Fina) mediante el empleo de catalizadores estructurados que sean mucho más activos, selectivos y estables por medio de una química mucho más limpia, eficaz y costeable. El desarrollo de catalizadores bien definidos que permitan transformaciones rápidas y selectivas con una separación total de los productos de reacción sigue siendo en nuestros días un gran desafío. En la actualidad el éxito de emplear catalizadores homogéneos se refleja en el gran número de aplicaciones tanto a nivel laboratorio como en la práctica industrial, pero lejos de esto, no existe una única solución al problema de la separación catalizador-producto. En nuestros días las operaciones unitarias para realizar una separación como son la destilación, extracción líquido-líquido y cristalización, se están aplicando a escala industrial, sin embargo el nuevo ámbito comercial se enfoca en la búsqueda de nuevas metodologías para procesos continuos entre las que se pueden mencionar la catálisis con flúor en la fase <sup>[i]</sup>, el uso de líquidos iónicos <sup>[ii]</sup>, líquidos supercríticos <sup>[iii]</sup> y catálisis soportada en fase acuosa <sup>[iv]</sup>. Un acercamiento extensamente estudiado para facilitar la separación catalizador-producto es la fijación de catalizadores homogéneos en soportes orgánicos, inorgánicos o híbridos. Los materiales inorgánicos son particularmente satisfactorios como soportes en la catálisis heterogénea debido a su alta resistencia mecánica y ser químicamente inertes. Los principales problemas relacionados a este empleo son la no-uniformidad que da lugar a un desconocimiento de las estructuras en los catalizadores heterogéneos, acompañados de limitaciones del transporte de masa y una actividad generalmente más baja comparada al análogo homogéneo.

El caso particular de los *dendrimeros* como soporte soluble han atraído recientemente la atención de muchas investigaciones puesto que estas macromoléculas bien definidas permiten las construcciones de estructuras exactas y controladas del catalizador lo cual es de importancia crucial para el funcionamiento catalítico del sistema.

## 1.2 Catálisis Homogénea

La catálisis ha sido una disciplina que ha sido fundamental para el desarrollo de la industria química ya que más del 85 % de los productos químicos manufacturados se obtienen mediante procesos que requieren del empleo de un catalizador al menos en una de sus etapas.

Actualmente, casi el 80 % de las reacciones catalíticas industriales utilizan catalizadores heterogéneos mientras que en el restante se emplean homogéneos. Sin embargo en nuestros días el interés hacia la catálisis homogénea ha aumentado notablemente de manera paralela a la química organometálica y a los sistemas nanométricos. <sup>[v]</sup>. La principal ventaja de la catálisis heterogénea frente a la homogénea es la fácil separación del catalizador de los productos de reacción haciendo sin duda que ésta sea una de las causas por la cual su utilización sea práctica en un futuro. Por ejemplo, la catálisis homogénea con complejos metálicos de transición presenta la posibilidad de modelar a nivel molecular las propiedades de la especie catalítica incidiendo particularmente en los ligantes que constituyen la esfera de la coordinación del metal el cual conduce a reacciones más selectivas en condiciones menos críticas. El principal problema de esta catálisis, la cual limita su aplicación industrial es la separación de los productos de reacción del catalizador aunado a su recuperación cuantitativa en su forma activa o en el peor de los casos la desactivación del mismo por lo que una alternativa consiste en someter el catalizador a una secuencia de modificaciones químicas y de extracciones en las cuales a menudo se observan pérdidas del metal activo.

Para abordar este problema numerosos estudios se han orientado hacia la “heterogenización” de la catálisis homogénea siguiendo dos aproximaciones principales; la primera llamada catálisis en fase líquida soportada (SLPC) <sup>[vi]</sup> o en fase acuosa soportada (SAPC) <sup>[vii]</sup> las cuales consisten en impregnar un soporte sólido poroso con una disolución orgánica acuosa que contiene el catalizador homogéneo disuelto. Estos sistemas catalíticos contienen varios inconvenientes. Además de su difícil empleo se ha visto que son menos selectivos que los correspondientes homogéneos y que la pérdida del catalizador no se ha podido evitar en algunas reacciones.

La segunda aproximación consiste en enlazar el catalizador organometálico mediante enlaces covalentes a sólidos inorgánicos o polímeros orgánicos. A pesar de los esfuerzos importantes realizados en este campo los resultados obtenidos hasta el momento no han sido del todo satisfactorios. De hecho, frecuentemente los

catalizadores se liberan fácilmente del soporte sólido para volver a la fase líquida lo que propicia que los resultados de la actividad y selectividad no sean reproducibles conduciendo además a la contaminación de los productos por el catalizador. Todos estos problemas explican el hecho de que estos conceptos no sean desarrollados a escala industrial.

Actualmente los nuevos procesos de síntesis de catalizadores no sólo se enfocan en el mejoramiento de condiciones de reacción y activación ya que hay que tener en mente que durante el proceso de formación de nuevos productos la inducción de reacciones paralelas deben ser evitados.

Los catalizadores dendríméricos proponen ser una nueva gama de catalizadores que llenen la brecha que existe entre la catálisis homogénea y heterogénea debido a que los dendrímeros funcionalizados tienen el potencial de combinar las ventajas de sistemas. En principio, los catalizadores dendríméricos pueden revelar el comportamiento cinético así como la actividad y selectividad de un catalizador homogéneo convencional aunado a una fácil recuperación del medio de reacción como en el caso de los catalizadores heterogéneos. Otra ventaja de la catálisis dendrítica incluye la capacidad de localizar los centros catalíticos por diseño del ligante y así poder sintetizar, idear o funcionalizar los sitios catalíticos distribuidos uniformemente en el soporte.

Idealmente, un catalizador debe ser recuperado del sistema de reacción así como no contaminar la mezcla del(los) producto(s) y ser empleado en posteriores ciclos de reacción. Como respuesta a esta dificultad, el enfoque en la síntesis de nuevos ligantes derivados de soportes dendríméricos para el anclaje de metales que sean tan activos como selectivos han ido mejorando junto con el desarrollo de nuevas rutas de síntesis.

Esta inmovilización del catalizador al sistema dendrímérico conduce a varias ventajas potenciales como son:

- Un fácil manejo tanto del soporte como del catalizador.
- Localización selectiva de los sitios activos.
- Reducción en la contaminación de los productos.

Por otra parte, las formas esféricas de grandes generaciones dendriméricas son particularmente buenas candidatas para ser retenidas mediante filtración por membranas. La química de los dendrímeros ha sido extremadamente divulgada en las últimas décadas y sus aplicaciones han ido creciendo incluyendo la catálisis<sup>[viii]</sup>.

A pesar de sus grandes ventajas, la síntesis de estas estructuras en ocasiones son complicadas y requieren de un gran número de pasos aunado a una separación que no es nada trivial, sin embargo todo esto disminuye a consecuencia de su alto desempeño, funcionalidad y aplicación.

### 1.3 Dendrímeros

El nombre de *dendrím*ero se deriva del griego *dendrón* (árbol) y el sufijo *mer* (segmento). Interesantemente, el desarrollo de esta área ha coincidido con el progreso de la teoría de estructuras fractales la cual ha ayudado a la caracterización de los polímeros hiper-ramificados<sup>[ix]</sup>. Estas macromoléculas complejas con una alta definición química-estructural que desde el punto de vista de la química de polímeros los dendrímeros son perfectamente monodispersos (por el significado básico de consistencia en forma y tamaño) con una arquitectura tridimensional regular y altamente ramificado. Consisten principalmente de tres componentes arquitectónicos: núcleo, ramas y grupos terminales<sup>[x]</sup> (Ver Figura 1.1)

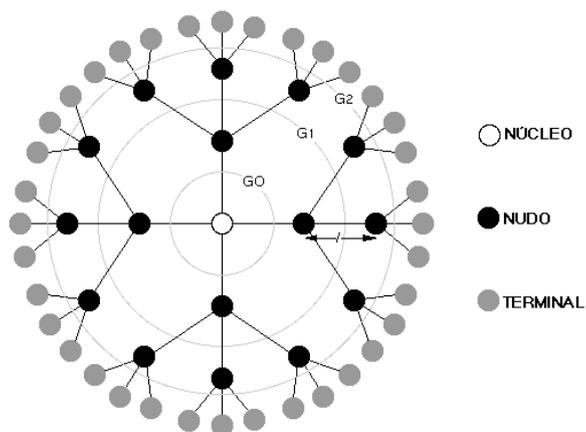


Figura 1.1 . Segmentos que conforman un dendrímero.

Los parámetros esenciales de un dendrímero son:

- número de ramas que surgen del núcleo,
- número de ramas que surgen en cada nudo,
- longitud  $l$  de cada rama y
- número de capas de ramas nacidas en los nudos

La producción de dendrímeros se realiza por una secuencia iterativa de reacciones en donde cada iteración adicional da lugar a un dendrímero con una generación superior, este tipo de síntesis donde se emplean reacciones químicas con un diseño específico es uno de los mejores ejemplos de síntesis controlada a partir de la aproximación “base-exterior” para la preparación de sistemas complejos. En cada nueva capa se crea una nueva “generación” con la duplicación de sitios activos (que como se verá pueden estar localizados en diferentes partes de la molécula) y aproximadamente con el doble del peso molecular de la generación previa. Uno de los aspectos más interesantes de las tecnologías basadas en dendrímeros es precisamente la facilidad de controlar su tamaño, composición y reactividad química. En consecuencia, la producción de dendrímeros puede llegar a ser un proceso costo-efectivo debido a que en gran escala es en general, una técnica económicamente viable, como los casos de la producción de dendrímeros de Poliaminoamida (PANAM) <sup>[xi]</sup> Polipropilenimina (PPI) por compañías como Dendritech <sup>[xii]</sup>.

El desarrollo de nuevas clases de dendrímeros son actualmente evaluados como alternativas potenciales que ofrecen bajos costos de producción <sup>[xiii]</sup>. El empleo de dendrímeros como medio de formación de nanobloques constituyendo películas, membranas y recubrimientos con dominios hidrofílicos e hidrofóbicos controlados son aplicados en la preparación de sistemas de sensores, catalizadores y fármacos <sup>[xiv]</sup>.

Las estructuras *hiperramificadas* son construidas en similitud a los dendrímeros teniendo una estructura análoga pero su arquitectura no es precisamente controlada ya que no todas las moléculas en un mismo lote son iguales: pierden ramificaciones o no están totalmente ramificados, esto origina que existan más imperfecciones en la estructura disminuyendo los grupos químicos activos en la superficie de la molécula. Para la realización de estas moléculas “imperfectas” se requiere de una pequeña

optimización en el proceso de producción, en particular, se necesita tener cuidado en asegurar que la secuencia de síntesis se complete y en algunos casos algunos casos son necesarios pasos adicionales para producir las estructuras hiperramificadas que reduzcan en gran medida los costos de producción.

Para la mayoría de las aplicaciones los dendrímeros no tienen que ser perfectos para ser funcionales y es importante recordar que estas estructuras hiperramificadas pueden remplazar a los dendrímeros en muchos casos, por ejemplo, en aditivos de baja viscosidad (donde simplemente se requieren estructuras globulares) y en agentes reductores de contaminantes (donde el tamaño de los agujeros pueden ser una ventaja para aumentar la reactividad de la molécula).

Debido a que los dendrímeros de altas generaciones generalmente son moléculas esféricas voluminosas con tamaño y forma definida, sus características físicas combinadas con su naturaleza orgánica de ser no soportar altas temperaturas de descomposición los hace candidatos potenciales como generadores de poros, esta última aplicación se ha empleado en la formación de detergentes y en la optimización de tamaños y distribuciones de poros a nanoescala para la formación de zeolitas sintéticas o materiales con constantes dialécticas bajas <sup>[xv]</sup>.

Los dendrímeros también pueden hacerse crecer encima de un templete actuando como núcleo y entrelazarse para fijarse en la estructura. Posteriormente el núcleo se remueve para dar lugar a una cavidad que se enlaza en el templete original, dando lugar a una estructura con fijación a nivel molecular capaz de separar enantiómeros, reducir contaminantes o catalizar reacciones <sup>[xvi]</sup>.

El hecho de que generalmente los dendrímeros de altas generaciones tienen una forma globular cuando éstos son dispersos en un disolvente adecuado o los grupos terminales están muy cercanos entre sí, tiene la capacidad de localizarse constituyendo una estructura rígida. Al introducir interacciones secundarias existen sistemas dendriméricos que tienen la capacidad de cambiar su conformación estructural para formar capas o incluso estructuras con estructuras con una disposición completamente planar si las interacciones con la superficie son adecuadas.

Adicionalmente pueden sintetizarse dendrímeros anfifílicos los cuales contienen regiones hidrofóbicas e hidrofílicas originando que, espontáneamente, se formen nanoestructuras (por encapsulamiento de moléculas host) debido a la virtud de existir en la molécula ciertas regiones que son repelidas por los alrededores y atraídas en el bulk.

Algunas de las aplicaciones con mayor auge es la relacionada con las áreas farmacéutica y biomédica acorde a su factibilidad de ser biológicamente inertes o activas como consecuencia de su diseño arquitectónico “base-exterior” que funcionan como acarreadoras de sustancias como drogas dentro de la células<sup>[xvii]</sup>. Un caso en particular son los dendrímeros desarrollados en los ochentas por el grupo de Tomalia los cuales han atraído a varios investigadores a trabajar en estructuras similares por diferentes razones generado una gran fascinación por su espléndida geometría. En su mayoría, estas moléculas basadas en una estructura polimérica tienen dificultades durante su caracterización debido a que exhiben excelentes propiedades de solubilidad y los grandes pesos moleculares que llegan a tener.

### **1.3.1 Métodos de síntesis**

Se ha sugerido que la necesidad de repetir reacciones consecutivas en varias ocasiones puede suscitar a altos costos de manufactura y en consecuencia, su comercialización. Si embargo, estas síntesis son en la mayoría de los casos, la secuencia iterativa de dos reacciones químicas simples aunado al empleo de reactivos relativamente baratos. Uno de los primeros ejemplos de síntesis iterativa de estructuras ramificados bien definidos fue el reportado por Vögtle en 1978<sup>[xviii]</sup> quien llamó a este procedimiento “síntesis en cascada”. Cercano a los años ochentas, Denkewalter patentó la síntesis de L-lisina del tipo dendrimerico en donde describe el crecimiento de varias generaciones sin embargo, no se reportan caracterizaciones detalladas de los materiales. Existen dos aproximaciones para la síntesis de dendrímeros los cuales se resumen en dos caminos principales de síntesis de dendrímeros, el divergente y el convergente que dependiendo de la secuencia o combinación de ellas se generará dendrímeros con el mismo peso molecular pero diferente arquitectura molecular.

## Método Divergente

En los métodos divergentes, el dendrímero crece mediante funcionamientos múltiples a partir de una molécula núcleo. La molécula núcleo reacciona con las moléculas del monómero que contiene un grupo reactivo y dos o más inactivos que dan lugar a un dendrímero de primera generación. Posteriormente la nueva periferia de la molécula se activa para efectuar reacciones con más monómeros. El proceso es repetido por varias generaciones y el dendrímero es construido capa por capa.<sup>[xix]</sup> (Ver figura 1.2)

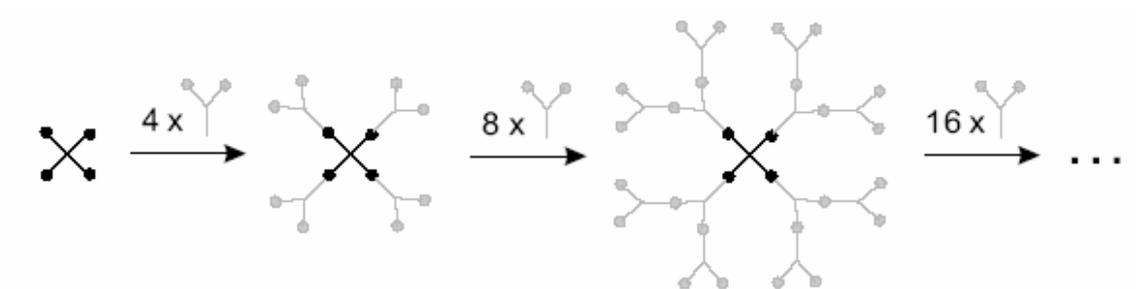
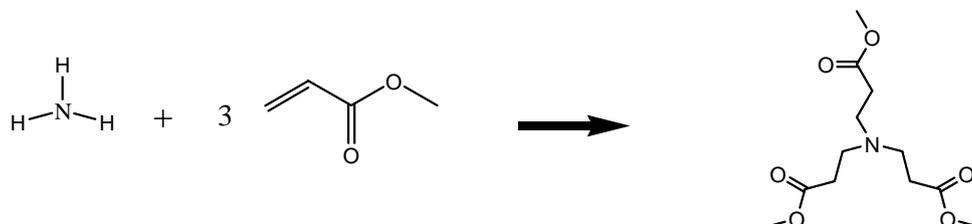


Figura 1.2 Bosquejo de la metodología divergente.

Alternativamente llegan a ocurrir problemas de reacciones alternas o incompletas de los grupos terminales que conducen a defectos estructurales. Por ello, la principal dificultad de este procedimiento radica en encontrar las condiciones adecuadas para la prevención de reacciones laterales, terminación de reactivos y evitar grandes dificultades para la purificación del producto final.

Un ejemplo de ésta síntesis son los dendrímeros poliamidoaminas (**PAMAM**) también conocidos como dendrímeros “starburst” empleando amoníaco como molécula núcleo y en metanol reacciona con el acrilato metílico adicionándose al final etilendiamina:



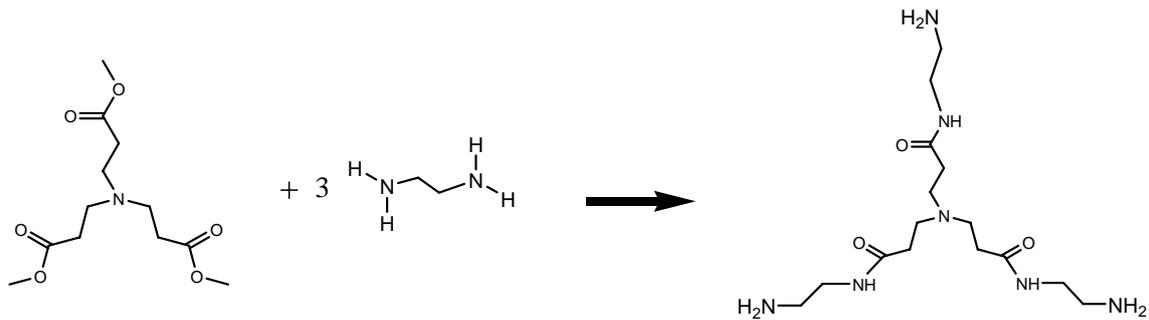


Figura 1.3 Obtención de un dendrímero tipo PANAM<sup>[xx]</sup>

### Método Convergente

El método convergente fue desarrollado como respuesta a las impotencias de la síntesis divergente<sup>[xxi]</sup>. En este acercamiento el dendrímero se sintetiza por etapas funcionalizando primeramente los grupos que conformarán la periferia afectándose al final su adición con la molécula núcleo. A estas moléculas poliméricas de crecimiento ramal, que serán los brazos del dendrímero son llamados *dendrones*, que son bastante grandes y se unen a la molécula multifuncional (Ver Figura 1.3)

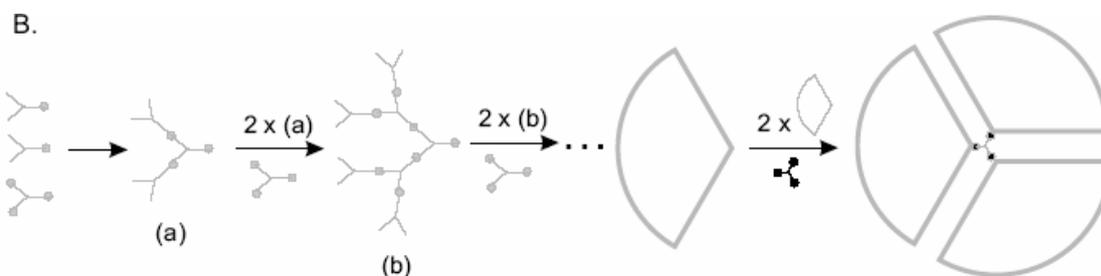


Figura 1.4 Bosquejo de metodología divergente.

Esta metodología contiene varias ventajas ya que es relativamente fácil purificar el producto deseado y la ocurrencia de defectos en la estructura final se reduce al mínimo posibilitando mediante una ingeniería sutil la colocación exacta de grupos funcionales en la periferia de la macromolécula. Sin embargo, este acercamiento convergente no permite la formación de altas generaciones porque los problemas estéricos imposibilitan la reacción de los dendrones con la molécula núcleo. La característica más atractiva de la síntesis convergente es que requiere un número muy pequeño de transformaciones

por molécula en el paso de acoplamiento alcanzándose a completar con un equivalente o una cantidad mínima de exceso del reactivo proporcionando mayor control estructural en la preparación de dendrímeros simétricos y asimétricos bien definidos. La síntesis multipasos de dendrímeros con altos números de generación requiere de un gran esfuerzo, por esta razón el grupo de Zimmerman<sup>[xxii]</sup> aplicó el concepto de *ensamble libre* para referirse a la preparación de dendrímeros.

### 1.3.2. Propiedades

Los dendrímeros son macromoléculas monodispersivas a diferencia de los polímeros lineales donde el proceso clásico de polimerización da lugar a polímeros lineales aleatorios produciendo moléculas de diferentes tamaños, que en solución éstas cadenas lineales existen como anillos flexibles en contraste con los dendrímeros quienes forman estructuras compactas y rígidas. La solubilidad de los dendrímeros está fuertemente influenciada por la naturaleza y cantidad de los grupos funcionales terminales, los que contengan grupos hidrofílicos son solubles en disolventes polares mientras que los que tengan grupos terminales hidrofóbicos serán solubles en sistemas no-polares. En un estudio de la solubilidad de un sistema dendrimérico con tetrahidrofurano (THF) como disolvente se encontró una mayor solubilidad que su análogo poliéster lineal así como una marcada reactividad<sup>[xxiii]</sup>. Los sistemas dendriméricos de pocas generaciones son suficientemente cortos para conformar estructuras esféricas sin llegar a formar una superficie empacada pero llegan a contener grandes áreas superficiales en relación al volumen (por encima de los 1000 m<sup>2</sup>/g). Una de las propiedades únicas de los dendrímeros es el encapsulamiento de moléculas *host* dentro del núcleo por la que la arquitectura del confinado determinará el número de moléculas ajenas que pueden ser atraídas, éste fenómeno se atribuye precisamente a la forma globular y presencia de cavidades internas en el interior de la molécula. La masa molar de los dendrímeros se pueden aproximar matemáticamente con la siguiente fórmula <sup>[20]</sup>:

$$M = M_c + n_c \cdot \left[ M_m \cdot \left( \frac{n_m^G - 1}{n_m - 1} \right) + M_t \cdot n_m^G \right]$$

Donde:

- $M_c$ : masa molar del núcleo
- $M_m$ : masa molar del monómero ramificado
- $M_t$ : la masa molar de los grupos terminales
- $n_c$ : multiplicidad del núcleo
- $n_m$ : multiplicidad de la ramificación-juntura,
- $G$ : número de generacional

Mientras que el aumento del número de los grupos terminales del dendrímero es consistente con la progresión geométrica:

$$Z = n_c \cdot n_m^G$$

Las moléculas de generaciones más bajas (0, 1, y 2), llamándose generación a cada conformación estructural análoga de la molécula, tienen una forma altamente asimétrica y poseen estructuras más abiertas respecto a los dendrímeros con mayor número de generaciones. Como las cadenas que crecen a partir de la molécula núcleo llegan a ser más largas y ramificadas (a partir de la cuarta y generaciones posteriores) los dendrímeros adoptan una estructura globular <sup>[xxiv]</sup>. Los dendrímeros comienzan a ser más densamente empacados mientras se extienden hacia la periferia formando una estructura cerrada tipo membrana. Cuando se alcanza un estado de ramificación crítica, los dendrímeros no pueden crecer debido a una carencia de espacio llamándose a esta consecuencia el “efecto starburst”<sup>[xxv]</sup>.

Los copolímeros dendriméricos son un grupo específico de dendrímeros de los que existen dos tipos. Los *bloques segmentados* que se construyen por unidades de dendrones de diversa constitución obtenidos por la unión diferentes cuñas a un núcleo polifuncional. Y los *bloques tipo capa* que consisten en esferas concéntricas de diferente naturaleza química como resultado de ubicar capas concéntricas alrededor del núcleo central. Hawker y Fréchet <sup>[xxvi]</sup> sintetizaron un copolímero dendrimérico de *segmentación* el cual contenía una parte ligada por un éter y dos segmentos ligados por un éster, sintetizando adicionalmente un dendrímero *tipo capa* con las primeras dos generaciones ligadas por un éster y las tres externas mediante un éter.



Figura 1.5 Copolímeros a) bloques segmentados; b) bloques tipo capa.

#### 1.4. Polímeros Hiperamificados

Los polímeros hiperamificados representan una clase interesante de macromoléculas solubles altamente ramificadas, son preparados típicamente en un solo paso por la policondensación de monómeros del tipo  $AB_x$  en contraste con el acercamiento paso por paso de la preparación de dendrímeros. Contrariamente de la presencia de imperfecciones estructurales, los polímeros hiperamificados han atraído la atención debido a sus usos potenciales, por ejemplo en aditivos, nanomateriales, biomateriales, entre otros<sup>[xxvii]</sup>. Muchos de estos usos explotan las características únicas de estos polímeros, tales como sus muy bajas viscosidades y/o la presencia de un gran número de grupos funcionales en su periferia. Se han sintetizado varios tipos de polímeros hiperamificados como: polifenilenos<sup>[xxviii]</sup>, poliésteres<sup>[xxix]</sup>, poliuretanos<sup>[xxx]</sup>, poliamidas<sup>[xxxi]</sup>, poliéters<sup>[xxxii]</sup>, etc., empleando diversas rutas de policondensación de monómeros tipo  $AB_n$ , condensación libre por apertura del anillo vinílico (SCVP), polimerización por transferencia de protón entre otras<sup>[xxxiii]</sup>. Sin embargo, a pesar de que se han sintetizado este tipo de polímeros el entendimiento sus propiedades fundamentales ha tenido un gran retraso.

Las variables estructurales moleculares asociadas a las estructuras hiperamificadas están más allá de sus contrapartes lineales. Entre las variables típicas se tienen; el peso molecular, distribución del peso molecular, grado de ramificación, longitud de los segmentos y la naturaleza de grupos funcionales en la periferia. Se han realizado diversos intentos para variar sistemáticamente estas características estructurales, por ejemplo, se ha demostrado que los sitios funcionales en la periferia tienen una fuerte influencia en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) mediante la modificación de las

metodologías de condensación empleando diferentes monómeros ( $AB + AB_2$ )<sup>[xxxiv]</sup> revelando variaciones en la densidad de ramificación, esto como reflejo de la modificación en la longitud entre el espaciamiento de los puntos terminales.

#### 1.4.1. Arquitectura molecular

Los polímeros hiper-ramificados son preparados típicamente por polimerización de un tipo  $AB_x$  de monómeros, cuando el valor de  $x$  es mayor a 2 la polimerización de estos monómeros dan lugar a unos polímeros ramificados como en el siguiente esquema:

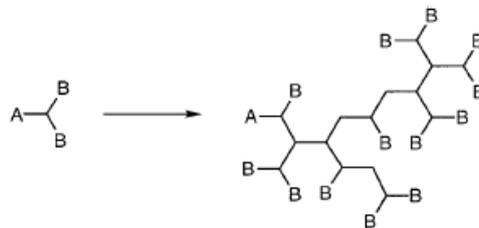


Figura 1.6 Condensación de una molécula del tipo  $AB_x$

Donde  $A$  sólo reacciona con  $B$  de otra molécula; la reacción entre  $A$  y  $B$  dentro de la misma molécula dará terminada la polimerización por ciclización. Esta construcción de estructuras hiper-ramificadas conteniendo a un grupo terminal  $A$  da origen a  $(x-1)n+1$  sitios funcionales  $B$  siendo  $n$  el grado de polimerización.

Para describir el grado de perfección de la ramificación, Kim *et al*<sup>[xxxv]</sup> ha implementado un “factor de ramificación” ( $f_r$ ) normalizado el cual es igual a la fracción mol (generalmente medida por métodos espectrométricos) de los monómeros ramificados en relación a todos los sitios de ramificaciones posibles.

Si llamamos a la fracción de monómeros en las posiciones terminales,  $T$ , a las unidades monoméricas sin ramificar  $L$  y a las especies monoméricas totalmente ramificadas  $B$ , entonces

$$f_r = \frac{T + B}{T + B + L}$$

Los valores  $f_r$  frecuentemente reportados de estructuras con varias generaciones oscilan entre 0.65-0.57 ya a que una ramificación perfecta contendrá un valor máximo de 0.714.

En la Figura 1.7 se muestran dos tipos de polifenilos que tienen los mismos valores de peso molecular y  $f_r$ :

El isomorfismo es la particularidad que hace la distinción entre los dendrímeros y los polímeros hiper-ramificados debido al acomodamiento aleatorio de cada monómero para un mismo peso molecular con diferentes factores de ramificación  $f_r$ .

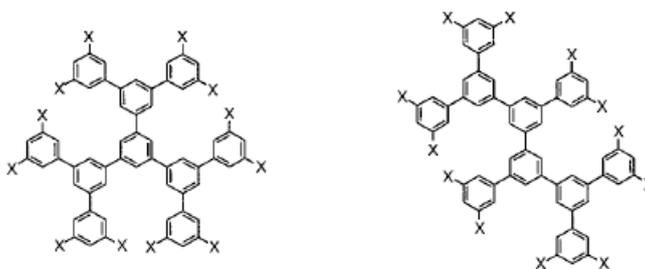


Figura 1.7 Estructuras polifenílicas con mismo peso molecular y  $f_r$ .

Esta variación en la geometría no solamente tiene una repercusión importante en el empacamiento del estado sólido y propiedades relacionadas como sus procesos de relajación y solubilidad sino que además dificulta su caracterización con las técnicas habituales como IR, Raman, Fluorescencia, entre otras. Las posibilidades de este isomorfismo para un mismo peso molecular son enormes, del orden de los  $1 \times 10^{24}$  para un tipo  $AB_2$  y que no son fáciles de calcular. Estas estructuras comúnmente son utilizadas en la ingeniería de plásticos donde aparentemente se emplean con motivo de mejorar en un grado excepcional sus propiedades fisicoquímicas. En cuanto a sus propiedades térmicas estas estructuras se ha reportado que en el caso de estructuras hiper-ramificadas conteniendo en sus ramificaciones polifenilos se han detectado temperaturas de transición vítrea mucho más bajas que para sus análogos dendriméricos de peso molecular comparable, esta discrepancia se cree que se debe a que el número de isómeros en una estructura hiper-ramificada incrementa el estado de entropía del sistema y por tanto una disminución en la temperatura indicado por la primera ley de la termodinámica. Las copolimerizaciones de dos tipos de monómeros del tipo  $AB_2$  son escasas y entre lo más importante, el entendimiento para entender las propiedades en función de la composición no se ha realizado hasta ahora. Conceptualmente la formación de estas estructuras son mucho más sencillas que los dendrímeros en relación a la condensación de las estructuras tipo  $AB_x$ , sin embargo es posible que este tipo de materiales no se hayan sido detectados en años anteriores por las propiedades inusuales

así como los sistemas de medición y detección de la época. Actualmente los nuevos procesos de síntesis de catalizadores no sólo se enfocan en el mejoramiento de las condiciones de reacción y activación de los monómeros. Hay que tener en cuenta que durante el proceso de formación del dendrímero puede efectuarse una policondensación cuando un ligero exceso de monómero es añadido sin la necesidad de un catalizador [xxxvi].

### 1.5. Desempeño catalítico

La catálisis del sistema, es decir, su actividad, selectividad, estabilidad y reciclaje dependerá en la arquitectura dendrímica que se emplee y en consecuencia se pueden distinguir tres sistemas de funcionalización de los dendrímeros ya sea en la *periferia*, en el *núcleo* o *focalizado* en un punto

Los dendrímeros funcionalizados en la *periferia* tienen a los sitios catalíticos situados en la superficie del soporte dendrímero y estos sitios están por lo tanto directamente disponibles para el sustrato que, en contraste con los funcionalizados en el núcleo, el sustrato debe ingresar al dendrímero para realizarse la reacción catalítica. La alta accesibilidad permite rapidez de reacción comparable con los sistemas homogéneos. Por otra parte, los sistemas de periferia contienen sitios múltiples de reacción que da lugar a concentraciones locales extremadamente altas del catalizador. Esto puede conducir a efectos cooperativos, por ejemplo, las reacciones que proceden por mecanismos bimetálicos<sup>[xxxvii]</sup>. Sin embargo, pueden funcionar varios mecanismos de desactivación por esta vía, por ejemplo, la metátesis catalizada por rutenio, acoplamiento reductivo de benceno y clorobenceno con paladio<sup>[xxxviii]</sup>, así como en reacciones implican radicales libres<sup>[xxxix]</sup>.

Para los sistemas dendrímicos funcionalizados en el *núcleo* y *punto focal* el catalizador podría beneficiarse por un entorno de aislamiento del mismo sitio por el ambiente de la estructura dendrímica. Estos efectos pueden ser benéficos para otras funcionalidades siendo este tema abordado en recientes revisiones<sup>[xl]</sup>.

En el caso de las reacciones que son desactivadas por exceso de ligante o en un mecanismo bimetalico de desactivación operativo, los sistemas funcionalizados en el núcleo pueden prevenir específicamente dichos caminos de desactivación. Aparentemente los catalizadores se benefician por el ambiente local (como la polaridad) creada por el mismo dendrímero a diferencia del bulk en una disolución. Otra diferencia significativa entre los sistemas de punto y focal en relación a los dendrímeros funcionalizados en la periferia es el peso molecular por sitio catalítico.

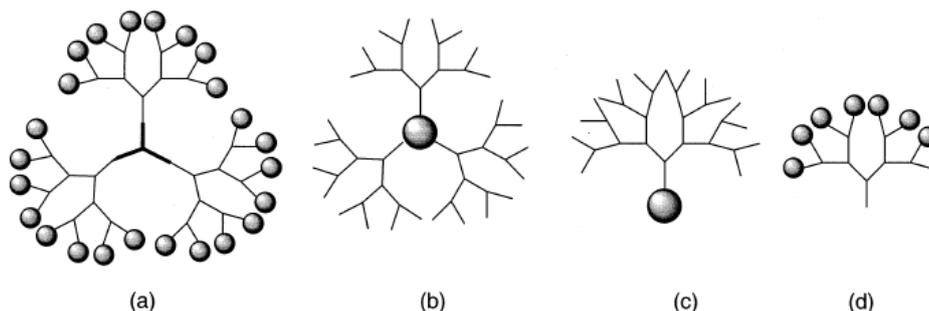


Figura 1.8 *Diferentes formas de funcionalización en una estructura dendrimerica (a)periferia, (b)en el núcleo, (c)punto focal (d)en aristas.*

Costos mucho más elevados implican disminución de usos debido a la limitante de la solubilidad del sistema, aunque ésta puede ser solucionada cambiando los grupos terminales de la molécula.

Generación	núcleo de Amonio		núcleo de EDA	
	masa molecular	número de grupos terminales	masa molecular	número de grupos terminales
0	359	3	516	4
1	1043	6	1428	8
2	2411	12	3252	16
3	5147	24	6900	32
4	10619	48	14196	64
5	21563	96	28788	128
6	43451	192	57972	256
7	87227	384	116340	512
8	174779	768	233076	1024
9	349883	1536	466548	2048
10	700091	3072	933492	4096

Tabla 1.1 *Propiedades teóricas de los dendrímeros tipo PANAM<sup>[xli]</sup>*

Los catalizadores dendrimericos se pueden reciclar usando técnicas similares a lo aplicado para sus análogos monoméricos tales como precipitación, catálisis bifásica e inmovilización sobre soportes insolubles. Pero es el gran tamaño y la forma globular del

dendrímico, comparado con los sustratos y productos lo que facilita la separación catalizador-producto por medio de técnicas como la Nanofiltración <sup>[xliii]</sup>. Generalmente el número de sitios superficiales reactivos se duplica con cada generación (Ver Tabla 1.1) y su masa aumentan en ocasiones más de dos veces.

### **1.5.1 Reacciones de acoplamiento C-C**

Las reacciones de formación de enlaces carbono-carbono constituyen en síntesis orgánica uno de los mayores retos ya que suponen la construcción de esqueletos carbonados selectivos y de gran tamaño a partir de fragmentos más pequeños.

Tradicionalmente para este motivo se ha empleado las reacciones de Grignard en disolventes orgánicos con grupos funcionales como éteres y tetrahidrofurano, entre otros que se caracterizan por formar complejos estables con los reactivos intermediarios. Recientemente se han desarrollado procesos alternativos más seguros en los que no se requieren disolventes orgánicos, o la cantidad de estos es pequeña.

Probablemente las reacciones de acoplamiento catalizadas por complejos de Pd se encuentran entre los procedimientos más poderosos de la síntesis orgánica moderna. La construcción selectiva de nuevos enlaces C-C es con frecuencia un paso fundamental tanto en la síntesis de derivados de alto valor añadido (química fina) como en la fabricación de polímeros convencionales y especiales.

El entendimiento preciso del mecanismo de una reacción permite, en general, mejorar sus condiciones de aplicación y la eficacia de la misma. En reacciones catalíticas las posibilidades de comprender el mecanismo de reacción aumentan considerablemente cuando pueden aislarse algunos intermedios y estudiarse separadamente las etapas que componen el ciclo catalítico.

#### **Reacción de Heck**

Desde su descubrimiento a finales de los años 60, la reacción de Heck sigue siendo una de las más importantes reacciones catalíticas en síntesis orgánica la cual es catalizada por complejos de paladio en presencia de una base. A ello contribuye la extensión de su

aplicación a la formación de enlaces C-C intramoleculares y el reciente descubrimiento de nuevos sistemas catalíticos muy activos (reduciendo la cantidad de catalizador desde un 4% a proporciones del 0.001% e inferiores) <sup>[xliii]</sup>. En química orgánica, la reacción Heck o reacción es la conjunción de un haluro de arilo o vinilo no saturado con un alqueno.

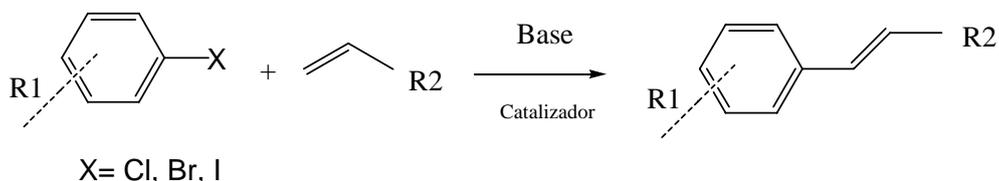


Figura 1.9 DeEsquema de reacción de Heck<sup>[43]</sup>

El mecanismo clásico de esta reacción implica una adición oxidativa como primer paso, algunos aspectos conocidos sobre el transcurso de la reacción son los siguientes: (i) las reacciones oxidativas de adición son más fáciles de efectuarse cuando un par de electrones redox estables están implicados; (ii) cuanto mayor sea el poder reductor del centro metálico, mayor es la reactividad hacia la adición oxidativa; y (iii) la adición oxidativa de una especie A-B a un metal M dependerá de las fuerzas relativas de los enlaces A-B, del M-A y del M-B.

Acordando con su posición en la tabla periódica, los metales de transición generalmente empleados en complejos catalíticos pueden ser clasificados como: metales ligeros de un mismo subgrupo que son menos nucleofílicos que los elementos más pesados y en aquellos metales de la tercera serie de transición con estados de oxidación bajos son presumiblemente los más propicios para realizar adiciones oxidativas <sup>[xliiv]</sup>.

<sup>i</sup>.- Horvath, I. T.; Rabai, J. Science 1994, 266, 72

<sup>ii</sup>.- Herrmann, W. A.; Cornils, B. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997, 36, 1048.

<sup>iii</sup>.- Jessop, P. G.; Ikariya T.; Noyori, R. Chem. Rev. 1999, 99, 475. (b) Darr, J. A.; Poliakoff, M. Chem. Rev. 1999, 99, 495.

<sup>iv</sup>.- Arhanchet, J. P.; Davis, M. E.; Merola, J. S.; Hanson, B. E. Nature 1989, 339, 454. (b) Davis, M. E. Chemtech 1992, 498.

<sup>v</sup>.- Inma Angurell, Cédric-Olivier Turrin, Régis Laurent, Valérie Maraval, Paul Servin, Oriol Rossell, Miquel Seco, Anne-Marie Caminade, Jean-Pierre Majoral. Journal of Organometallic Chemistry, Volume 692, Issue 10, 15 April 2007, Pages 1928-1939

<sup>vi</sup>.- Shin Ichiro Fujita, Yoko Sano, Applied Catalysis A: General, Volume 314, Issue 1, 25 October 2006, pages 89-93.

<sup>vii</sup>.- Carsten Disser, Christian Muennich. Applied Catalysis A: General, Volume 296, Issue 2, 12 December 2005, pages 201-208

- 
- viii.- Oosterom, G. E.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2001, 40, 1828
- ix.- McCoy BJ *Journal Of Colloid And Interface Science* 216 (2): 235-241,1999
- x.- Marc L. Mansfield *Dendron segregation in model dendrimers Polymer*, Volume 35, Issue 9, 1994, Pages 1827-1830
- xi.- Mark Woods, Zoltan Kovacs, A. Dean Sherry. Targeted Complexes of Lanthanide(III) Ions as Therapeutic and Diagnostic Pharmaceuticals *Journal of Supramolecular Chemistry*, Volume 2, Issues 1-3, January-June 2002, Pages 1-15
- xii.- [www.dendritech.com](http://www.dendritech.com)
- xiii.- Peter E. Froehling. Dendrimers and dyes — a review *Dyes and Pigments*, Volume 48, Issue 3, March 2001, Pages 187-195
- xiv.- Kelly Y. Kim. Nanotechnology platforms and physiological challenges for cancer therapeutics *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, Volume 3, Issue 2, June 2007, Pages 103-110
- xv.- Isabelle Rico-Lattes, Muriel Blanzat, Sophie Franceschi-Messant, Émile Perez, Armand Lattes. Catanionic sugar derived surfactants, polymers and dendrimers: from molecules to targeted self-organized systems *Comptes Rendus Chimie*, Volume 8, Issue 5, May 2005, Pages 807-814
- xvi.- Frederick M. MacDonnell, Mahn-Jong Kim, Swamy Bodige. Substitutionally inert complexes as chiral synthons for stereospecific supramolecular syntheses *Coordination Chemistry Reviews*, Volumes 185-186, May 1999, Pages 535-549
- xvii.- Shih Tak Khew, Qing Jun Yang, Yen Wah Tong. Enzymatically crosslinked collagen-mimetic dendrimers that promote integrin-targeted cell adhesion *Biomaterials*, In Press, Corrected Proof, Available online 17 April 2008
- xviii.- Egon Buhleier, Winfried Wehner, Fritz Vögtle. Cascade and Nonskid-Chain-like Syntheses of Molecular Cavity Topologies *Synthesis* 1978; 1978: 155-158 doi:10.1055/s-1978-24702
- xix.- Paul Servin, Cyrille Rebout, Régis Laurent, Maurizio Peruzzini, Anne-Marie Caminade, Jean-Pierre Majoral. Reduced number of steps for the synthesis of dense and highly functionalized dendrimers *Tetrahedron Letters*, Volume 48, Issue 4, 22 January 2007, Pages 579-583
- xx.- Tomalia, D.A., Naylor, A.M. & Goddard III, W.A. (1990) Starburst dendrimers: Molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter. *Angew. Chem., Int. Edn.* 29, 138–175.
- xxi.- Hawker, C.J. & Fréchet, J.M.J. (1990) Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 7638–7647.
- xxii.- Zimmerman, S.C., Zeng, F., Reichert, D.E.C. & Kolotuchin, S.V. (1996) Self-assembling Dendrimers. *Science*, 271, 1095–1098.
- xxiii.- *Tetrahedron* Volume 61, Issue 47, 21 November 2005, Pages 11184-11191
- xxiv.- Caminati, G., Turro, N.J. & Tomalia, D.A. (1990) Photophysical investigation of starburst dendrimers and their interactions with anionic and cationic surfactants. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 8515–8522.
- xxv.- Fischer, M. & Vögtle, F. (1999) Dendrimers: From design to applications – A progress report. *Angew. Chem., Int. Edn.* 38, 884–905.
- xxvi.- Hawker, C.J. & Fréchet, J.M.J. (1992) Unusual macromolecular architectures: The convergent growth approach to dendritic polyesters and novel block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 8405–8413.
- xxvii.- Johansson, M.; Malmstrom, E.; Jansson, A.; Hult, A. *J. Coat. Technol.* 2000, 72, 49.
- xxviii.- Kim, Y. H.; Webster, O. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 112, 4592. (b) Kim, Y. H.; Webster, O. W. *Macromolecules* 1992, 25, 5561.
- xxix.- Voit, B. I.; Turner, S. R. In *Polymeric Materials Encyclopedia*; Salamone, J., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1996; Vol. 5H-L, p 3177
- xxx.- Kumar, A.; Ramakrishnan, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 1453.

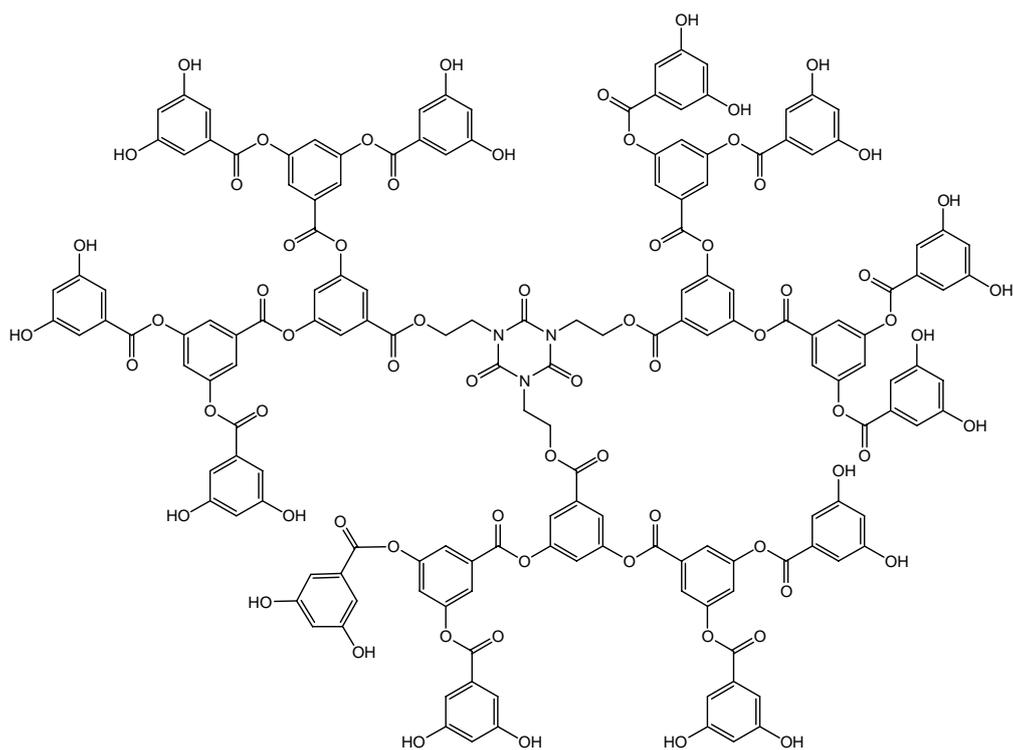
- 
- xxx<sup>i</sup>.- Kim, Y. H. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 4947.
- xxx<sup>ii</sup>.- Jayakannan, M.; Ramakrishnan, S. Chem. Commun. 2000, 1967.
- xxx<sup>iii</sup>.- Novel Rolf A. T. M. van Benthem. Hyperbranched resins for coating applications  
Progress in Organic Coatings, Volume 40, Issues 1-4, December 2000, Pages 203-214
- xxx<sup>iv</sup>.- Kricheldorf, H. R.; Zang, Q. Z.; Schwarz, G. Polymer 1982, 23, 1821.
- xxx<sup>v</sup>.- Kim et al., "Polymeric Self-Assembled Monolayers", J. Am. Chem. Soc. Apr. 1995 vol.  
117
- xxx<sup>vi</sup>.- Wells, N. J.; Basso, A.; Bradley, M. Biopolymers (Pept. Sci.) 1998, 47, 381.
- xxx<sup>vii</sup>.- Adams, R. D., Cotton, F. A., Ed.; Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster  
Complexes; Wiley-VCH Inc.: New York, 1998.
- xxx<sup>viii</sup>.- Mukhopadhyah, S.; Rothenberg, G.; Gitis, D.; Sasson, Y. J. Org. Chem. 2000, 65, 3107.
- xxx<sup>ix</sup>.- Van de Kuil, L. A.; Grove, D. M.; Gossage, R. A.; Zwikker, J. W.; Jennekens, L. W.;  
Drenth, W.; van Koten, G. Organometallics 1997, 16, 4985.
- xl.- Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2001, 40, 74.
- xli.- Sayed-sweety, Hedstrand., M. Spinder; Tomalia; Hydrophobically modified  
poly(amidoamine) (PANAM) dendrimers : their properties at the air-water interface and use  
as nanoscopic container molecules. Journal of material chemistry. 1997, vol. 7, no7, pp.  
1199-1205 (48 ref.)
- xlii.- Jack T. Rundel, Brian K. Paul, Vincent T. Remcho. Organic solvent nanofiltration for  
microfluidic purification of poly(amidoamine) dendrimers Journal of Chromatography  
A, Volume 1162, Issue 2, 31 August 2007, Pages 167-174.
- xliii.- M. Ohff, A. Ohff, D. Milstein Chem. Commun. 1999, 357
- xliv.- Carolina Tabares-Mendoza, Journal of Organometallic Chemistry 691 (2006) 2978–2986

2

SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS







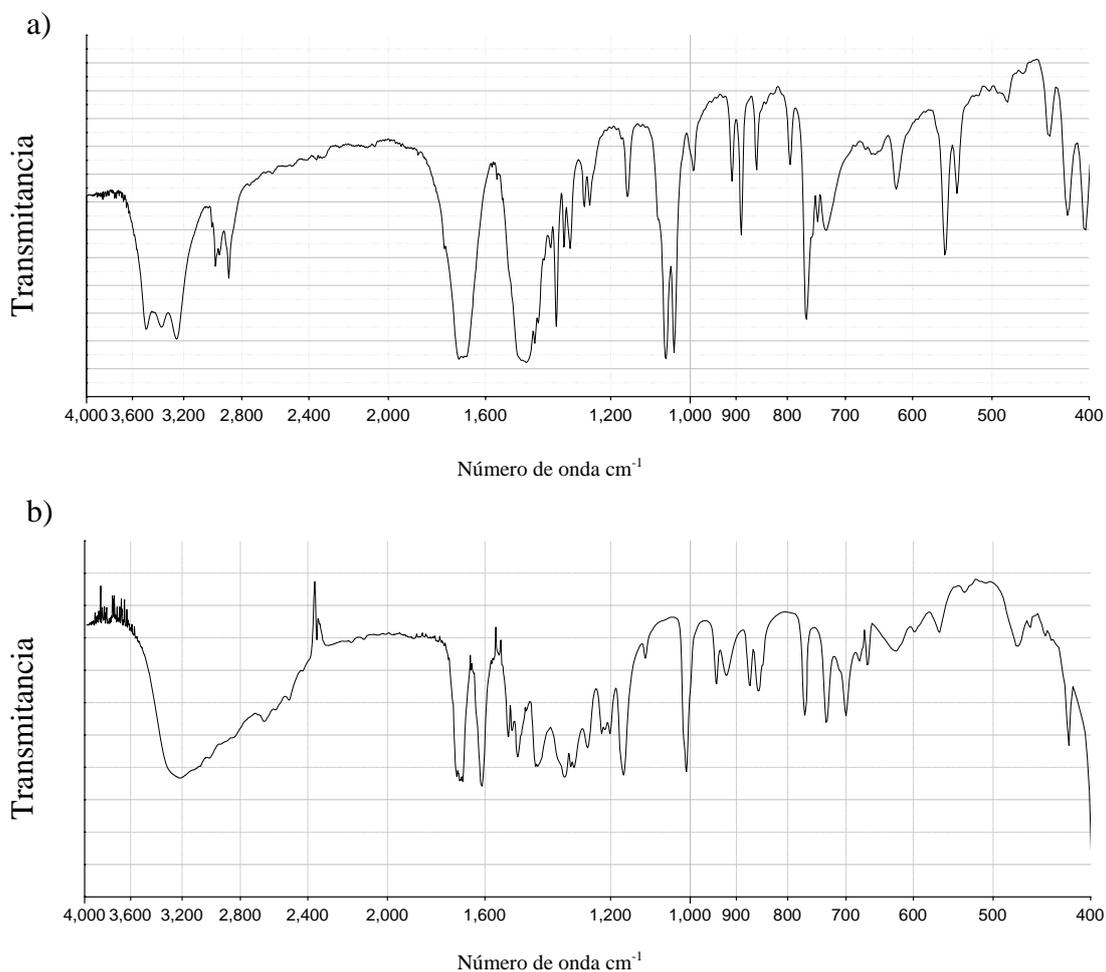
**Figura 2.3** Estructura hiperamificada teórica de 2da Generación (G2) por policondensación de DHBA en THECA.

## 2.2 Análisis Espectrométricos

Los análisis infrarrojos se realizaron en un equipo de Infrarrojo por Transformada de Fourier EQUINOX 55S empleando láser He-Ne por método de transmitancia a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno. Para los de absorción de UV-vis fue empleado un espectrómetro Cary-WINUV 50Bio. mientras que los espectros de emisión fueron hechos en un espectrómetro de luminiscencia Perkin-Elmer LS 50B. Los espectros  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de Resonancia Magnética Nuclear se empleó un espectrómetro Bruker CRX400 a 400MHz a 25 °C en  $\text{DMSO-}d_6$ . Mientras que las imágenes de microscopía electrónica de transmisión fueron realizadas en un equipo Philips CM12 a 80-100 kV.

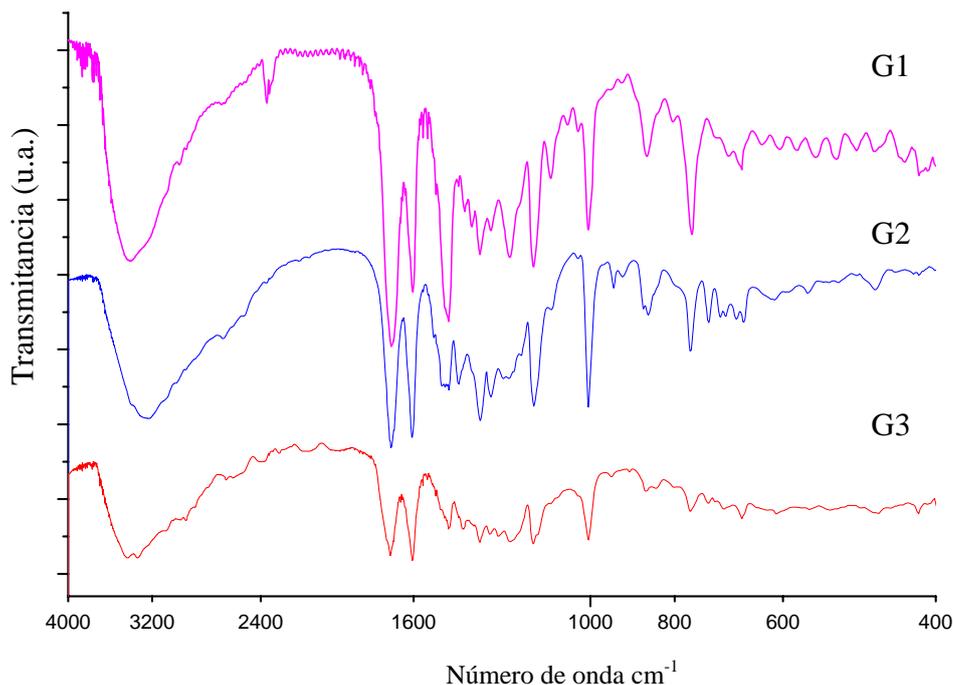
### *Infrarrojo (IR)*

Para obtener un comparativo a cerca de la realización o no de la reacción de condensación se realizaron los análisis de infrarrojo de los reactivos, cuyos espectros se muestran en la siguiente Figura 2.4.



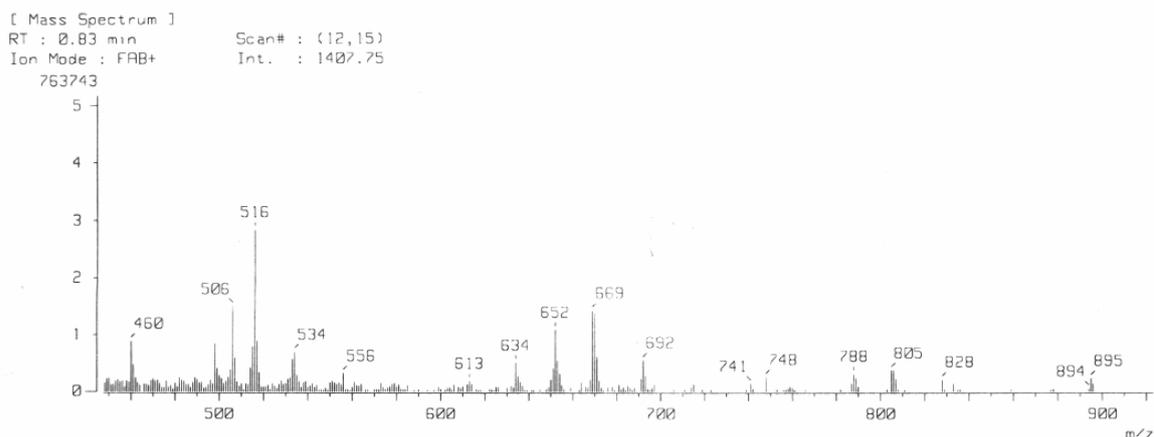
**Figura 2.4** Espectros de infrarrojo de a) ácido 1,3,5-tris(2-hidroxiethyl)cianúrico b) 3,5-dihidroxi benzoico.

Los resultados de la espectrometría de infrarrojo de cada una de las generaciones de dendrímeros se muestran en la Figura 2.3. Para la primera generación se tiene una banda ancha de absorción con pico a los 3382 cm<sup>-1</sup> atribuidos a las vibraciones de estiramiento y doblez de los grupos hidroxilo terminales de la estructura.



**Figura 2.5** Espectros de infrarrojo de las estructuras hiperamifícas de las Generaciones 0, 1<sup>a</sup>. y 2<sup>a</sup>.

La banda a  $1697\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los grupos  $\nu(\text{C}=\text{O})_3$  de la triazina del core de la estructura mientras asimismo la presentada a los  $1456\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a las vibraciones de estiramiento de las vibraciones ( $\text{C}_3\text{N}_3$ ). Las absorciones intensas a  $1602$  y  $1396\text{ cm}^{-1}$  son atribuidos a los aniones carboxilatos para las vibraciones simétricas y asimétricas respectivamente. Las bandas a  $1338$  y  $763\text{ cm}^{-1}$  son originados por los movimientos asimétricos de los grupos éster de la molécula. Las bandas  $1238$  y  $1164$  y  $669\text{ cm}^{-1}$  provienen de las vibraciones de los anillos aromáticos de la molécula del ácido 3,5 dihidroxibenzoico mientras que las absorciones a  $1112$  y  $1006\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a las generadas por los movimientos simétricos y antisimétricos de la amida. Al realizarse las posteriores sustituciones o aumento generacional se siguen observando las bandas asignadas a las vibraciones de los grupos hidroxilo, carboxilos y de los anillos aromáticos con una notable disminución de bandas debajo de los  $600\text{ cm}^{-1}$  pudiendo ser los movimientos vibracionales del interior del núcleo al encontrarse menos sean excitadas y en consecuencia la detección de alguna vibración más intensa de éstas.



**Figura 2.6** Espectrometría de masas de primera generación de la estructura hiperamificada G1.

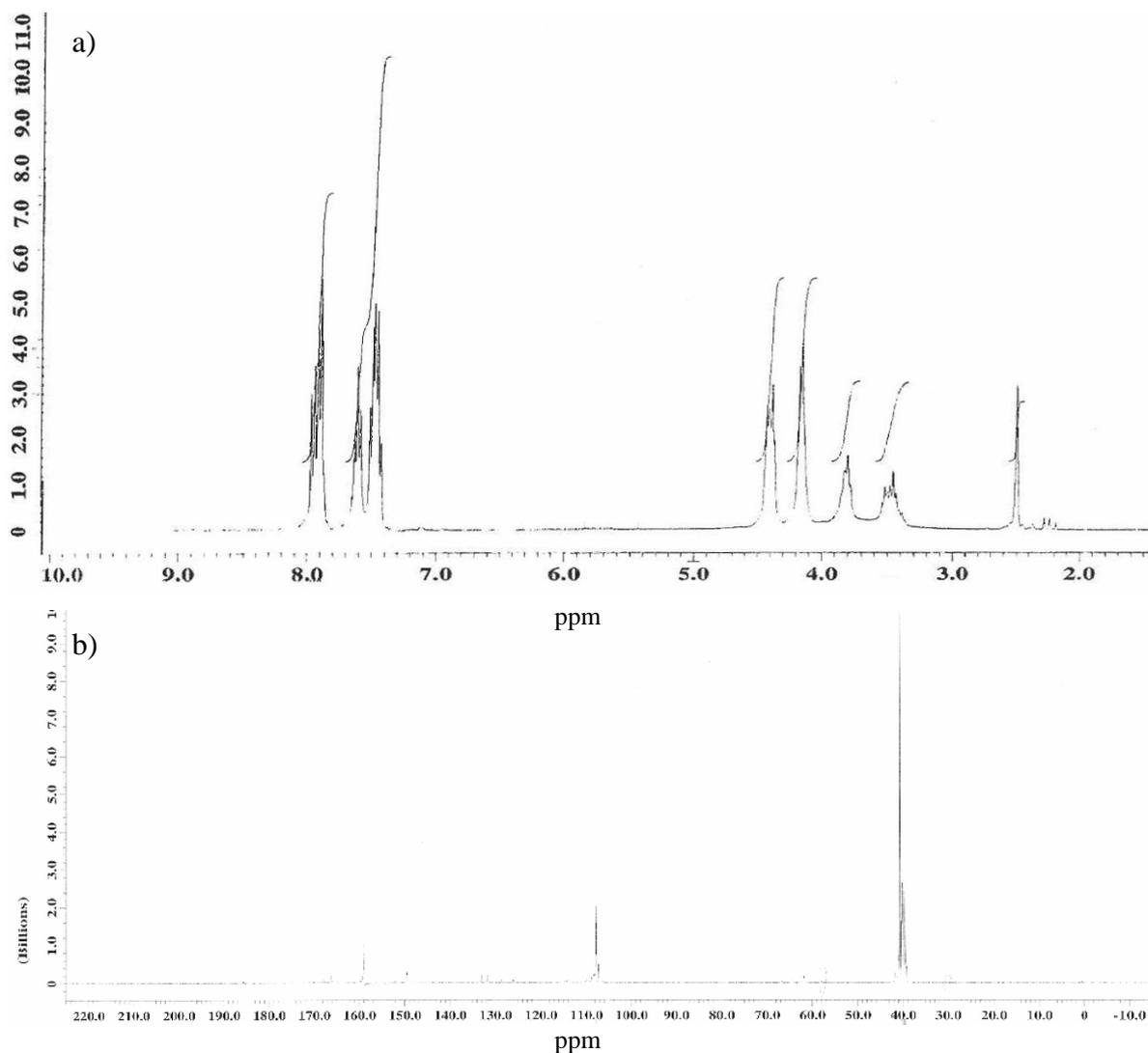
En la segunda generación se tiene en general un incremento de  $2\text{cm}^{-1}$  en el corrimiento de número de onda atribuido principalmente al encapsulamiento tridimensional y las interacciones entre los grupos hidroxilo de los grupos terminales de cada una de las generaciones. En la tercera generación las bandas correspondientes a los grupos hidroxilo y ácido son mucho más amplias debido a mayores interacciones intermoleculares que existen nuevamente atribuido a la esfera envolvente del dendrímero haciendo menos robusto la identificación.

### **Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**

Los análisis de espectroscopia de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  son los métodos más convenientes para la determinación estructural de las moléculas orgánicas, la muestra fue disuelta en  $\text{DMSO-}d_6$ , a partir del espectro de resonancia es fácil determinar que sólo una especie está presente por lo que se descarta la posibilidad de existir materiales provenientes de alguna contaminación.

Del espectro  $^1\text{H}$  NRM (Figura 2.7.a) se pueden diferenciar los protones terminales de los grupos fenólicos cuyas señales se encuentran en 7.9, 7.8 y 7.4 ppm para los casos de las posiciones orto, para y meta respectivamente. Las intensidades mostradas en 4.4 y 3.8 ppm son asignadas a los protones de las ligaduras  $\text{CH}_2\text{-O}$  mientras que a las exhibidas a los 4.1 y 3.4 ppm corresponden a hidrógenos correspondientes a los enlaces  $\text{CH}_2\text{-N}$  respectivamente con trazas de  $\text{DMSO-}d_6$  a los 2.5 ppm. En la Figura 2.7.b se

muestra el espectro de  $^{13}\text{C}$  muestra en la región entre 160 y 168 ppm es asignada a los grupos carbonilos mientras que la señal a los 149 ppm se relaciona los carbonos de los enlaces N-C=O del centro de la molécula. El grupo de señales característico de los carbonos aromáticos se pueden identificar a los 158, 132 y 107 ppm mientras que las presentadas de 40.9 a 40 ppm se asignan a los carbonos alifáticos de las cadenas etilo.

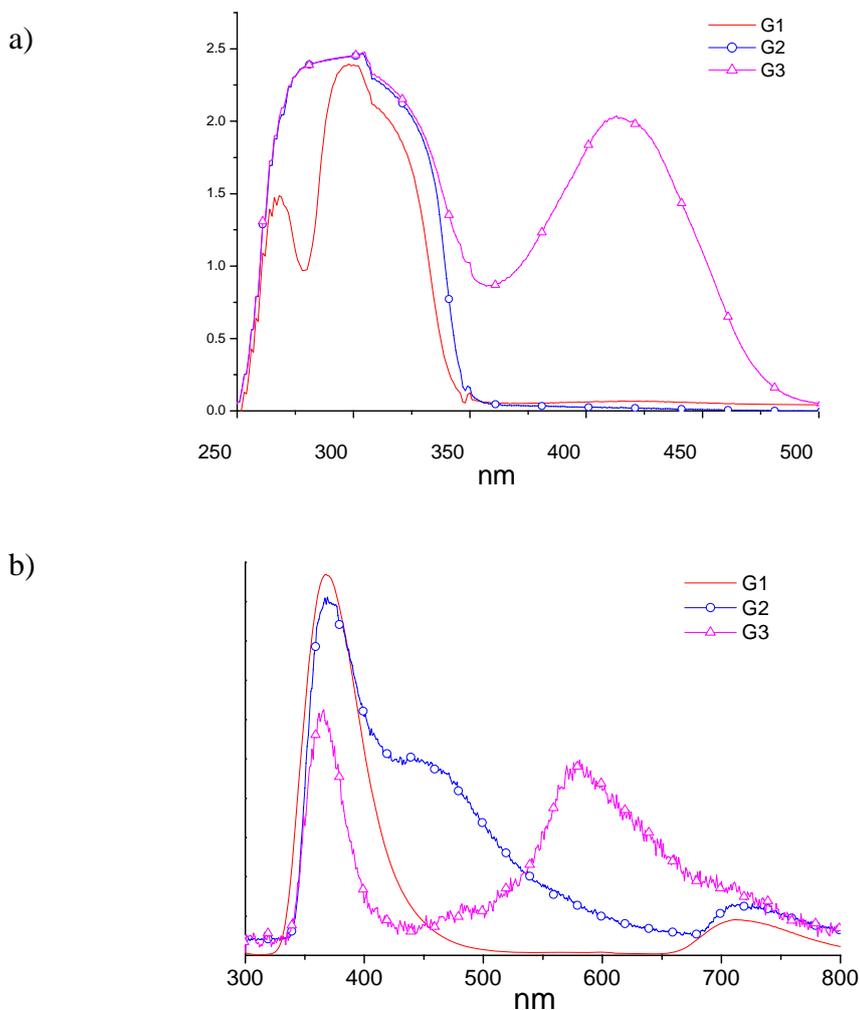


**Figura 2.7** Espectros de Resonancia Magnética Nuclear del dendrímero de primera Generación, a)  $^{13}\text{C}$ , b)  $^1\text{H}$ .

### *UV-vis y Fluorescencia*

Las pruebas de UV-vis se realizaron en el intervalo de 200 a 800 nm, para la emisión para la primera generación se presentan dos bandas intensas a los 268 y 298 nm con

una tercera de baja intensidad a los 350 nm, estas bandas son superpuestas en el espectro de la segunda generación con un corrimiento a los 277 y 304 nm con crestas más anchas debido a la gran nube electrónica que inmersa la estructura globular. Para la tercera generación aparece una banda ancha e intensa a los 350 nm lo que implica que esta estructura conforma a fuerzas intermoleculares mayores.



**Figura 2.8** Espectros de Absorción UV-vis (a) y Emisión Fluorescencia (b) de las estructuras hiperamifícas de 1ra, 2da y 3ra Generación.

Los resultados de emisión de los espectros fluorescencia (Figura 2.9) consideran que las posiciones de los picos 369 y 714 nm, 369 y 446 nm, 366 y 582 nm y una pequeña cresta a los 304 nm presente en cada una para los casos de la primera, segunda y tercera generación respectivamente a partir de estos resultados se deduce una relación directa entre la cantidad de energía absorbida con el crecimiento generacional de los dendrímeros mientras mayor sea el volumen se amplía el intervalo de absorción de la molécula asimismo la intensidad de la banda de absorción es esencialmente

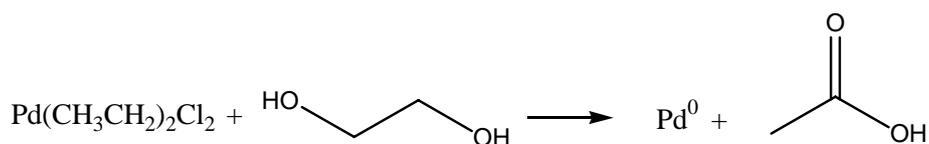
proporcional al número de unidades es por ello que estas especies pueden ser considerados para ser empleados como materiales fluorescentes.

### 2.3 Síntesis de Nanopartículas de Paladio

Actualmente existen muchos métodos para la síntesis de nanopartículas, la síntesis mediante la reducción química de una sal de paladio en la presencia de un agente encapsulante es uno de los más recurridos actualmente por su facilidad y bajo costo además de otros como la síntesis por ultrasonido<sup>[ii]</sup>. La utilidad de estas nanopartículas crece día con día en más áreas de investigación y en el área médica como transportadores de principios activos de algún fármaco prometiendo grandes avances en la remediación del medio ambiente y la disminución o control de gases invernadero así como el tratamiento de aguas. Para comprender el potencial de esta tecnología es clave saber que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica implicando efectos cuánticos.

La conductividad eléctrica, el color, resistencia, elasticidad, reactividad, entre otras propiedades se comportan de manera diferente que en los mismos elementos a mayor escala. Recientemente este interés en la síntesis y ensamble de nanopartículas metálicas, así como en el control del tamaño y la forma de las mismas se enfocan en obtener un cambio significativo en las propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas que presentan las nanopartículas con diferentes geometrías. La síntesis de estos sistemas por métodos de dispersiones químicas, incluyen alambres, rodillos, cubos y prismas para ello se utiliza una estrategia general para promover crecimiento anisotrópico del cristal induciendo diferentes velocidades de crecimiento de las caras cristalográficas.

El crecimiento anisotrópico de las nanopartículas en disolución es llevada a cabo normalmente por la presencia de moléculas en el sistema que tienen una afinidad preferencial en diferentes planos cristalográficos.

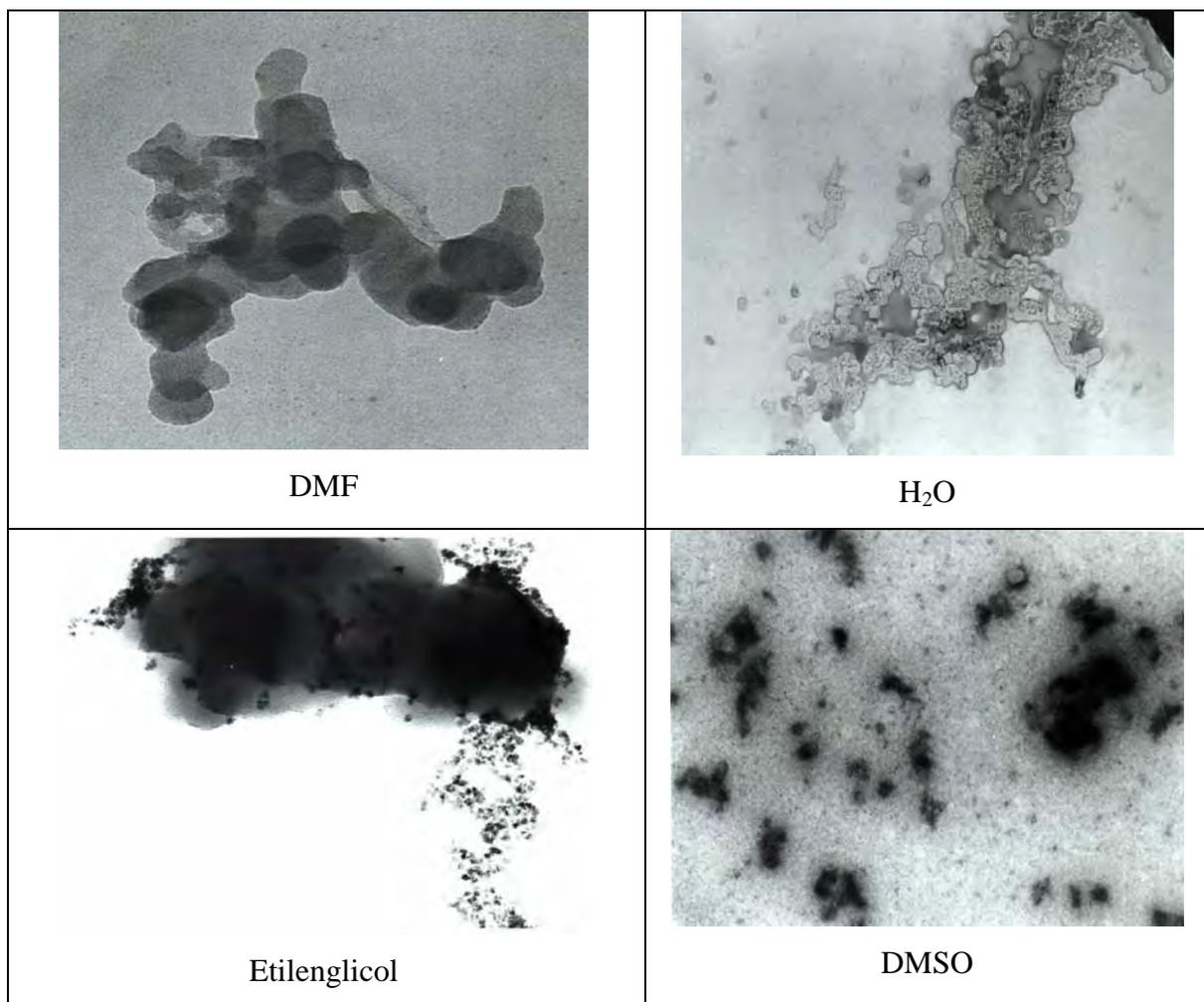


**Figura 2.9** *Reacción de reducción para la obtención de nanopartícula de Paladio.*

La síntesis de las nanopartículas de paladio(0) se realizó partiendo de la sal compleja de bis-acetonitrildicloro paladio(II)  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})\text{Cl}_2]$ , este complejo de coordinación fue disuelto en etilenglicol que sirve además como agente reductor dándose una reacción redox donde el paladio se reduce de  $\text{Pd}^{2+}$  a  $\text{Pd}^0$ , esta transformación se presenta en la siguiente reacción. Al inicio de la reacción la dispersión es de color amarillo pálido que al término de unas horas se torna al Paladio metálico indicando la formación de nanopartículas<sup>[iii]</sup>. Al finalizar la reacción (12 h aprox.), la dispersión es transferida a tubos de ensaye para su separación mediante centrifugación a 3000 rpm durante 6 minutos.

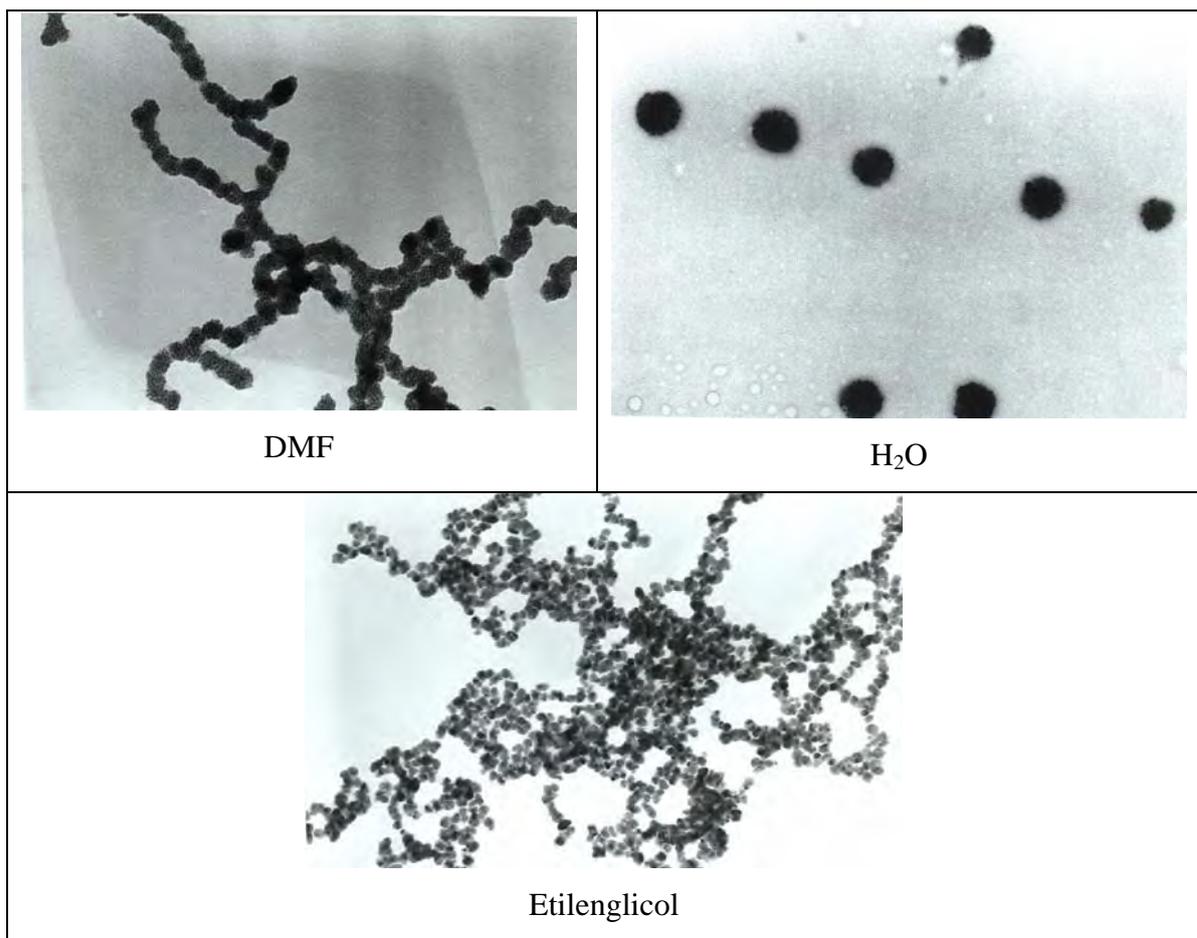
La dispersión es enjuagada con acetona y vuelta a centrifugación, este procedimiento es repetido cuatro veces más para asegurar la eliminación de cualquier remanente de etilenglicol, una vez seco el producto es colocado en refrigeración. Se realizó el estudio de reducción y obtención de nanopartículas de paladio en 4 sistemas de disolventes, Dimetilformamida (DMF), en etilenglicol, en Dimetilsulfóxido (DMSO), agua dejándose reaccionar en diferentes tiempos de reacción diferentes.

A partir de las imágenes de microscopía electrónica (Figura 2.10) se deduce que el mejor disolvente para realizar una reducción más eficiente del Pd(II) es el etilenglicol, aunque en agua también se tiene una buena dispersión implica de forma directa mayor tiempo de “maduración” de las nanopartículas siendo éstas de un tamaño de 20nm en promedio.



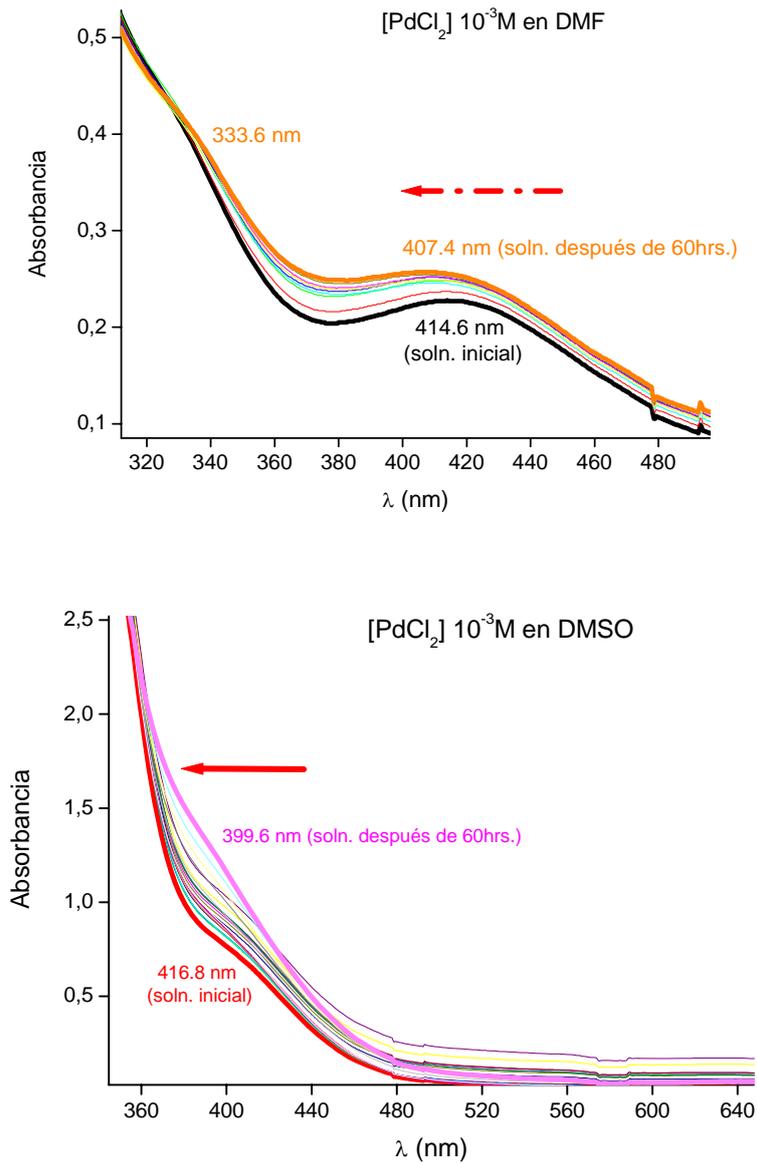
**Figura 2.10** *Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para diferentes sistemas de solventes para la reducción y obtención de nanopartículas de paladio.*

Por otro lado, cuando se obtienen las nanopartículas en disolución de dimetilsulfóxido o dimetilformamida éstas se mantienen en dispersión sin precipitar lo que involucra una mayor estabilidad de disolución por más tiempo. En la Figura 2.12 se observa bandas de absorción UV-vis inmediatas a la adición de la materia prima en el disolvente, se registraron los datos del espectro cada 10 horas para seguir la evolución del sistema de reacción para la reducción de Paladio empleando DMF y DMSO.



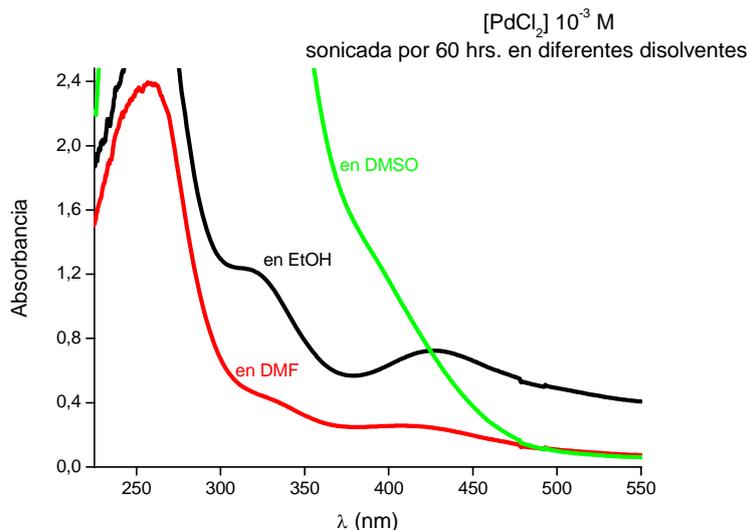
**Figura 2.11** *Imágenes de microscopía electrónica para diferentes sistemas de solventes para la reducción y obtención de nanopartículas de paladio empleando ultrasonido.*

En el caso de la reacción empleando DMF como agente reductor el plasmón se identificó claramente cumplidos los 60 horas de reacción a los 333.6 nm mientras que en el caso de DMSO éste se identificó en un principio a los 416.8 nm y posterior a las 60 hrs en los 399.6 nm confirmando la formación del Pd(II) que con el tiempo disminuye la intensidad por la formación de las nanopartículas se ha reportado que una de las ventajas de realizar esta formación en condiciones de aire es que estas partículas presentan una alta reactividad por la gran área superficial y a una vasta densidad de defectos superficiales que son rápidamente oxidados por el oxígeno<sup>[iv]</sup>.



**Figura 2.12** Espectos UV-vis de la evolución de bis acetonitrilo dicloruro de paladio(II)  $[Pd(CH_3CN)(Cl)_2]$  en (a) DMF (b) DMSO.

En los casos de reducción del Paladio en diferentes disolventes mediante la sonicación con una de ultrasonido a 200 KHz y 200W el perfil de absorción al término de 60 hrs de reacción se muestra en la presentan la Figura 2.13 donde se nota una menor cantidad de nanopartículas formadas en comparación donde no se emplea ultrasonido sin embargo existe una correspondencia del uso de esta técnica para obtener una mejor dispersión de la sal metálica en las disoluciones y con ello un tamaño de partícula mejor distribuido.



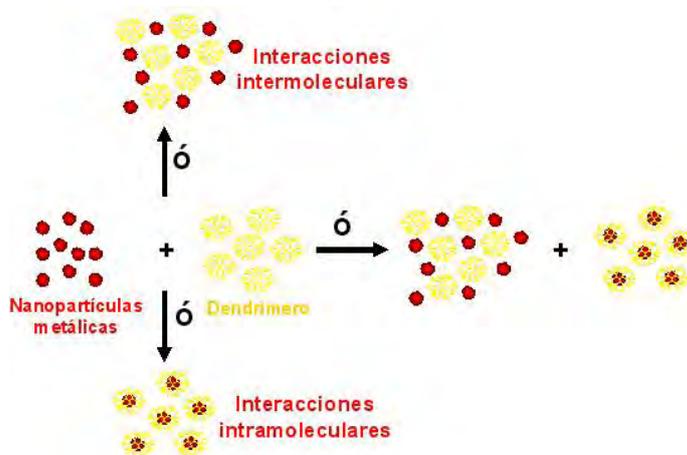
**Figura 2.13** Espectros UV-vis después de 60 horas de tratamiento con ultrasonido para la reducción de Paladio en diferentes disoluciones.

De acuerdo a las imágenes de microscopía electrónica (Figura 2.11) se puede observar partículas más uniformes y dispersas que los análogos pero con un tamaño de partícula menor siendo las soluciones en H<sub>2</sub>O y DMO donde se obtuvieron las mejores dispersiones.

Además estas nanopartículas amorfas cuentan con un mayor número de aristas y vértices, lo que podría ayudar en cierto sentido a obtener una mejor actividad catalítica con una mejor dispersión de los conglomerados. Las imágenes muestran que la mayoría de las partículas tienen formas geométricas definidas y ligeramente cristalinas con morfologías identificables como esféricas, pero la mayoría planares careciendo de un arreglo preferencial. Para la funcionalización de los dendrímeros se mezclaron con las nanopartículas en solución donde se supone que existe una interacción intramolecular sirviendo estas macromoléculas acarreadores de los centros activos del metal.

Un esquema de las posibles interacciones y arreglo estérico entre las partículas metálicas y las estructuras hiperamificadas en solución son presentados en la siguiente Figura 2.14, debido a la falta tiempo disponible no se realizaron los estudios correspondiente que ayudaran a determinar cual o de qué tipo de interacciones los materiales dendriméricos con las partículas de paladio ya que como se ha pudieran ser

encapsuladas en el seno de la molécula o en la periferia donde se encuentra un mayor número de grupos funcionales además de un menor impedimento estérico.



**Figura 2.14** Posibles interacciones entre los dendrímeros obtenidos y el paladio.

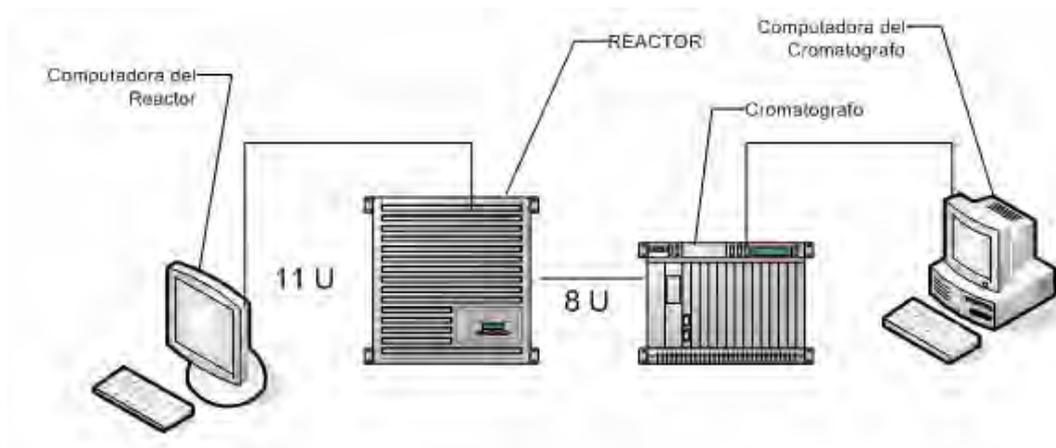
- 
- <sup>i</sup>.- S.H. Manssur, N. N. Rozik, "Hyperbranched polyesters base don Polycondensation of 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)Cyanuric and 3,5-Dihydroxybenzoic Acid", J. Polymer Science, 2005, Vol 43, p 3278-3288
  - <sup>ii</sup>.- A. Henglein, J. Lillie, "Metal Nanoparticles: Preparation, Characterization and Applications", J. Am. Chem. Soc. 1981, Vol. 85, p 1059
  - <sup>iii</sup>.- F. Bonet, V. Delmas, "synthesis of monodisperse au, pt, pd, ru and ir nanoparticles in ethylene glycol", J. NanoStructured Materials, 1999 Vol. 11, No. 8, pp. 1277–1284
  - <sup>iv</sup> Meng Chen Meng Chen, Yong-gang Feng. Study of palladium nanoparticles prepared from water-in-oil microemulsion. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 281 (2006) 119–124



EVALUACIÓN CATALÍTICA

### 3.1 Oxidación Catalítica

Las pruebas catalíticas se realizaron en un equipo In-Situ-Research R16-150 Cat Characterization System el cual está conectado a un cromatógrafo de gases GC-X-24 de Agilent Technologies, la configuración de este sistema se presenta en siguiente diagrama.



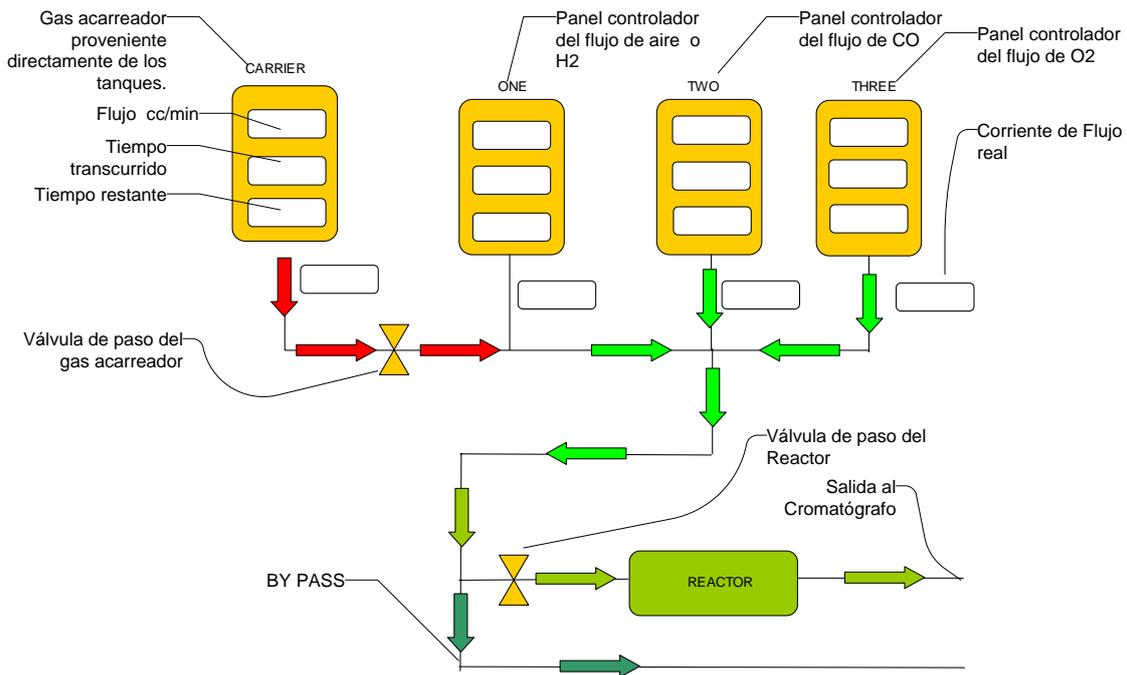
**Figura 3.1** Configuración del equipo de reacción para las pruebas catalíticas.

La muestra es colocada en el reactor, el cual puede ser tratado con o sin tratamiento térmico de acuerdo a los programas de calibración o setup asignados. Para la realización de reacción catalítica heterogénea de oxidación de monóxido de carbono los gases empleados en el sistema son CO, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.

El tratamiento térmico consiste en hacer pasar un flujo de 100 mL/min de aire o H<sub>2</sub> sobre la muestra, seguido de una rampa de calentamiento (2°C/min), hasta alcanzar una temperatura de 300°C, una vez alcanzada la temperatura permanece constante aproximadamente 2 h.

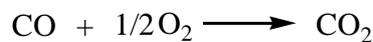
Cuando los catalizadores presentan una actividad a bajas temperaturas la muestra debe de ser enfriada hasta -6°C con el propósito de poder estudiar las de una mejor manera las actividades y posteriormente aplicar un calentamiento a 300°C sin embargo, si el catalizador no es activo a bajas temperaturas no es necesario este enfriamiento realizándose el calentamiento hasta la temperatura propuesta.

Posteriormente a la reacción se hace pasar un flujo de 20cc/min de monóxido de carbono (CO), seguido de una mezcla con 20 cc/min de oxígeno (O<sub>2</sub>) diluidos con 60 cc/min de nitrógeno (N<sub>2</sub>), el gas resultante pasa a través de un “By Pass” para poder obtener la concentración real de flujo de CO que fluirá en el reactor. Una vez obtenida este parámetro los gases son dirigidos al reactor, calentando a razón de 2°C/min con o sin tratamiento térmico. En el siguiente diagrama se muestra el proceso en general.



**Figura 3.2** *Proceso de oxidación catalítica de CO.*

La reacción de oxidación de monóxido de carbono es la siguiente:



El dióxido de carbono que sale del reactor es inyectado cada 10 minutos al cromatógrafo, donde son detectados los picos de CO y CO<sub>2</sub> siendo el área del pico proporcional a la concentración del gas. Finalmente cuando el reactor alcanza la temperatura máxima programada (300°C), se detiene el flujo de gas procediendo al programa de enfriamiento para dar terminación al proceso de reacción.

### **3.1.1 Pruebas catalíticas heterogénea de Dendrimeros puros**

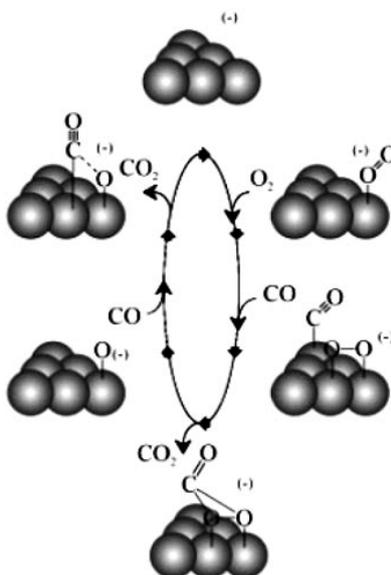
Para la realización de la reacción de catálisis al dendrimeros de primera generación se pesaron 30 mg del dendrimeros y se colocaron en el reactor, debido a que el punto de fusión del dendrimeros de primera generación es de 120°C se calentó hasta 100°C para evitar que se fundiera, así mismo para el dendrimeros de segunda generación se calentó a 130°C, cuyo punto de fusión es de 157 °C y finalmente el dendrimeros de tercera generación se calentó hasta 150°C con punto de fusión de 163°C.

En todos los experimentos se hizo pasar un flujo de 20cc/min de monóxido de carbono (CO) los cuales fueron mezclados con 20 cc/min de oxígeno (O<sub>2</sub>) y diluidos con 60 cc/min de nitrógeno (N<sub>2</sub>), la mezcla anterior se hizo pasar por el “By Pass” para adquirir la concentración real de CO. Una vez hecho este proceso se dispuso a transitar el flujo por el reactor aplicándose un calentamiento a razón de 1°C/min. Como resultado, los dendrimeros analizados no presentaron actividad catalítica sirviendo estos experimentos como blanco catalítico.

### **3.1.2 Pruebas catalíticas heterogéneas de Dendrimeros con nanopartículas de paladio(0)**

Para la realización de experimentos se colocaron en el reactor 5mg de dendrimeros mas 0.002g de Pd<sup>0</sup> calentándose a 100°C, 130 °C y 150 °C para la primera, segunda y tercera generación respectivamente. A cada una de las muestras se les hizo pasar la misma cantidad de flujo de CO y O<sub>2</sub> calentadas gradualmente a razón de 1°C/min. Al término de los tiempos establecidos no hubo ninguna actividad catalítica por parte de las nanopartículas, utilizando como soporte las moléculas dendriméricas esto se debe a que las nanopartículas de paladio son activas catalíticamente a temperaturas mayores de 200 °C y sin poder llegar por este valor debido al riesgo de que los dendrimeros alcanzaran su punto de fusión en cada prueba. La reacción de oxidación del monóxido de carbono procede de la siguiente manera: el O<sub>2</sub> y el CO se adsorben a la superficie del catalizador, el enlace O-O se rompe dando lugar a átomos de oxígeno adsorbidos, estos emigran al CO adsorbido y se unen al átomo de carbono, al formarse el nuevo enlace C-

O la adsorción de la molécula a la superficie del catalizador disminuye liberándose una nueva molécula de  $\text{CO}_2$  tal como se muestra en la siguiente figura:

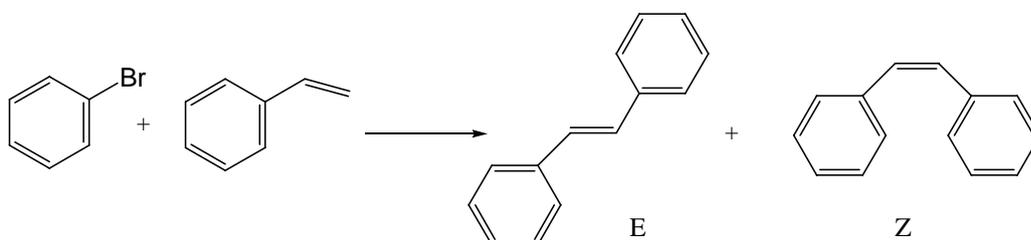


**Figura 3.2** Esquema del ciclo catalítico de oxidación de CO por O<sub>2</sub>.

### 3.2 Reacción de Heck

Recientemente el empleo de dendrímeros con ligantes fluorados<sup>[i]</sup>, de iones líquidos y con polyvinilpiridina<sup>[ii]</sup> han sido especies estudiadas para la estabilización de nanopartículas de paladio y ser empleados como catalizadores en reacciones de acoplamiento carbono-carbono. Para la realización de las reacciones se dispuso de la reacción efectuada entre bromobenceno con estireno. Para ello se emplearon 5mmol de bromobenceno, 6mmol de estireno, 6mmol de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $3.5 \times 10^{-5}$  mmol de catalizador en 3ml de N,N-dimetilformamida (DMF) como medio solvente. La única variante fue el tipo de catalizador empleándose en primer lugar los dendrímeros de la primera, segunda y tercera generación hiperamificados y posteriormente se evaluó la reactividad catalítica con sus análogos conteniendo nanopartículas de Paladio como metal activo. Una vez añadidas las cantidades específicas de reactivos dentro de matraces tipo Schlenk (cada uno con agitador magnético) se hizo pasar en baño de aceite de silicón a 200 °C dejándose reaccionar por 18 hrs. Al término de la reacción se añade Diclorometano (HPLC) para disolver los productos y es filtrado mediante celita a vacío.

Desafortunadamente estos filtrados no pudieron ser analizados por cromatografía de gases para la identificación y resultados de reacción por lo que solamente se tiene una descripción cualitativa de los resultados obtenidos a partir de la observación de las apariencias de disoluciones resultantes de las reacciones.



**Figura 3.3** *Reacción de Heck entre bromobenceno con estireno.*

Con la realización de las reacciones catalizadas no hubo reacción de acoplamiento con las muestras dendriméricas puras por lo que resultan inertes a este sistema, pero como era de esperarse, las muestras funcionalizadas con paladio sí tuvieron una actividad catalítica al existir un cambio de en las propiedades coloidales de la solución resultante así como del color atribuyéndose a la formación de cualquiera de las estructuras E o Z de la Figura 3.3.

**Tabla 3.1** *Resultados de la evaluación catalítica homogénea de dendrímeros puros y funcionalizados con Pd.*

Identificación	Base	Apariencia del filtrado	Reacción
G1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Incoloro	No
G2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Incoloro	No
G3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Incoloro	No
G1 c/ Pd(0)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Coloide rosado	Sí
G2 c/ Pd(0)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Coloide rosa translúcido	Sí
G3 c/ Pd(0)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Coloide morado	Sí

<sup>i</sup> C. Rocaboy, J.A. Gladysz, Org. Lett. 4 (2002) 1993.

<sup>ii</sup> S. Pathak, M.T. Greci, R.C. Kwong, K. Mercado, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, M.E. Thompson, Chem. Mater. 12 (2000) 1985.



Conclusiones

#### 4. CONCLUSIONES

A partir de este estudio se pudieron obtener estructuras dendriméricas mediante la condensación de poliéster siendo el ácido 1,3,5-tris(2-hidroxietil)cianúrico el núcleo central de las estructuras dendriméricas usándose la metodología divergente para su obtención

El empleo de técnicas espectrométricas de Infrarrojo, UV-vis, Fluorescencia, masas y resonancia magnética nuclear ayudaron al análisis e identificación de las estructuras siendo el dendrímero de la primera generación G1 del que se obtuvo una mayor caracterización quedando ambiguo el resultado de la formación de la segunda y tercera generación por falta de caracterización empleando la metodología divergente por policondensación.

Se obtuvo la síntesis de sistemas de nanopartículas de paladio mediante la vía de reducción de la sal metálica bis-acetonitrildicloro paladio(II) empleando diferentes disolventes siendo en DMF el más óptimo para la obtención de los materiales en relación a los resultados obtenidos de microscopía electrónica mostrando una mejor distribución de tamaño de partícula.

La evaluación catalítica heterogénea de las estructuras dendriméricas puras y funcionalizadas con nanopartículas de paladio de las cuales ninguna presentó actividad catalítica para la reducción de CO

Para las reacciones de acoplamiento carbono-carbono no existió cambio cuando se empleó los materiales dendriméricos puros y se presume que los funcionalizados con nanopartículas de paladio presentaron actividad por un supuesto en el cambio de textura y color de los sustratos careciendo de análisis químico que identificase las conversiones y selectividades debido a la transformación de los reactivos.



Referencias

1. Horvath, I. T.; Rabai, J. *Science* 1994, 266, 72
2. Herrmann, W. A.; Cornils, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1048.
3. Jessop, P. G.; Ikariya T.; Noyori, R. *Chem. Rev.* 1999, 99, 475. (b) Darr, J. A.; Poliakoff, M. *Chem. Rev.* 1999, 99, 495.
4. Arhanchet, J. P.; Davis, M. E.; Merola, J. S.; Hanson, B. E. *Nature* 1989, 339, 454. (b) Davis, M. E. *Chemtech* 1992, 498.
5. Inma Angurell, Cédric-Olivier Turrin, Régis Laurent, Valérie Maraval, Paul Servin, Oriol Rossell, Miquel Seco, Anne-Marie Caminade, Jean-Pierre Majoral. *Journal of Organometallic Chemistry*, Volume 692, Issue 10, 15 April 2007, Pages 1928-1939
6. Shin Ichiro Fujita, Yoko Sano, *Applied Catalysis A: General*, Volume 314, Issue 1, 25 October 2006, pages 89-93.
7. Carsten Disser, Christian Muennich. *Applied Catalysis A: General*, Volume 296, Issue 2, 12 December 2005, pages 201-208
8. Oosterom, G. E.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2001, 40, 1828
9. McCoy BJ *Journal Of Colloid And Interface Science* 216 (2): 235-241,1999
10. Marc L. Mansfield Dendron segregation in model dendrimers *Polymer*, Volume 35, Issue 9, 1994, Pages 1827-1830
11. Mark Woods, Zoltan Kovacs, A. Dean Sherry. Targeted Complexes of Lanthanide(III) Ions as Therapeutic and Diagnostic Pharmaceuticals *Journal of Supramolecular Chemistry*, Volume 2, Issues 1-3, January-June 2002, Pages 1-15
12. [www.dendritech.com](http://www.dendritech.com)
13. Peter E. Froehling. Dendrimers and dyes — a review *Dyes and Pigments*, Volume 48, Issue 3, March 2001, Pages 187-195
14. Kelly Y. Kim. Nanotechnology platforms and physiological challenges for cancer therapeutics *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, Volume 3, Issue 2, June 2007, Pages 103-110
15. Isabelle Rico-Lattes, Muriel Blanzat, Sophie Franceschi-Messant, Émile Perez, Armand Lattes. Cationic sugar derived surfactants, polymers and dendrimers: from molecules to targeted self-organized systems *Comptes Rendus Chimie*, Volume 8, Issue 5, May 2005, Pages 807-814
16. Frederick M. MacDonnell, Mahn-Jong Kim, Swamy Bodige. Substitutionally inert complexes as chiral synthons for stereospecific supramolecular syntheses *Coordination Chemistry Reviews*, Volumes 185-186, May 1999, Pages 535-549
17. Shih Tak Khew, Qing Jun Yang, Yen Wah Tong. Enzymatically crosslinked collagen-mimetic dendrimers that promote integrin-targeted cell adhesion *Biomaterials*, In Press, Corrected Proof, Available online 17 April 2008
18. Egon Buhleier, Winfried Wehner, Fritz Vögtle. Cascade and Nonskid-Chain-like Syntheses of Molecular Cavity Topologies *Synthesis* 1978; 1978: 155-158 [doi:10.1055/s-1978-24702](https://doi.org/10.1055/s-1978-24702)
19. Paul Servin, Cyrille Rebut, Régis Laurent, Maurizio Peruzzini, Anne-Marie Caminade, Jean-Pierre Majoral. Reduced number of steps for the synthesis of dense and highly functionalized dendrimers *Tetrahedron Letters*, Volume 48, Issue 4, 22 January 2007, Pages 579-583
20. Tomalia, D.A., Naylor, A.M. & Goddard III, W.A. (1990) Starburst dendrimers: Molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter. *Angew. Chem., Int. Edn.* 29, 138–175.
21. Hawker, C.J. & Fréchet, J.M.J. (1990) Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 7638–7647.
22. Zimmerman, S.C., Zeng, F., Reichert, D.E.C. & Kolotuchin, S.V. (1996) Self-assembling Dendrimers. *Science*, 271, 1095–1098.
23. Tetrahedron Volume 61, Issue 47, 21 November 2005, Pages 11184-11191

24. Caminati, G., Turro, N.J. & Tomalia, D.A. (1990) Photophysical investigation of starburst dendrimers and their interactions with anionic and cationic surfactants. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 8515–8522.
25. Fischer, M. & Vögtle, F. (1999) Dendrimers: From design to applications – A progress report. *Angew. Chem., Int. Edn.* 38, 884–905.
26. Hawker, C.J. & Fréchet, J.M.J. (1992) Unusual macromolecular architectures: The convergent growth approach to dendritic polyesters and novel block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 8405–8413.
27. Johansson, M.; Malmstrom, E.; Jansson, A.; Hult, A. *J. Coat. Technol.* 2000, 72, 49.
28. Kim, Y. H.; Webster, O. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 112, 4592. (b) Kim, Y. H.; Webster, O. W. *Macromolecules* 1992, 25, 5561.
29. Voit, B. I.; Turner, S. R. In *Polymeric Materials Encyclopedia*; Salamone, J., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1996; Vol. 5H-L, p 3177
30. Kumar, A.; Ramakrishnan, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 1453.
31. Kim, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 4947.
32. Jayakannan, M.; Ramakrishnan, S. *Chem. Commun.* 2000, 1967.
33. Novel Rolf A. T. M. van Benthem. Hyperbranched resins for coating applications Progress in Organic Coatings, Volume 40, Issues 1-4, December 2000, Pages 203-214
34. Kricheldorf, H. R.; Zang, Q. Z.; Schwarz, G. *Polymer* 1982, 23, 1821.
35. Kim et al., "Polymeric Self-Assembled Monolayers", *J. Am. Chem. Soc. Apr.* 1995 vol. 117
36. Wells, N. J.; Basso, A.; Bradley, M. *Biopolymers (Pept. Sci.)* 1998, 47, 381.
37. Adams, R. D., Cotton, F. A., Ed.; *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*; Wiley-VCH Inc.: New York, 1998.
38. Mukhopadhyah, S.; Rothenberg, G.; Gitis, D.; Sasson, Y. *J. Org. Chem.* 2000, 65, 3107.
39. Van de Kuil, L. A.; Grove, D. M.; Gossage, R. A.; Zwikker, J. W.; Jenneskens, L. W.; Drenth, W.; van Koten, G. *Organometallics* 1997, 16, 4985.
40. Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2001, 40, 74.
41. Sayed-sweety, Hedstrand, M. Spinder; Tomalia; Hydrophobically modified poly(amidoamine) (PANAM) dendrimers : their properties at the air-water interface and use as nanoscopic container molecules. *Journal of material chemistry.* 1997, vol. 7, no7, pp. 1199-1205 (48 ref.)
42. Jack T. Rundel, Brian K. Paul, Vincent T. Remcho. Organic solvent nanofiltration for microfluidic purification of poly(amidoamine) dendrimers *Journal of Chromatography A*, Volume 1162, Issue 2, 31 August 2007, Pages 167-174.
43. M. Ohff, A. Ohff, D. Milstein *Chem. Commun.* 1999, 357
44. Carolina Tabares-Mendoza, *Journal of Organometallic Chemistry* 691 (2006) 2978–2986
45. S.H. Manssur, N. N. Rozik, "Hyperbranched polyesters base don Polycondensation of 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)Cyanuric and 3,5-Dihydroxybenzoic Acid", *J. Polymer Science*, 2005, Vol 43, p 3278-3288
46. A. Henglein, J. Lillie, "Metal Nanoparticles: Preparation, Characterization and Applications ", *J. Am. Chem. Soc.* 1981, Vol. 85, p 1059
47. F. Bonet, V. Delmas, "synthesis of monodisperse au, pt, pd, ru and ir nanoparticles in ethylene glycol", *J. NanoStructured Materials*, 1999 Vol. 11, No. 8, pp. 1277–1284
48. Meng Chen Meng Chen, Yong-gang Feng. Study of palladium nanoparticles prepared from water-in-oil microemulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 281 (2006) 119–124
49. C. Rocaboy, J.A. Gladysz, *Org. Lett.* 4 (2002) 1993.
50. S. Pathak, M.T. Greci, R.C. Kwong, K. Mercado, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, M.E. Thompson, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1985.