



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**Síntesis de dendrímeros con pirenos en la
periferia y una molécula de porfirina como centro**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. F. B. Eric Guadalupe Morales Espinoza



Dr. Marcos Martínez García

2011



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	Dr. José Alfredo Vázquez Martínez
Vocal	Dra. Carolina Godoy Alcántar
Vocal	Dra. Patricia Guadarrama Acosta
Vocal	Dr. Ernesto Rivera García
Secretario	Dr. Alejandro Cordero Vargas

Asesor

Dr. Marcos Martínez García

Sustentante

Q.F.B. Eric Guadalupe Morales Espinoza

Este trabajo se desarrollo en el laboratorio 6 del edificio “C” del Instituto de Química de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. Marcos Martínez García.

Agradecimientos

Al Dr. Marcos Martínez García por su apoyo brindado constantemente y enorme paciencia dados para desarrollar este proyecto.

A la **DGAPA** proyecto número (IN202010).

Al **CONACYT** por la beca otorgada.

Al Honorable jurado por sus valiosos comentarios en la revisión de la tesis.

Al personal técnico del Instituto de Química por las facilidades otorgadas en la realización de éste trabajo: María de los Ángeles Peña, Elizabeth Huerta, Erendira García, Simón Hernández, María del Rocío Patiño, Javier Pére, Luis Velazco.

Este trabajo fue presentado en modalidad de cartel en el “XIX Internationals Materials Research Congress”.

Índice

1.- Introducción.....	1
2.- Antecedentes.....	2
2.1.- Porfirinas.....	2
2.1.1.- Síntesis de porfirinas.....	5
2.1.1.1.- Tetramerización de monopirroles.....	5
2.1.1.2.- Condensación de intermediarios dipirrólicos.....	6
2.1.1.2.1.- Dipirrometenos.....	6
2.1.1.2.2.- Dipirrometanos.....	7
2.1.2.- Aplicaciones de porfirinas.....	9
2.2.- Pireno.....	14
2.2.1.- Síntesis.....	14
2.2.2.- Aplicaciones.....	15
2.3.- Dendrímeros.....	18
2.3.1.- Síntesis de dendrímeros.....	19
2.3.1.1.- Método divergente.....	19
2.3.1.2.- Método convergente.....	21
2.3.1.3.- Síntesis Ortogonal.....	22
2.3.1.4.- Síntesis por Química de Coordinación.....	22
2.3.2.- Aplicaciones de dendrímeros.....	23
3.- Objetivos.....	27
4.- Especificaciones técnicas.....	28
5.- Desarrollo experimental.....	30
5.1.- Síntesis de dendrones de primera generación.....	30
5.1.1.- Síntesis del 1-piren-metanol (2).....	30
5.1.2.- Síntesis del 1-clorometil-pireno (3).....	31
5.1.3.- Síntesis del 1-((3-cloropropoxi)metil)pireno (5).....	32
5.1.4.- Síntesis del 1-(3,5-bis(piren-1-ilmetoxi)fenil)metanol (7).....	33
5.1.5.- Síntesis del (3,5-bis(3-(piren-1-ilmetoxi)propoxi)fenil)metanol (8).....	34
5.2.- Síntesis de dendrones de segunda generación.....	35
5.2.1.- Síntesis del 1,1'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi)bis(metilen)dipireno (9).....	35
5.2.2.- Síntesis del 1,1'-((((5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi))bis(propano-3,1-diil))bis(oxi)) bis(metilen)dipireno (10).....	36
5.2.3.- Síntesis del (3,5-bis(3,5-bis(piren-1-ilmetoxi)benziloxi)fenil)metanol (11).....	37
5.2.4.- Síntesis del (3,5-bis(3,5-bis(piren-1-ilmetoxi)benziloxi)fenil)metanol (12).....	38
5.2.5.- Síntesis del 1,1',1'',1'''-(5,5'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi) bis(metilen)bis(bencen-5,3,1-triil))tetrakis(oxi)tetrakis(metilen)tetrapireno (13).....	39
5.2.6.- Síntesis de 1,1',1'',1'''-(3,3',3'',3'''-(5,5'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi) bis(metilen) bis(bencen-5,3,1-triil))tetrakis(oxi)tetrakis(propano-3,1-diil))tetrakis(oxi) tetrakis (metilen)tetrapireno (14).....	40
5.3.- Síntesis de dendrímeros de primera generación.....	40
5.3.1.- Síntesis del dendrímero (16).....	41
5.3.2.- Síntesis del dendrímero (17).....	41
5.4.- Síntesis de dendrímeros de segunda generación.....	42

5.4.1.- Síntesis del dendrímero (18).....	43
5.4.2.- Síntesis del dendrímero (19).....	43
6.-Discusión de resultados.....	45
6.1.- Síntesis de dendrones de primera generación.....	47
6.1.1.- Síntesis de 1-piren-metanol (2).....	47
6.1.1.1.- Mecanismo de reacción de la reducción con hidruro de aluminio y litio	47
6.1.2.- Síntesis de 1-clorometil-pireno (3).....	48
6.1.2.1.-Mecanismo de la reacción un alcohol primario con SOCl ₂	49
6.1.3.- Síntesis de 1-((3-cloropropoxy)metil)pireno (5).....	50
6.1.3.1.- Mecanismo de reacción de Williamson para la formación de éteres.	51
6.1.4.- Síntesis de 1(3,5-bis(piren-1-ilmetoxi)fenil)metanol (7).....	52
6.1.5.- Síntesis de (3,5-bis(3-(piren-1-ilmetoxi)propoxi)fenil)metanol (8).....	53
6.1.6.- Síntesis 1,1'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi)bis(metilen)dipireno (9).	54
6.1.7.- Síntesis del 1,1'-((((5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi))bis(propano-3,1-diil))bis(oxi)) bis(metilen)dipireno (10).....	56
6.2.- Síntesis de dendrones de segunda generación.....	58
6.2.1.- Síntesis de (3,5-bis(3,5-bis(piren-1-ilmetoxi)benziloxi)fenil)metanol (11).	59
6.2.2.- Síntesis del (3,5-bis(3,5-bis(piren-1-ilmetoxi)benziloxi)fenil)metanol (12).	59
6.2.3.- Síntesis del 1,1',1'',1'''-(5,5'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi)bis(metilen) bis (bencen-5,3,1-triil)tetrakis(oxi)tetrakis(metilen)tetrapireno (13).....	61
6.2.4.- Síntesis de 1,1',1'',1'''-(3,3',3'',3'''-(5,5'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi) bis(metilen) bis(bencene-5,3,1-triyl)tetrakis(oxi)tetrakis(propan-3,1-diil)tetrakis(oxi) tetrakis (metilen)tetrapireno (14).....	62
6.3.- Síntesis de dendrímeros de primera generación.....	63
6.3.1.- Síntesis del dendrímero (16).....	64
6.3.2.- Síntesis del dendrímero (17).....	64
6.4.- Síntesis de dendrímeros de segunda generación.....	66
6.4.1.- Síntesis del dendrímero (18).....	68
6.4.2.- Síntesis del dendrímero (19).....	68
6.5.- Espectroscopia de UV-Vis de los dendrones.....	69
6.6.- Espectroscopia de UV-Vis de los dendrímeros.....	71
7.- Conclusiones.....	74
8.- Bibliografía.....	77
9.- Perspectivas.....	78
	81

Abreviaturas

[bmim]PF₆= 1-butil-3-metilimidazol hexafluorofosfato

AcOEt= acetato de etilo

Al₂O₃= alumina

AlLiH₄= hidruro de aluminio y litio

CH₂Cl₂= diclorometano

DMF= N,N-Dimetilformamida

EM= espectrometría de masas

FT-IR= espectroscopía de infrarrojo acoplado a transformadas de Fourier

mmol= milimol

p.f.= punto de fusión

PhI(OAc)₂= diacetato de yodobenceno

ppm= partes por millón

Py= pireno

RMN= resonancia magnética nuclear

SOCl₂= cloruro de tionilo

THF= tetrahidrofurano

UV-Vis= espectroscopía de ultravioleta-visible

Resumen

Los dendrímeros son macroestructuras altamente ordenadas las cuales poseen un alto peso molecular. Éste tipo de compuestos despertó el interés de la comunidad científica, debido a que se pueden manipular sus propiedades fisicoquímicas variando el centro el dendrímero, las ramificaciones o bien los grupos terminales. En los últimos años han sido reportados un gran número de dendrímeros con grupos cromóforos en su estructura, por ejemplo el pireno, los cuales han sido empleados en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, este tipo de compuestos son de gran importancia ya que se ha demostrado que son capaces de formar excimeros inter e intramolecularmente.

En el presente trabajo de investigación se realizó la síntesis por primera vez de dendrímeros de primera y segunda generación con unidades de pireno en la periferia y una molécula de porfirina como centro, empleando el método convergente, el cual consistió en la obtención de dos monómeros diferentes, para el primer monómero se partió del pireno carboxaldehído el cual fue reducido a el 1-piren metanol, del 1-piren metanol se obtuvieron cristales de la calidad necesaria para realizar estudios de difracción de rayos-X, en la estructura cristalina se observó la formación de dímeros. Para el segundo monómero se partió del 1-piren metanol, el cual se hizo reaccionar con el 1-bromo-3-cloro propano para la obtención del 1-((3-cloropropoxi)metil)pireno. Estos dos compuestos se sintetizaron por separado, posteriormente mediante una reacción de activación y un acoplamiento al alcohol 3,5-dihidroxibencílico, se obtuvieron los dendrones de primera generación. Estos dendrones fueron activados y acoplados a una molécula de tetrafenilporfirina, obteniéndose los dendrímeros de primera generación. Por otro lado, los dendrones activados de primera generación fueron nuevamente acoplados al alcohol 3,5-dihidroxibencílico, obteniendo de esta manera los dendrones de segunda generación, a los cuales se les realizó una reacción de activación y un posterior acoplamiento a una molécula de tetrafenilporfirina para la formación de los dendrímeros de segunda generación.

Todos los compuestos sintetizados fueron caracterizados por RMN ¹H, ¹³C, espectrometría de masas, FTIR, UV-vis.

1.- Introducción

La síntesis de macroestructuras altamente ordenadas es uno de los grandes retos en el área de la síntesis orgánica. El impacto que tuvo el descubrimiento de la síntesis de los dendrímeros marcó un fuerte cambio en la forma de sintetizar estas nuevas macroestructuras de un alto peso molecular, las cuales poseen estructuras globulares y bien definidas. Esto ha permitido la obtención de una gran variedad de macromoléculas, las cuales han demostrado que pueden modificar sus propiedades físicoquímicas conforme se modifican los brazos dendríticos, el centro o las ramificaciones, además de presentar una gran estabilidad y sobre todo la capacidad de modificar sus partes, lo cual permite su posible aplicación en diferentes áreas de la ciencia, entre las cuales podemos mencionar: medicina, catálisis, síntesis asimétrica, óptica no lineal y fotoquímica, entre otras.

Uno de los hidrocarburos aromáticos de gran importancia y altamente estudiados es el pireno, el cual es un cromóforo. Una de sus características que han despertado el interés de la comunidad científica es su facilidad para formar excímeros tanto intermoleculares como intramoleculares. Por otro lado, las porfirinas han sido objeto de numerosos estudios debido a que es un sistema π -conjugado, con una fuerte absorción en la región de lejano-visible/cercano-infrarrojo. Las porfirinas las podemos encontrar en la naturaleza, por ejemplo formando la clorofila *a*, la vitamina B12 y en el grupo hemo. La presencia de las porfirinas en los procesos más elementales de la vida es lo que ha llevado a un gran número de investigadores a nivel nacional como internacional a realizar la síntesis de porfirinas utilizando diferentes cromóforos en las posiciones meso y β , con el objetivo de reproducir los procesos de transferencia y conversión tanto de oxígeno como de energía que ocurren en la naturaleza. Se han obtenido compuestos los cuales han demostrado tener propiedades muy interesantes.

En el presente trabajo de investigación, se realizó la síntesis de dendrímeros de primera y segunda generación, utilizando el método convergente, realizando el acoplamiento entre el pireno y un derivado de la porfirina en una sola molécula.

2.- Antecedentes

2.1.- Porfirinas

Un grupo de moléculas que desde su descubrimiento despertaron el interés de la comunidad científica fueron las porfirinas ya que éstas se encuentran participando en las funciones vitales de la vida y juegan un papel muy importante en la continuidad de ésta sobre la tierra.¹ Esta es una familia de pigmentos, la cual está formada por un anillo macrocíclico de veinte átomos de carbono situados alrededor y en el centro cuatro átomos de nitrógeno, esto es, cuatro anillos de pirrol unidos en las posiciones α a través de cuatro grupos metino. Este arreglo confiere una gran estabilidad debido a que en su estructura presenta enlaces dobles y simples alternados, comúnmente denominados como sistemas aromáticos (Figura 1).²

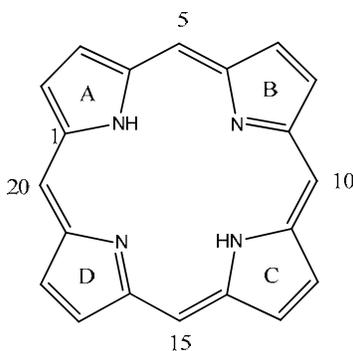


Figura 1. Estructura de la porfirina

El carácter aromático de las porfirinas puede ser visto también por espectroscopía de RMN. Debido al efecto anisotrópico del anillo de la porfirina, las señales en RMN de ^1H para los protones *meso* desprotegidos (protones en los carbonos de los puentes de metino) aparecen a campo bajo (de 8 a 10 ppm), mientras que las señales para los protones internos protegidos en los átomos de nitrógeno aparecen a un campo muy alto (-2 a -4 ppm).³

Las porfirinas las podemos encontrar en la naturaleza, por ejemplo formando la clorofila *a*, la vitamina B12 y en el grupo hemo.

La clorofila *a* se forma mediante la reducción de una de las unidades de pirrol en el anillo de la porfirina (Figura 2). Este derivado se encuentra abundantemente en las plantas verdes, además de que es muy importante para la vida, ya que desempeña un papel fundamental en la fotosíntesis. Las plantas absorben la energía solar a través de este

tetrapirrol unido a magnesio y a través de reacciones enzimáticas convierten el CO₂ y agua en carbohidratos.⁴

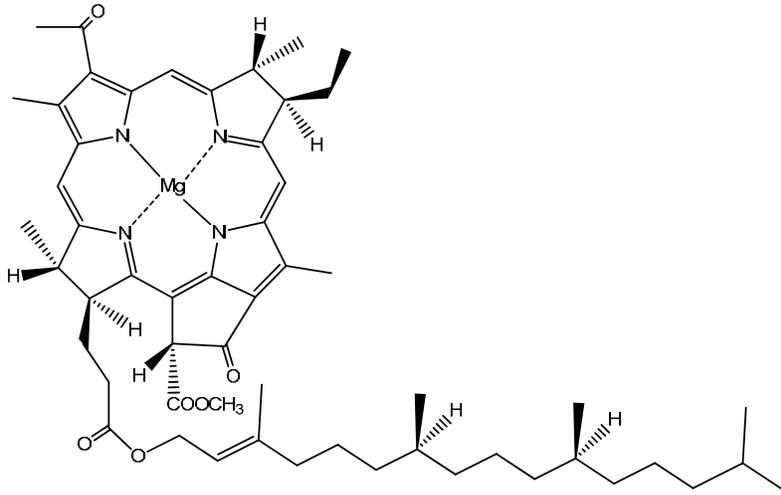


Figura 2. Estructura de la clorofila *a*

La vitamina B12⁵ (Figura 3), es necesaria para la maduración de los eritrocitos, la disminución en la producción de este tetrapirrol genera trastornos en la salud, por ejemplo, la anemia perniciosa con neuropatía periférica.

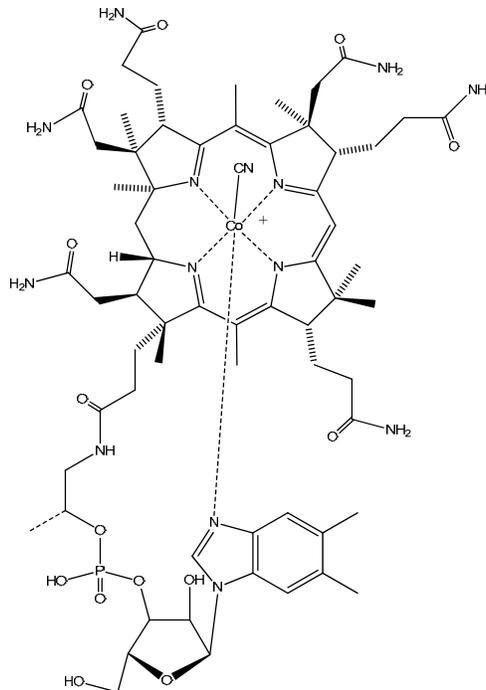


Figura 3. Estructura de la vitamina B12

El grupo hemo (Figura 4), es un transportador eficiente de oxígeno a través de la hemoglobina y enzimas hepáticas. También puede encontrarse en los citocromos, los cuales sirven como transportadores de un electrón en la cadena de transporte de electrones de la célula, así como en las enzimas peroxidasas y catalasa.⁶

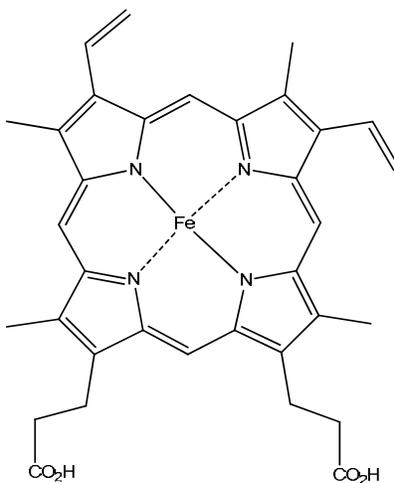


Figura 4. Grupo hemo

Debido a que las porfirinas poseen un sistema de dobles enlaces conjugados, éstas presentan una banda intensa de absorción en los espectros de ultravioleta cerca de 400 nm (Figura 5), comúnmente conocida como la banda de Soret, cuando son irradiadas con luz de esta longitud de onda, las porfirinas presentan una intensa fluorescencia de color rojo, lo cual permite su identificación.

Además presenta cuatro bandas de absorción más débiles, conocidas como bandas Q, las cuales tienen longitudes entre 500 y 700 nm.⁷

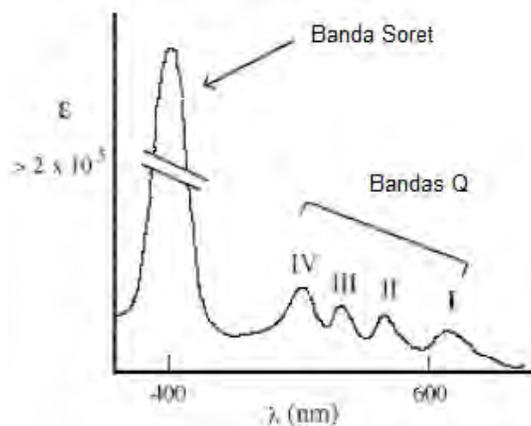


Figura 5. Espectro de Ultravioleta-visible (UV-Vis) típico de una porfirina

Las porfirinas son bloques naturales de construcción para la recolección de luz; las amplias capacidades de absorción (por ejemplo, sus estados excitados $\pi\text{-}\pi^*$) presentan una particular promesa para incrementar su eficiencia para el aprovechamiento de la luz solar. La variación de los sustituyentes en la periferia (posiciones meso o β), además de la introducción de metales en el centro de su estructura, originan cambios en las bandas de absorción en la región visible. Típicamente poseen una alta energía de excitación electrónica (> 20 eV), una fuerte transferencia de electrones, la cual posteriormente participa en la conversión química de la luz en energía eléctrica.⁷

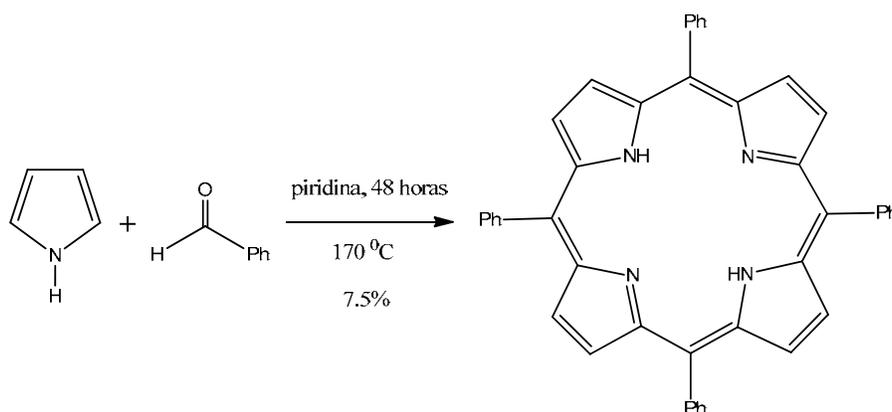
2.1.1.- Síntesis de porfirinas

Los métodos de síntesis de porfirinas son muy variados, la elección de uno de ellos en específico depende del tipo de sustituyentes que se quiere introducir en la molécula. Los pirroles son los compuestos clave para la síntesis de las porfirinas.

2.1.1.1.- Tetramerización de monopirroles

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

Uno de estos métodos involucra la reacción entre un pirrol y un aldehído para obtener los puentes metino. Este método ha sido muy utilizado en la síntesis de diferentes meso-tetraarilporfirinas, incluyendo la meso-tetrafenilporfirina (Esquema 1).⁸



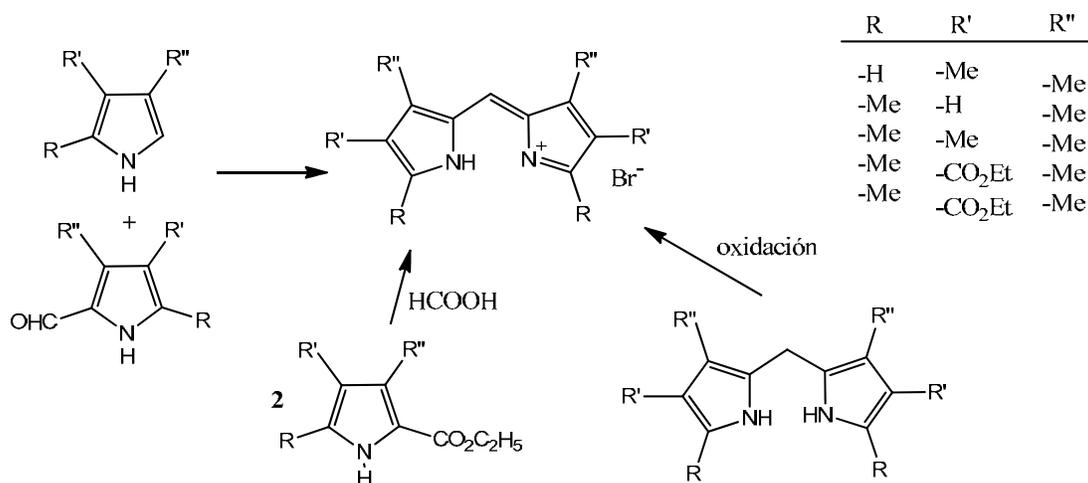
Esquema 1. Síntesis de meso-tetraarilporfirinas

2.1.1.2.- Condensación de intermediarios dipirrólicos

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

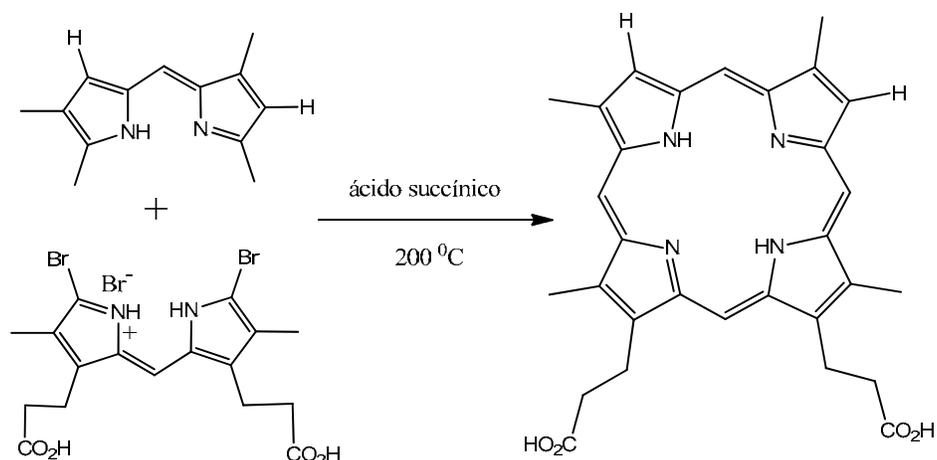
2.1.1.2.1.- Dipirrometenos

Este método fue realizado por Hans Fischer, estos dipirrometanos pueden estar sustituidos en la posición α (Esquema 2), usualmente estos sustituyentes son utilizados para una condensación entre ellos, la reacción se lleva a cabo bajo condiciones drásticas, siendo este un problema cuando se utilizan dipirrometenos como precursores de porfirinas.



Esquema 2. Formación de dipirrometenos

La autocondensación de los dipirrometenos se realiza en una mezcla de reacción orgánica ácida (por ejemplo ácido succínico) y a temperaturas mayores a 200°C, sin embargo siempre se obtienen buenos resultados (Esquema 3).⁹

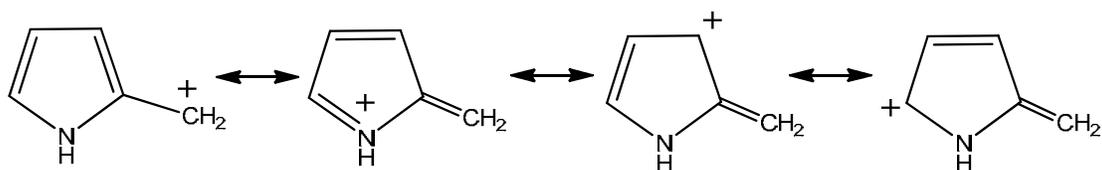


Esquema 3. Formación de porfirinas a partir de dipirrometnos

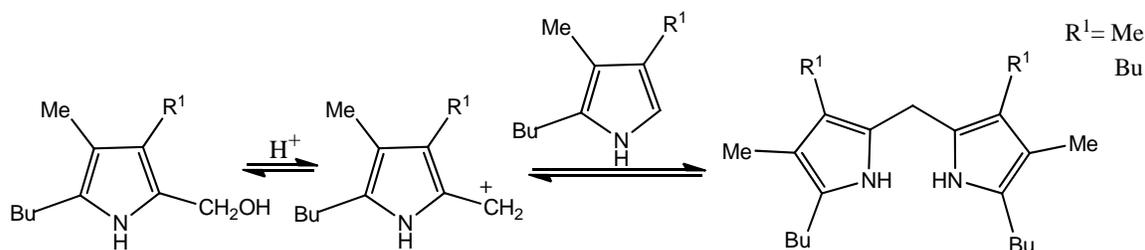
Otra desventaja de utilizar dipirrometenos como precursores de porfirinas es que son inestables particularmente en presencia de ácidos, debido a ésto en el año de 1960 McDonald reportó una síntesis de porfirinas a partir de intermediarios dipirrólicos,¹⁰ los cuales se conocen como dipirrometanos, empleando condiciones de reacción mucho más suaves.

2.1.1.2.2.- Dipirrometanos

Esta ruta sintética ofrece la ventaja de sintetizar porfirinas estructuralmente complejas, la reacción ocurre inicialmente con la condensación de dos pirroles vía carbocationes (Esquema 4). Si se coloca pirrol en metanol a ebullición en presencia de ácido es posible obtener los dipirrometanos en altos rendimientos, pero además es posible utilizar pirroles sustituidos en las posiciones 3 y 4 (Esquema 5).¹⁰

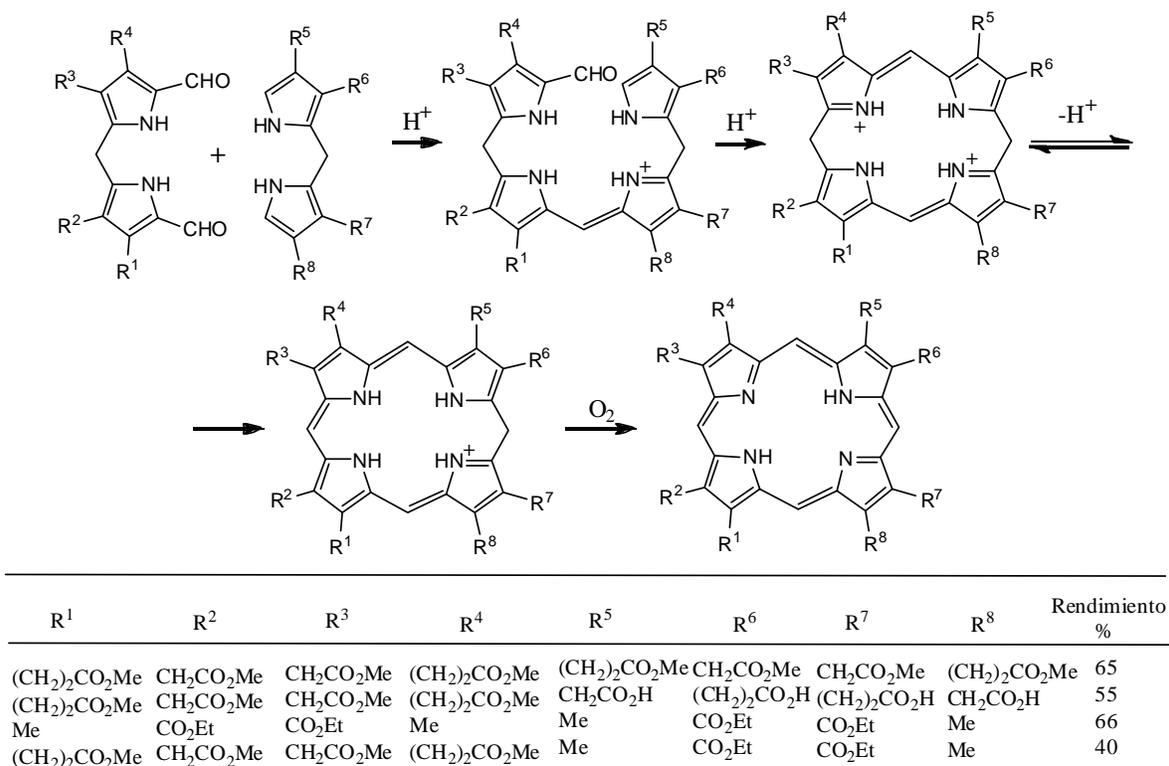


Esquema 4. Deslocalización de la carga en un pirrol



Esquema 5. Síntesis de dipirrometanos

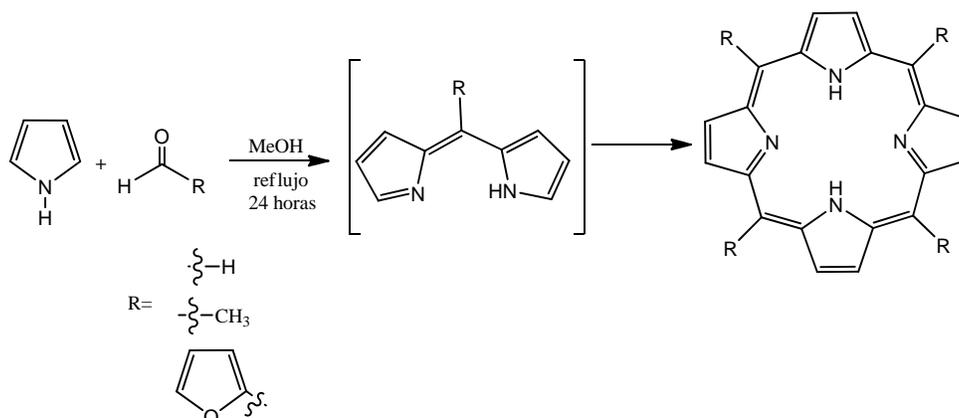
Otra de las metodologías reportadas para la síntesis de porfirinas fue la reportada por McDonald y colaboradores,¹¹ en 1960 y a partir de este momento los dipirrometanos han sido ampliamente utilizados para la síntesis de porfirinas. Esta reacción se lleva a cabo en condiciones ácidas, seguida de una posterior oxidación, obteniendo las porfirinas correspondientes con buenos rendimientos (Esquema 6).



Esquema 6. Síntesis de porfirinas reportada por McDonald¹¹

Otra metodología que permite la síntesis de una gran variedad de porfirinas fue la reportada por Rothmund,¹² en la cual se utiliza pirrol, que se hace reaccionar con diversos aldehídos entre los que se encuentran formaldehído, acetaldehído y furaldehído, obteniendo

así el intermediario dipirrometeno, para finalmente ciclar y obtener de esta manera las porfirinas (Esquema 7).



Esquema 7. Metodología de síntesis de porfirinas desarrollada por Rothemund

Alder y colaboradores¹³ presentaron una modificación a la metodología anterior para la obtención de porfirinas. Ellos observaron que la adición de ácido propiónico en el medio de reacción, permitía la obtención de una amplia variedad de porfirinas, en especial aquellas derivadas de aldehídos aromáticos como el *p*-clorobenzaldehído, de una manera rápida y limpia, convirtiendo a esta metodología en la técnica más general para la obtención de porfirinas.

2.1.2.- Aplicaciones de porfirinas

Debido a que las porfirinas son un sistema π -conjugado, el cual presenta una fuerte absorción en la región lejano-visible/cercano-infrarrojo, han sido objeto de numerosos estudios, esto debido a sus potenciales aplicaciones.¹⁴

La comprensión de las propiedades físico-químicas de las porfirinas sintéticas ha aumentado considerablemente en los últimos años, lo cual a llevado, a que se intente aumentar el número de sus posibles aplicaciones.

Se han sintetizado un gran número de porfirinas con estructuras complejas, las cuales han demostrado poseer aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia, como por ejemplo la medicina, debido a su baja toxicidad han teniendo un gran impacto en terapia fotodinámica (photodynamic therapy PDT),¹⁵ por lo que es empleada como una modalidad en el tratamiento de tejidos enfermos y consiste en tener un agente fotoactivo en el interior

de la célula cancerosa que absorbe un fotón de una longitud de onda específica, posteriormente se generan especies altamente reactivas de oxígeno dentro de la membrana celular y citoplasma, ocasionando daños en el ADN, induciendo la muerte celular.

Uno de los primeros investigadores que trabajó con las porfirinas y su aplicación terapéutica fue Policard en 1925, quien al administrar hematoporfirina (Figura 6) en animales observó que este compuesto se acumulaba principalmente en tejido canceroso, posteriormente se utilizó la fluorescencia de color rojo de la porfirina como método de detección de células cancerígenas.¹⁶

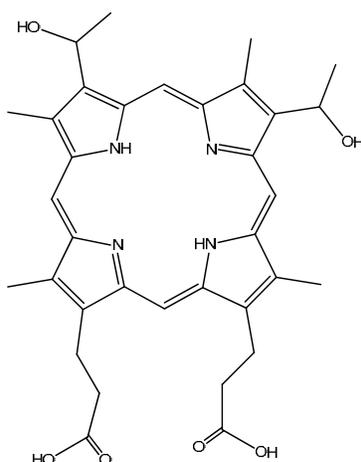


Figura 6. Estructura de la hematoporfirina.

Recientemente, la FDA (Food and Drug Administration) de los Estados Unidos aprobó un derivado de la porfirina llamado Photofrin[®] (Figura 7), el cual es una mezcla de dímeros y oligómeros derivados de la porfirina, para ser empleados en el tratamiento de cáncer esofágico, de cervix, de estomago, de vejiga y de pulmon.¹⁷

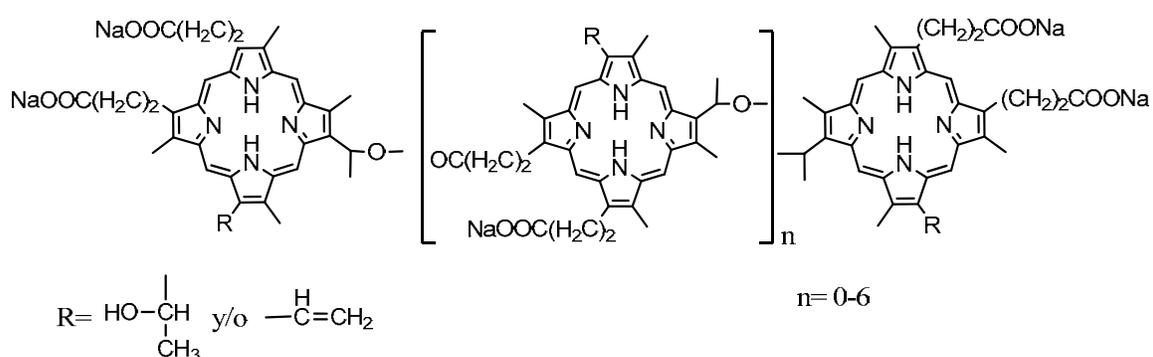


Figura 7. Estructura de Photofrin[®]

Debido a que los derivados de las porfirinas presentan una gran estabilidad térmica y una gran eficiencia en la transferencia de electrones, han encontrado aplicación en procesos fotoelectroquímicos.¹⁸

Por ejemplo, Campbell y su grupo de trabajo sintetizaron un derivado de la porfirina (Figura 8), dicha molécula presentó un 7.1% de eficiencia de conversión de la energía solar en energía eléctrica, algo inesperado para un compuesto de este tipo, lo que despertó el interés académico e industrial por las porfirinas como pigmentos colectores de luz.¹⁹

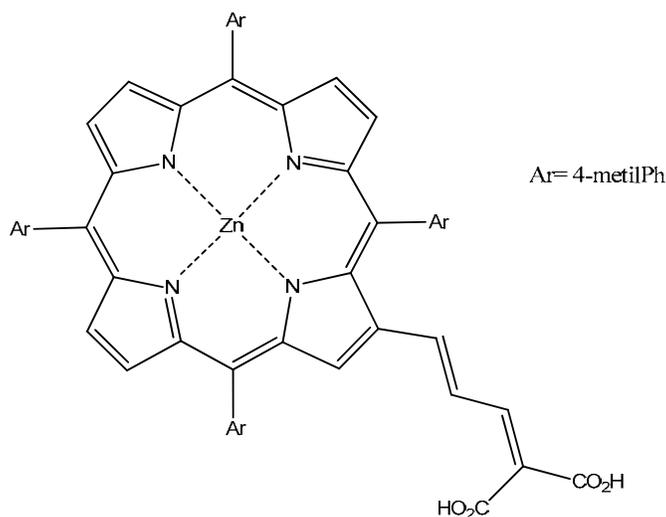


Figura 8. Porphirina sintetizada por Campbell

Por otra parte, la necesidad de dispositivos optoelectrónicos más eficientes y baratos para su aplicación en las telecomunicaciones, y en el almacenamiento de información se ha incrementado en los últimos años, lo que ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales con propiedades en óptica no lineal.²⁰ Un ejemplo de este tipo de dispositivos optoelectrónicos es el que desarrolló Monnereau y colaboradores,²¹ quienes incorporaron una porfirina en una matriz polimérica (Figura 9), obteniendo un compuesto que presenta propiedades en óptica no lineal.

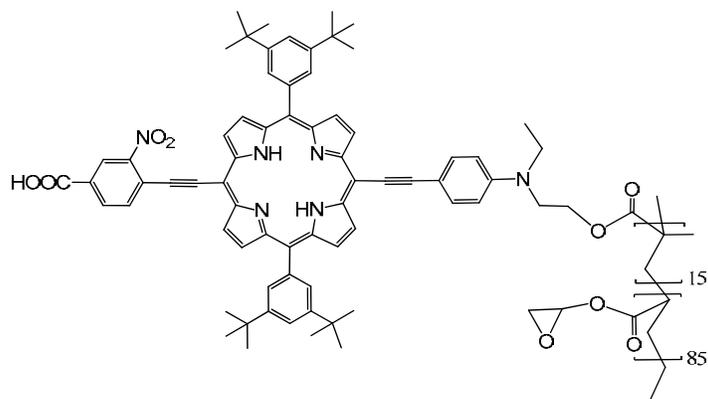


Figura 9. Polímero con porfirina en su estructura sintetizado por Monnereau

Otra de las áreas importantes en la que se emplean las porfirinas es en catálisis. Por ejemplo, Zhen y colaboradores,²² realizaron la oxidación de alcanos en condiciones suaves de reacción, para lo cual emplearon $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ como agente oxidante y un derivado de la porfirina (Figura 10). El proceso catalítico se llevó a cabo en una mezcla de (1-Butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato) $[\text{bmim}]\text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3:2, v/v) a temperatura ambiente, este proceso ofrece la ventaja de recuperar el catalizador.

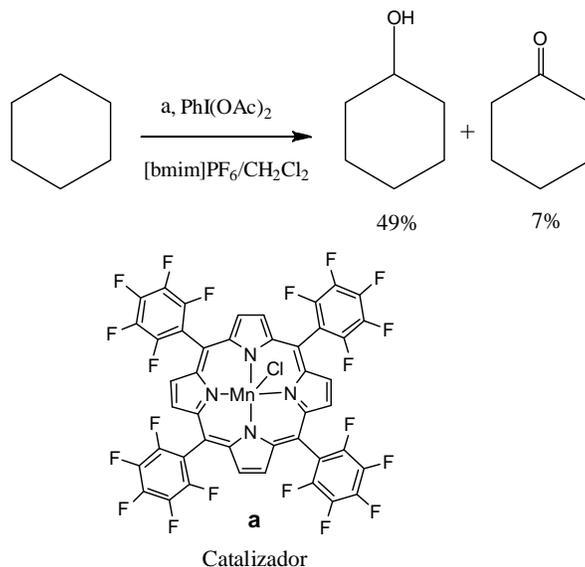


Figura 10. Porphirina empleada como catalizador por Zhen y colaboradores

Por otra parte, las porfirinas son y han sido parte importante en la obtención de nano-estructuras, debido a que se pueden introducir una gran variedad de sustituyentes en la posición meso, pero esto se puede también realizar en los átomos de carbono β de los anillos pirrólicos. En los últimos años las porfirinas se han empleado como bloques de

construcción en la síntesis de dendrímeros, las porfirinas se pueden encontrar ubicadas en los brazos dendríticos, en la periferia o bien como centro de los dendrímeros. Ejemplos de este tipo de estructuras fue reportado por Jiang y Aida,²³ los cuales desarrollaron una serie de dendrímeros basados en la conexión de diversas porfirinas (Figura 11).

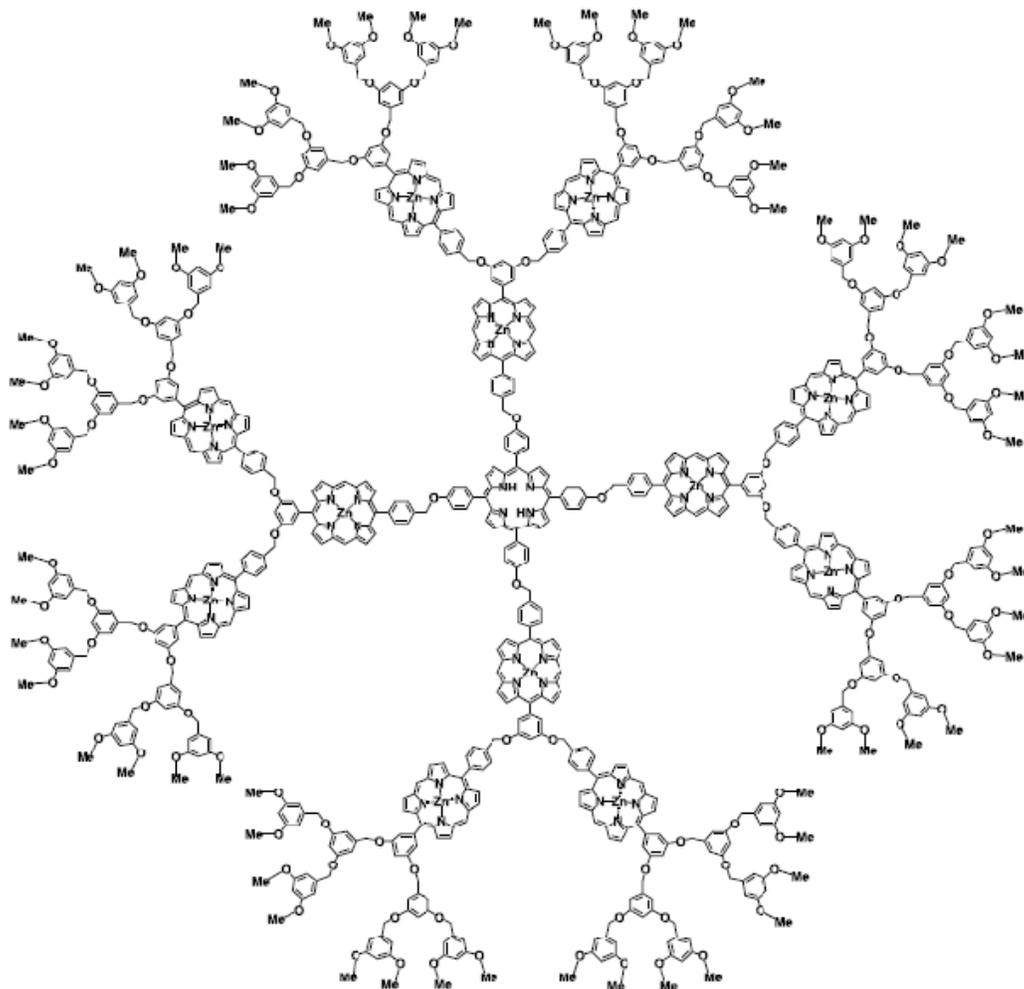


Figura 11. Dendrímtero con moléculas de porfirina en el núcleo y en los brazos dendríticos

Por otro lado Maturano y colaboradores,²⁴ obtuvieron complejos supramoleculares entre porfirinas-dendríméricas, en donde la porfirina se empleó como núcleo y una molécula de fulereno C₆₀ fue el huésped (Figura 12).

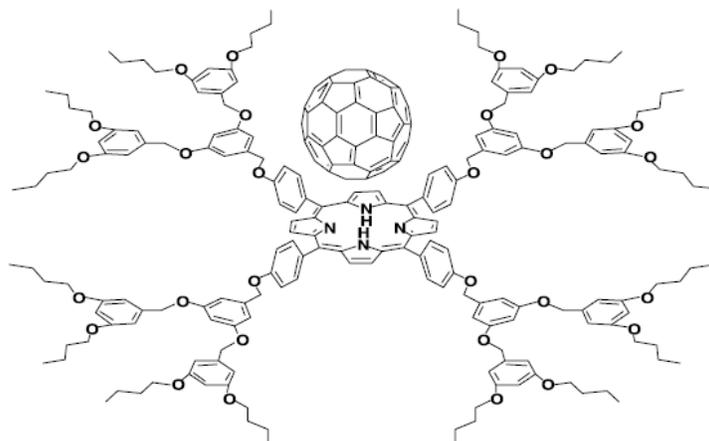


Figura 12. Complejo supramolecular

Por otro lado, una de las moléculas que ha sido empleada en el diseño de sensores fluorescentes debido a la facilidad de formación de excímeros (dímeros en estado excitado), es la molécula de pireno, cuya estructura vibracional de bandas de emisión es sensible al medio.

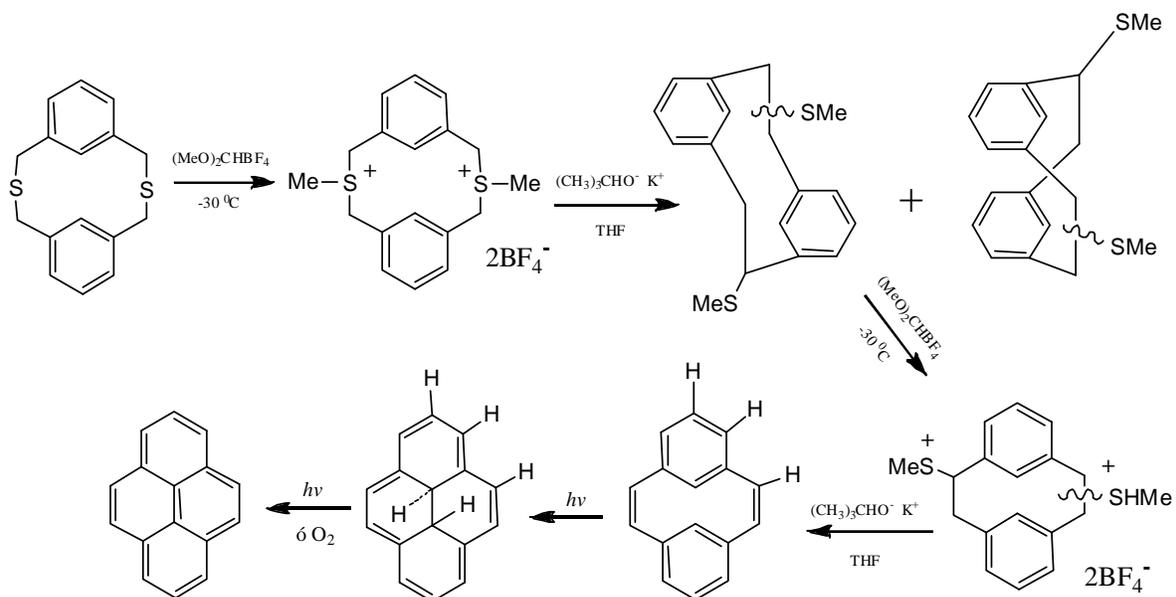
2.2.- Pireno

El pireno es un hidrocarburo aromático, está compuesto por cuatro anillos bencénicos fusionados. Una importante característica del pireno es el poseer una fuerte absorción en el espectro Uv-vis entre 310 y 340 nm, además de una emisión entre 376 a 480 nm.²⁵

El pireno posee un largo tiempo de vida de fluorescencia (cerca de 450 ns en ciclohexano),²⁶ lo cual ha permitido emplearlo como estándar y poder monitorear los procesos de apagamiento.

2.2.1.- Síntesis

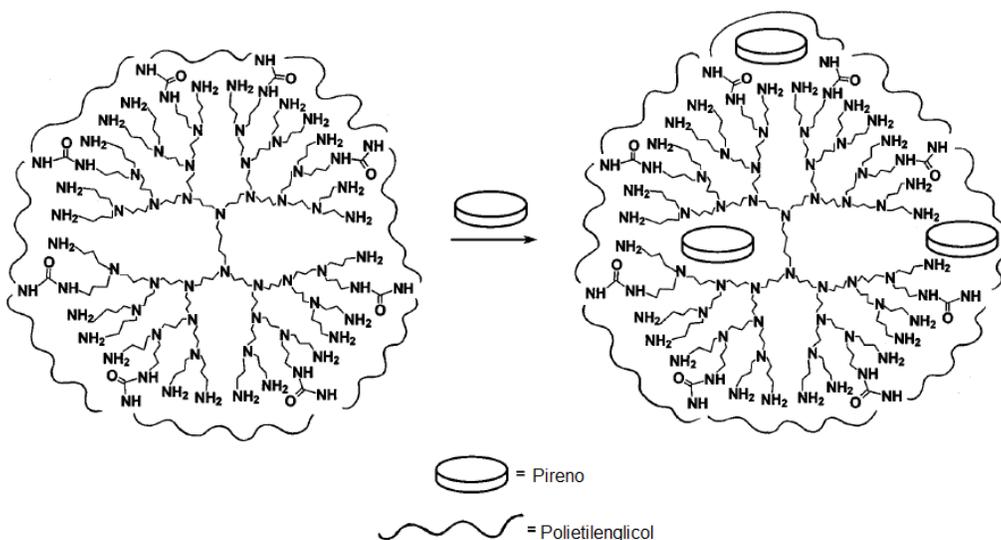
Una forma de sintetizar pireno es la que reportaron Boekelheide y Mitchell,²⁷ la cual se realiza bajo condiciones suaves y controladas de reacción, obteniendo buenos rendimientos (Esquema 8).



Esquema 8. Síntesis de pireno

2.2.2.- Aplicaciones

Gracias a sus propiedades fluorescentes, el pireno ha sido utilizado ampliamente. Un ejemplo de esto es el trabajo que reportaron Sideratou y colaboradores²⁸ (Esquema 9), en el cual analizaron un dendrímero tipo poliamidoamina (PAMAM) como posible acarreador de fármacos. Basados en el concepto de caja dendrítica, lograron introducir en el dendrímero 3 moléculas de pireno, y después monitorearon el proceso de liberación.



Esquema 9. Representación esquemática de introducción de pireno en el dendrímero

Además, se han sintetizado dendrímeros utilizando al pireno como centro, esto debido a sus propiedades fluorescentes y la capacidad de formar excímeros, lo cual ha despertado un gran interés de la comunidad científica. Un claro ejemplo lo vemos en uno de los trabajos reportados por Ogawa y colaboradores,²⁹ los cuales observaron la formación de excímeros en los dendrímeros de segunda generación (Figura 13).

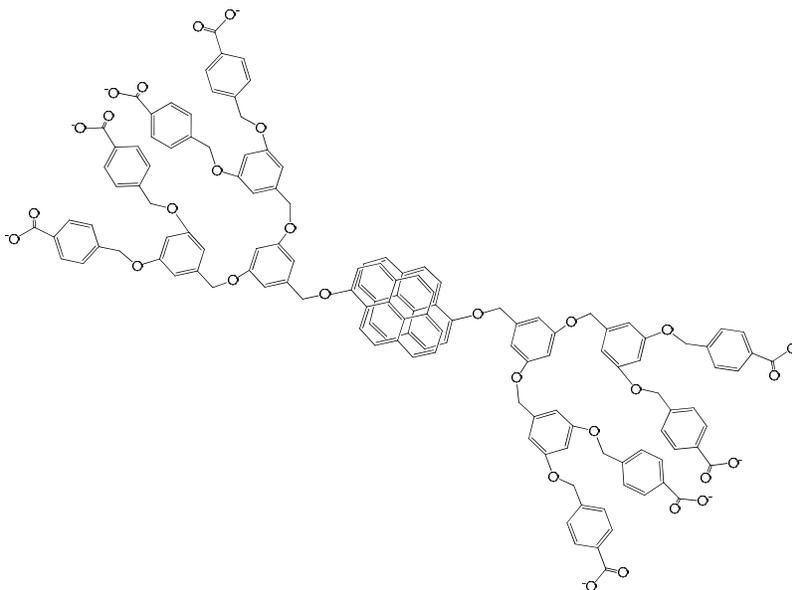


Figura 13. Excímeros de pireno en solución acuosa

Además, se han sintetizado dendrímeros a los cuales en la periferia se han colocado moléculas de pireno. Dichos dendrímeros han sido empleados para la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz OLEDs (por sus siglas en inglés). Este es el caso del trabajo realizado por Brauge y colaboradores,³⁰ los cuales sintetizaron un dendrímero de cuarta generación, que fue empleado para la fabricación de OLEDs (Figura 14).

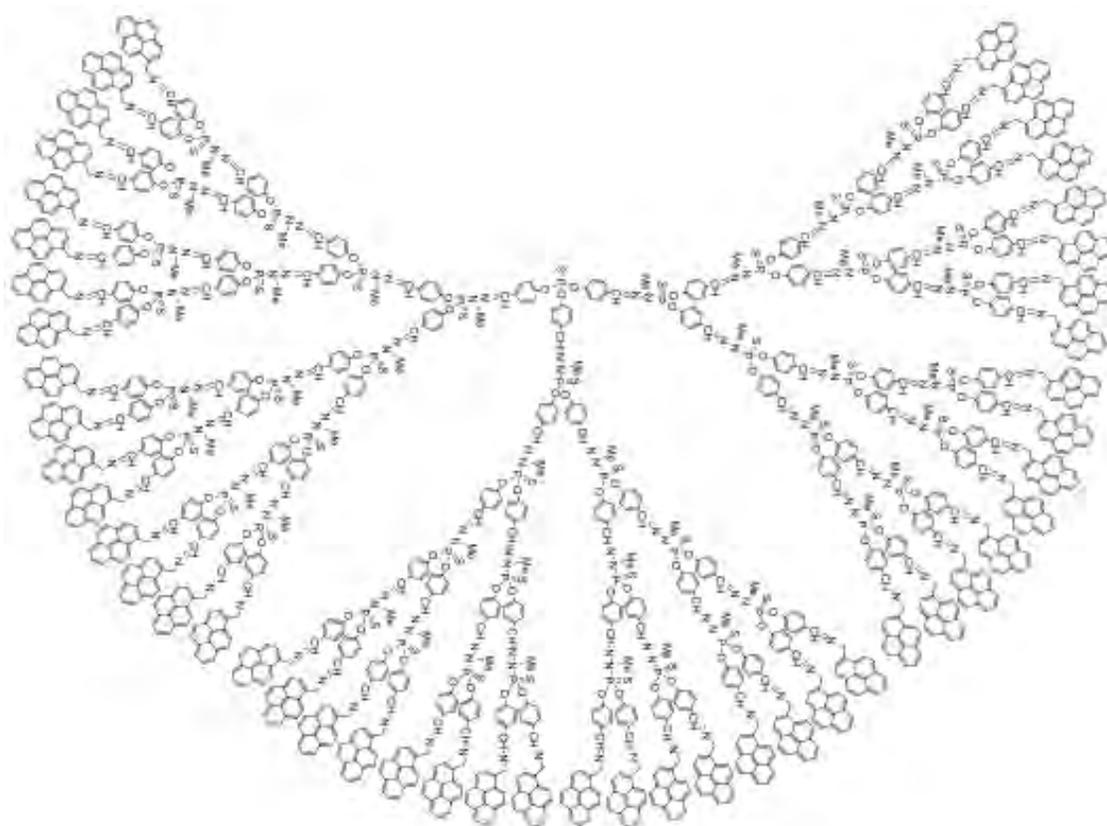
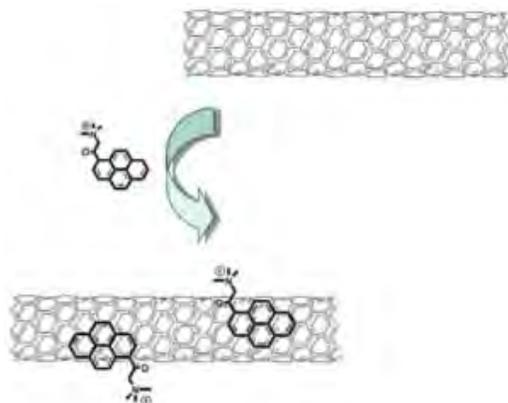


Figura 14. Dendrímtero de cuarta generación

También se han logrado incorporar moléculas de pireno en la pared de nanotubos de carbono, lo cual aumentó el interés en el uso del pireno, ya que esta nueva estructura demostró poseer aplicaciones fotovoltaicas. Una de las estructuras sintetizadas con este tipo de moléculas es la que Ehli y colaboradores lograron obtener y analizar sus propiedades fotofísicas y electroquímicas³¹ (Esquema 10).



Esquema 10. Nanotubos de carbono con pireno

Con el objetivo de obtener estructuras de alto peso molecular con un control exacto de tamaño y forma, así como poder controlar sus propiedades fisicoquímicas, en los últimos años se desarrollaron metodologías de síntesis capaces de obtener moléculas de alto peso molecular con una estructura perfectamente bien definida. A estas nuevas moléculas se les denominó dendrímeros.

2.3.- Dendrímeros

Si bien los polímeros son ampliamente utilizados en la actualidad, en los últimos años con los avances científicos y tecnológicos, la industria está requiriendo de materiales con estructuras bien definidas para tener control de sus propiedades físico-químicas. En la última década se ha realizado un intenso esfuerzo por obtener macromoléculas o nanomoléculas que tengan tanto forma y tamaño definido. Estas investigaciones han permitido la síntesis de una nueva clase de macromoléculas altamente ramificadas, que presentan una extraordinaria simetría y sin lugar a dudas una de las mejores cualidades de esta nueva clase de macromoléculas es la versatilidad para diseñar y modificar todos y cada uno de los grupos presentes en su estructura, además de que sean fáciles de caracterizar por las técnicas espectroscópicas más empleadas en química orgánica. A esta nueva clase de moléculas se les denominó dendrímeros.

El término dendrímero fue utilizado por primera vez por *Donald Tomalia* y colaboradores en 1980. El término se originó del griego *dendrón* que significa árbol,³² debido a la gran similitud que presentan estas estructuras (Figura 15).

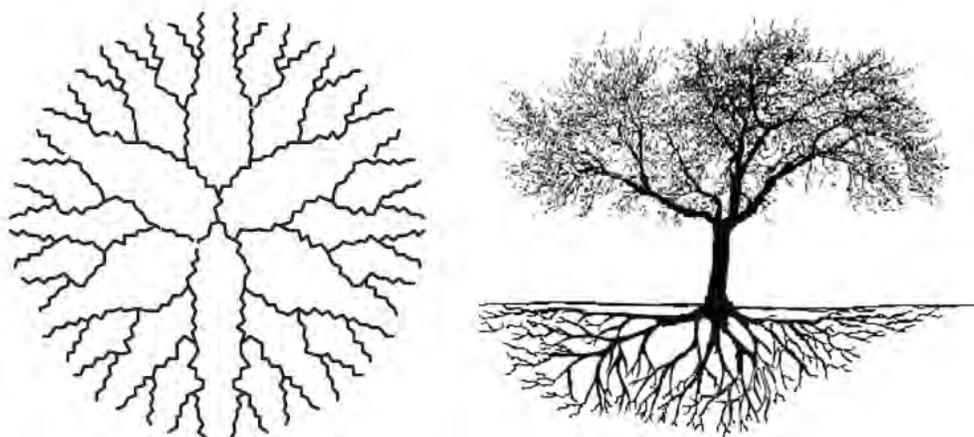


Figura 15. Similitud entre un dendrímero y un árbol

Los dendrímeros han tenido un gran impacto, debido a sus potenciales aplicaciones en química de los materiales, biotecnología y química nuclear.³³ Los dendrímeros constan de una estructura tipo núcleo-capa, la cual posee tres componentes principales: 1) centro o núcleo, 2) capas de unidades ramificadas que se repiten y provienen del núcleo, a las cuales se les conoce como ramificaciones, 3) grupos terminales en la capa exterior (Figura 16).³⁴

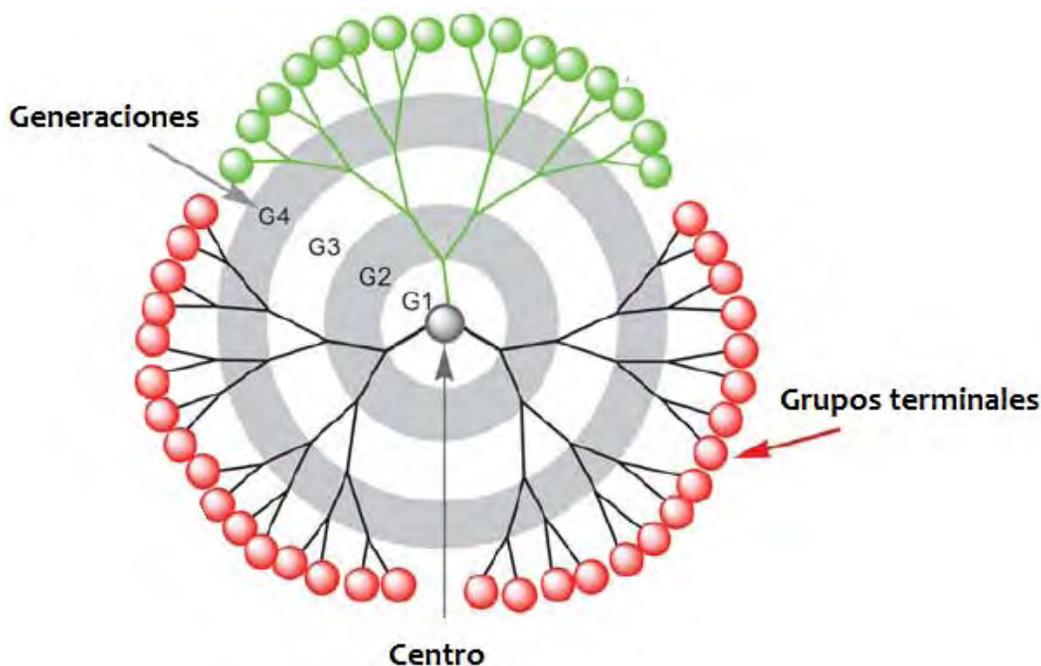


Figura 16. Estructura de un dendrímero

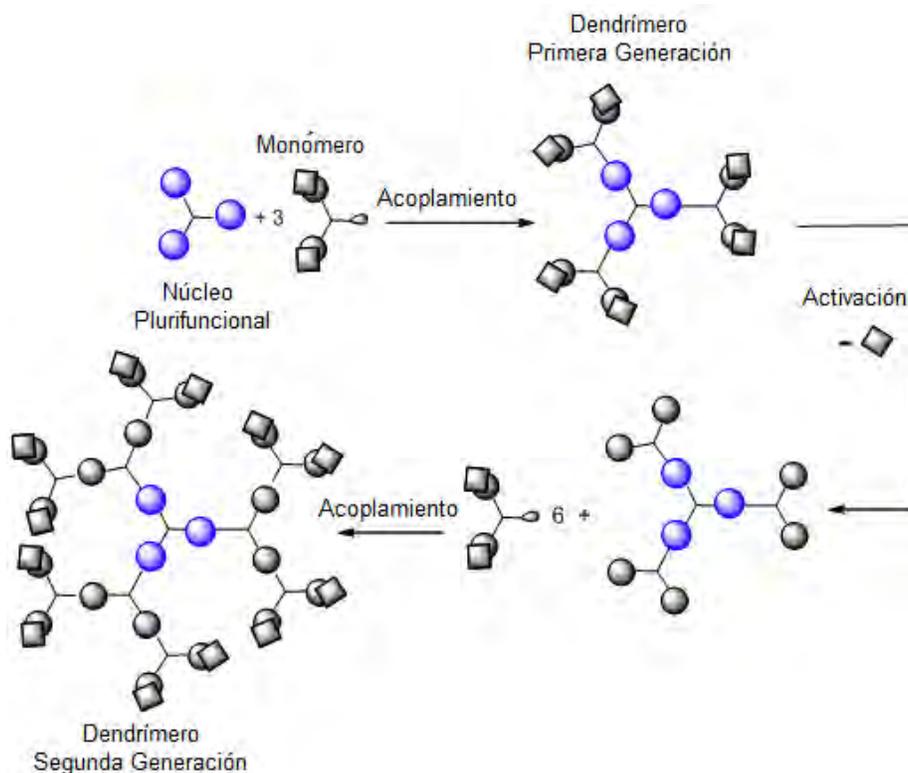
2.3.1.- Síntesis de dendrímeros

En la bibliografía se han reportado dos metodologías generales para la síntesis de dendrímeros: el método divergente y el método convergente, ambos han sido empleados y ampliamente estudiados.

2.3.1.1.- Método divergente

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

La periferia del dendrúmero se activa para poder acoplarla nuevamente con otra unidad monomérica. Este proceso de activación y acoplamiento se repite hasta formar diferentes generaciones del dendrúmero (Esquema 11).³⁵



Esquema 11. Síntesis de dendrúmeros por el método divergente

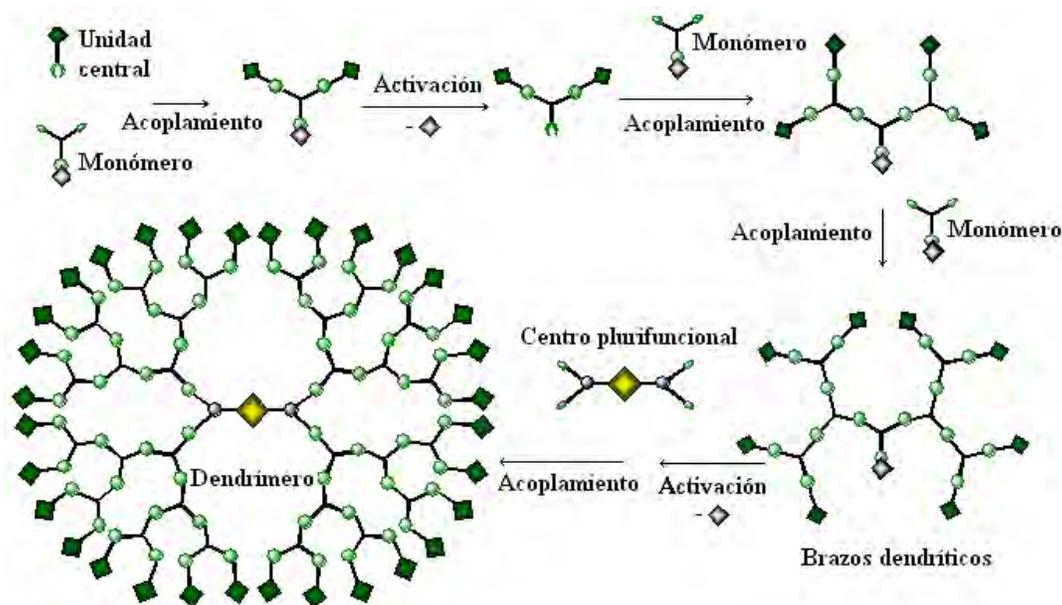
La adecuada elección de los pasos de activación y acoplamiento, reactivos y condiciones de reacción, hacen de este método una excelente herramienta para la síntesis de una gran variedad de dendrúmeros.

La principal desventaja del método divergente, es que el número de reacciones de acoplamiento se incrementa exponencialmente con cada generación, por lo que la probabilidad de que se lleve a cabo una funcionalización incompleta de los sitios activos también aumenta, provocando que se utilicen grandes cantidades de monómero, para asegurar la completa funcionalización de todos los centros reactivos. Otra desventaja que presenta este método es que el monómero activo puede reaccionar consigo mismo, iniciando un nuevo crecimiento. Por eso, se deben tomar medidas rigurosas para asegurar la eliminación completa del monómero activado y así evitar impurezas dendríticas.³⁶

2.3.1.2.- Método convergente

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

Cuando se tienen los dendrones activados de primera, segunda, tercera o generaciones mayores, se procede al acoplamiento de éstos con la molécula núcleo, generando de esta manera los dendrímeros de primera, segunda o de generaciones superiores (Esquema 12).³⁷



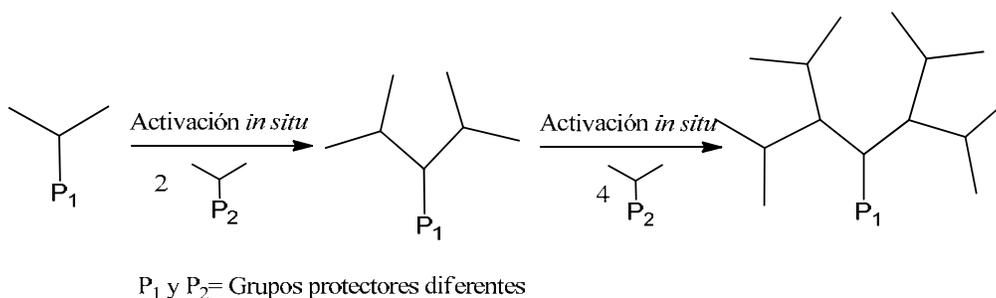
Esquema 12. Síntesis de dendrímeros por el método convergente

Entre las ventajas que tiene este método, está la facilidad de purificación de los compuestos obtenidos, la introducción de una infinidad de diferentes grupos terminales en la periferia de la macromolécula y sobre todo, que no permite “fallas” en la estructura del dendrímero.

Además de estas dos metodologías de síntesis de dendrímeros, han sido reportados otros métodos, entre los que podemos encontrar:

2.3.1.3.- Síntesis Ortogonal

En este método de síntesis se emplean dos ramificaciones con diferentes condiciones de acoplamiento. En un principio los grupos funcionales para el acoplamiento son inertes, pero pueden ser activadas *in situ* para la reacción de acoplamiento deseada³⁸ (Esquema 13). En este caso se lleva a cabo la desprotección de P₂, que temporalmente es transformado en un grupo funcional adecuado para realizar el acoplamiento con la otra ramificación, la cual sigue conservando el grupo protector P₁, y así sucesivamente se puede incrementar las ramificaciones de este dendrímero. Este método no ha sido empleado ampliamente debido a que los bloques usados para su construcción tienen requerimientos estructurales rigurosos.



Esquema 13. Síntesis de dendrímeros con método ortogonal

2.3.1.4.- Síntesis por Química de Coordinación

En este caso, los bloques de construcción poseen la naturaleza de ser ligandos, los cuales pueden ser coordinados con un metal como unidad central. Este tipo de compuestos toman el nombre de metalodendrímeros. Un ejemplo de este tipo de dendrímeros es el sintetizado por Plevoets y colaboradores,³⁹ los cuales obtuvieron un complejo fotoactivo con rutenio, por acoplamiento espontáneo con varias unidades dendríticas de bipyridinas (Figura 17).

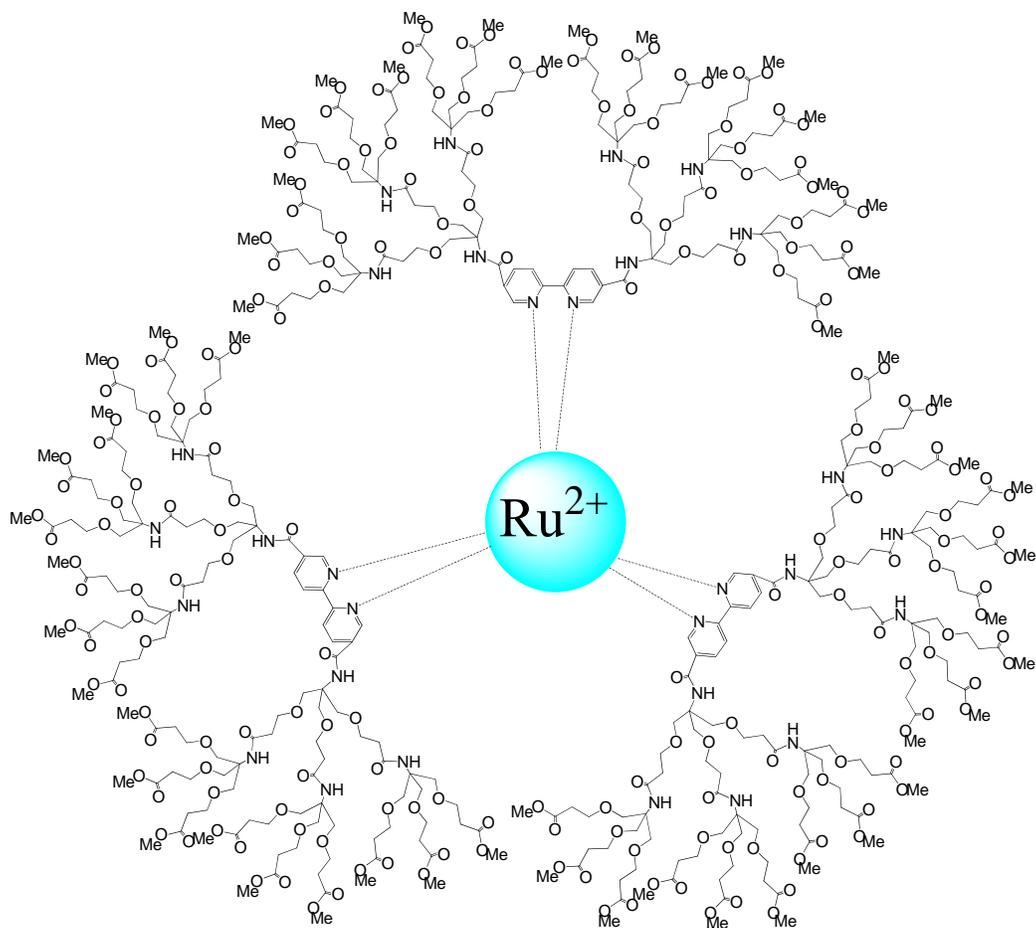


Figura 17. Dendrimeros formados por coordinación con metales

2.3.2.- Aplicaciones de dendrimeros

A pesar de la gran cantidad de reportes de la síntesis de dendrimeros en los últimos años, el diseñar dendrimeros funcionalizables continua siendo una de las áreas de mayor interés para su estudio.

El interés en determinar las aplicaciones específicas o particulares a los dendrimeros ha ido creciendo, ya que en un principio, las publicaciones solo se enfocaban en la síntesis y caracterización de estas macromoléculas. Sin embargo, en los últimos años esta idea se ha ido modificando poco a poco.

El desarrollo de nanoestructuras con un tamaño de partícula y forma bien definida ha resultado de un inminente interés en el área de las aplicaciones biomédicas, por ejemplo, en la liberación de activos farmacéuticos. La construcción de acarreadores de fármacos, generalmente por su tamaño y forma definida, incrementa la habilidad para atravesar la

membrana celular. Un ejemplo de este tipo de dendrímeros es el utilizado para encapsular dos moléculas de metotrexato; entre las ventajas que se observan con este tipo de estructuras, es que se mejora su biodisponibilidad y su baja toxicidad⁴⁰ (Figura 18).

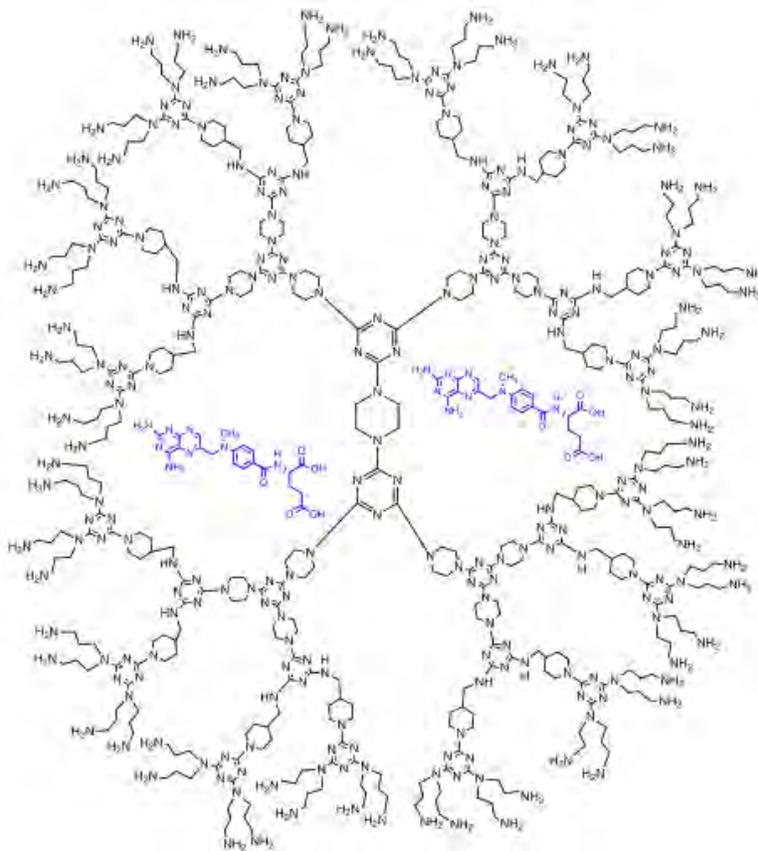


Figura 18. Dendrímero trasportador de fármacos

Otra de las aplicaciones que tienen los dendrímeros es como catalizadores. Un ejemplo de éstos son los dendrímeros quirales de primera y segunda generación (Figura 19). Sato y colaboradores⁴¹ reportaron un buen rendimiento en la adición enantioselectiva de compuestos dialquilzinc a aldehídos.

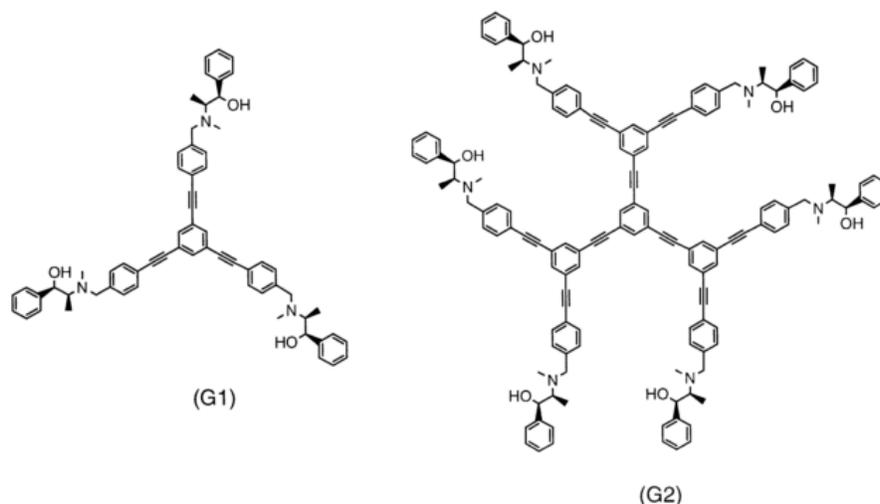
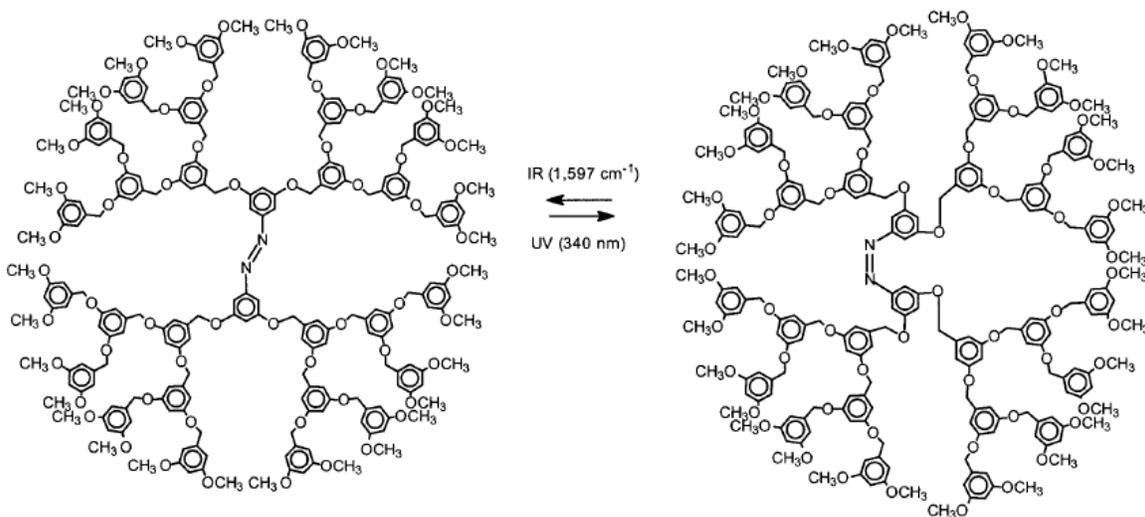


Figura 19. Dendrímeros quirales de primera y segunda generación

Centros con respuesta fotoquímica

Las moléculas que responden a estímulos externos como la radiación ultravioleta son de gran interés, ejemplo de este tipo de estructuras son los dendrímeros que poseen centros que pueden dar una respuesta fotoquímica dentro de la estructura dendrítica. Dendrímeros como los sintetizados por Aida y colaboradores,⁴² utilizando un azobenceno como molécula central, experimentan una isomerización fotoquímica *cis-trans* cuando son irradiados con luz ultravioleta con una longitud de onda de 340 nm, a 1597 cm^{-1} en el infrarrojo (Esquema 14).



Esquema 14. Isomerización *cis-trans* de dendrímeros por irradiación

Síntesis de OLEDs

Los dendrímeros también han sido empleados para la obtención de OLEDs. Moore y colaboradores⁴³ fueron los primeros en reportar el diseño y la síntesis de este tipo de dendrímeros, en los cuales incorporaron grupos de triarilamina en la periferia (Figura 20). Los autores reportaron una reducción del voltaje necesario para llevar a cabo el funcionamiento de los dispositivos electrónicos.

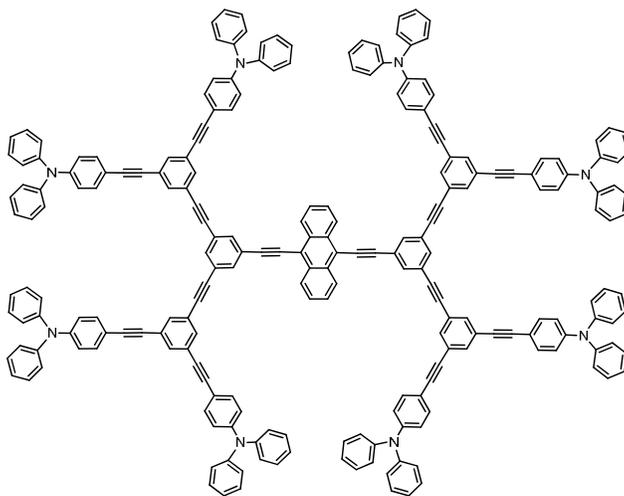


Figura 20. Dendrímoro utilizado para la fabricación de OLEDs

Como se mencionó anteriormente, las porfirinas y el pireno han sido empleados para la síntesis de los dendrímeros; éstos se pueden encontrar en cualquiera de los componentes de los dendrímeros; como centro, en los brazos dendríticos o bien en la periferia. En el presente trabajo de investigación se obtendrán por primera vez dendrímeros con unidades de pireno en la periferia y una molécula de porfirina como centro.

3.- Objetivos

Objetivo general

- Realizar la síntesis y caracterización de dendrímeros de primera y segunda generación con grupos aceptores y donadores de electrones, formados por pirenos en la periferia y una porfirina como núcleo, para su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

Objetivos particulares

- Realizar la síntesis y caracterización de dendrones de primera y segunda generación a partir de alcohol 3,5-dihidroxibencílico y el 1-pirenmetanol.
- Acoplar los dendrones (de primera y segunda generación del punto anterior) a un derivado de la porfirina, para obtener los dendrímeros de primera y segunda generación.

4.- Especificaciones técnicas

Equipos utilizados

Resonancia Magnética Nuclear

VARIANT UNITY	200 MHz ¹ H Y 75 MHz ¹³ C
BRUCKER ADVANCE	200 MHz ¹ H Y 75 MHz ¹³ C
Referencia:	¹ H Tetrametilsilano (Me ₄ Si, 0.00 ppm) ¹³ C Cloroformo deuterado (CDCl ₃ , 77.0 ppm)
Disolventes:	Cloroformo deuterado Metanol deuterado Tetrahidrofurano deuterado Dimetil sulfóxido deuterado

Espectrofotometría de UV-Vis

Espectrofotómetro Shimadzu UV 160 U.

Espectrofotómetro Shimadzu 2401PC.

Espectrofotometría de Infrarojo

Espectrofotómetro FT-IR Magna 700.

Espectrofotometría de Masas

Espectrofotómetro de Masas Jeol JMS AX505HA (IE+)

Espectrofotómetro de Masas Jeol JMS AX102A (FAB+)

Espectrofotómetro de Masas Micromass TofSpec (MALDI-TOF)

Matriz: ácido 2,5-dihidroxibenzoico (DHB)

Análisis Elemental

Laboratorios Galbraith, INC Knoxville

Reactivos

1-bromo-3-cloro propano	99% (Aldrich)
Celita®	
Carbonato de potasio	A. C. S. $\geq 99.0\%$ (Aldrich)
Carbonato de cesio	A. C. S. $\geq 99.5\%$ (Aldrich)
Cloruro de tionilo	99.95% (Aldrich)
3,5-dihidroxibencil alcohol	99% (Aldrich)
Hidruro de litio y aluminio	(Merck)
1-pirencarboxaldehido	Grado reactivo, 95% (Aldrich)
Piridina	99% (Aldrich)
Sulfato de sodio	Anhídrido 99.8% (Aldrich)
5, 10, 15, 20, <i>tetrakis</i> -(4-hidroxifenil)-21 <i>H</i> , 23 <i>H</i> -porfirina	95% (Aldrich)

Disolventes

Acetona	
Diclorometano	
Dimetilformamida (DMF)	Anhídrido $\geq 99.8\%$ (Aldrich)
Tetrahidrofurano (THF)	Anhídrido $\geq 99.9\%$ (Aldrich)

Empaque de columnas

Alúmina neutra	(Aldrich)
Silica gel	Merck Silica Gel 60Å (Malla 70-230)

Todos los estudios de RMN ^1H y ^{13}C se realizaron utilizando disolventes deuterados y empleando tetrametilsilano (TMS) como referencia.

Los estudios de UV-vis se realizaron empleando disolventes grado espectroscópico.

El hexano fue secado y purificado por destilación simple, utilizando hidroxido de sodio como agente secante.

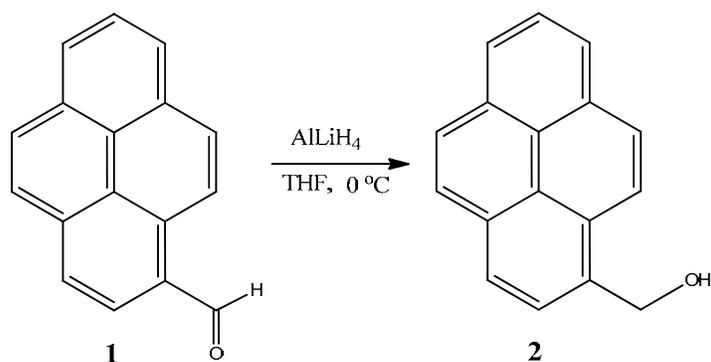
El diclorometano y la cetona fueron secado y purificado por destilación simple, utilizando cloruro de calcio como agente secante.

El THF fue secado y purificado por destilación simple, utilizando sodio metálico como agente secante y benzofenona como indicador.

5.- Desarrollo experimental

5.1.- Síntesis de dendrones de primera generación

5.1.1.- Síntesis del 1-piren-metanol (2)



Esquema 1

A 50 mL de THF seco a $0\text{ }^\circ\text{C}$, se adicionó (0.41 g, 10.5 mmol) de hidruro de aluminio y litio. A esta suspensión se adicionaron (5.0 g, 21 mmol) de 1-pirencarboxaldehído **1** disueltos en 15 mL de THF seco. La reacción se dejó en agitación constante durante 4 horas a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Después de este tiempo se adicionaron lentamente 5 mL de agua, posteriormente la mezcla de reacción fue filtrada sobre Celita[®]. La solución obtenida fue nuevamente filtrada, ahora sobre sulfato de sodio, el disolvente se evaporó, el sólido formado fue purificado por columna cromatográfica (Al_2O_3 , hexano/AcOEt 9:1), obteniéndose el compuesto **2** como un sólido amarillo con un rendimiento del 97 %, p.f. 123-125 $^\circ\text{C}$.

Caracterización:

FTIR. (pastilla, KBr, cm^{-1}): 3278 (O-H), 3041 (aromático C-H), 1008 (C-O)

UV-vis (CH_2Cl_2 , nm) λ : 375 ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$), 277 ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$), 243 ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_3$)

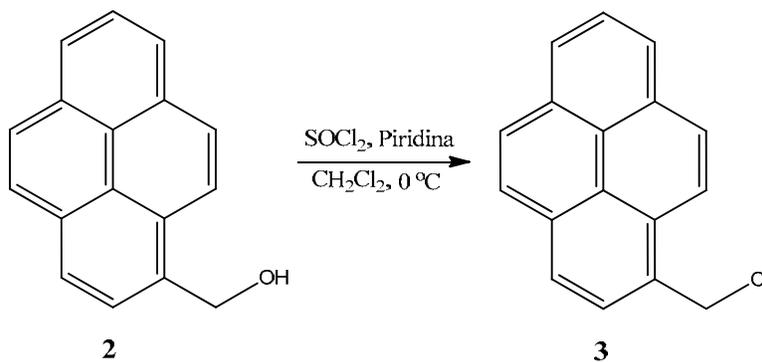
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1.83 (s, 1H, OH), 5.36 (s, 2H, pireno- $\text{CH}_2\text{-O}$), 7.96-8.18 (m, 8H, H_{pireno}), 8.32 (d, 1H, pireno, $J = 9.3$ Hz)

^{13}C NMR (75.4 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 63.8 (CH_2), 122.9-131.2 (C_{pireno}), 133.7 (C_{ipso})

EM: m/z : 232 [M]⁺

Análisis Elemental calc. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$: C 87.90, H 5.21. Exp. C 87.88, H 5.24

5.1.2.- Síntesis del 1-clorometil-pireno (3)



Esquema 2

A una solución de SOCl₂ (1.93 g, 16.2 mmol) en 50 mL de CH₂Cl₂ seco a 0 °C, se adicionaron (4 g, 16 mmol) de 1-pirenmetanol **2**. La mezcla se colocó en agitación constante, posteriormente se adicionó (1.28g, 16.2 mmol) de piridina y la mezcla de reacción se dejó bajo atmósfera de nitrógeno durante 7 horas. Posteriormente, se evaporó el disolvente, el sólido formado fue purificado por columna cromatográfica (Al₂O₃, hexano:AcOEt 8:2), obteniéndose el compuesto **3** como un sólido amarillo con un rendimiento del 96 %, p.f. 148-149 °C.

Caracterización:

FTIR. (pastilla, KBr, cm⁻¹): 3042 (aromático C-H), 689 (C-Cl)

UV-vis (CHCl₃, nm) λ: 377 (S₀→S₁), 279 (S₀→S₂), 244 (S₀→S₃)

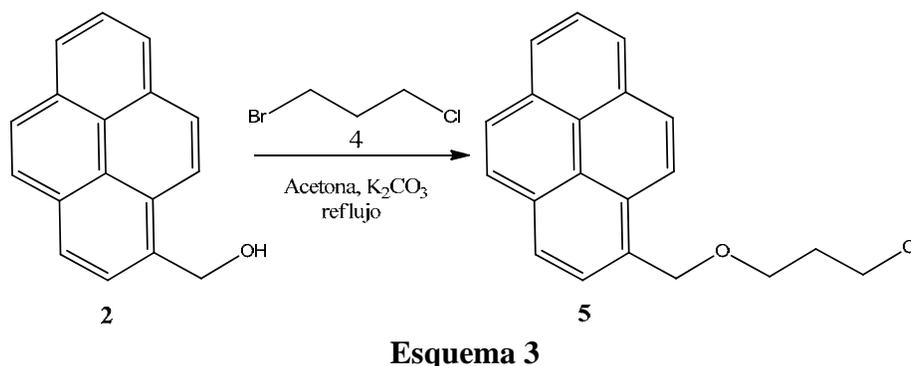
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 5.25 (s, 2H, pireno-CH₂-Cl), 7.97-8.23 (m, 8H, H_{pireno}), 8.35 (d, 1H, pireno, *J*= 9.0 Hz)

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 44.7 (CH₂), 122.7-131.1 (C_{pireno}), 131.9 (C_{ipso})

EM: m/z: 250 [M]⁺

Análisis Elemental calc. C₁₇H₁₁Cl: C 81.44, H 4.42. Exp. C 81.43, H 4.45

5.1.3.- Síntesis del 1-((3-cloropropoxi)metil)pireno (5)



A una solución de 1-piren-metanol **2** (1.27 g, 5.4 mmol), carbonato de potasio (2.2 g, 16.2 mmol) en acetona anhidra (100 mL), se adicionó 1-bromo-3-cloro propano **4** (0.89 g, 5.4 mmol) disueltos en 20 mL de acetona anhidra y la mezcla de reacción fue colocada a reflujo y en agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno durante 7 días. Posteriormente la mezcla fue filtrada y el disolvente se evaporó a sequedad y fue purificada por columna cromatográfica (Al₂O₃, hexano:AcOEt 9:1), obteniéndose el compuesto **5** como un aceite amarillo con un rendimiento del 39 %.

Caracterización:

FTIR. (película, cm⁻¹): 3042 (aromático C-H), 1077 (C-O-C), 708 (C-Cl)

UV-vis (MeOH, nm) λ: 374 (S₀→S₁), 275 (S₀→S₂), 241 (S₀→S₃)

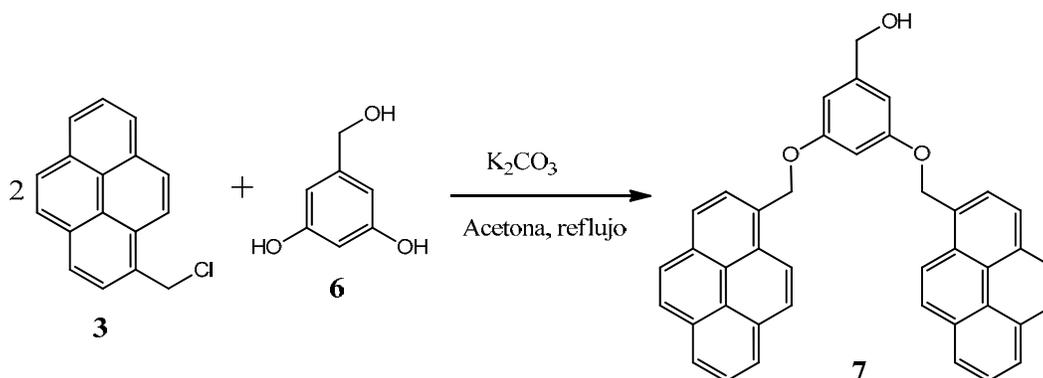
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.03 (q, 2H, CH₂, J= 6.0 Hz), 3.63 (t, 2H, CH₂-Cl, J= 6.0 Hz), 3.69 (t, 2H, CH₂-O, J= 6.0 Hz), 5.12 (s, 2H, pireno-CH₂-O), 7.90-8.15 (m, 8H, H_{pireno}), 8.30 (d, 1H, pireno, J= 9.2 Hz)

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 32.7 (CH₂), 42.0 (CH₂-Cl), 66.6 (CH₂-O), 70.5 (CH₂-Py), 71.2 (CH₂-Py), 122.3-131.3 (C_{pireno}), 134.7 (C_{ipso})

EM: m/z: 308 [M]⁺

Análisis Elemental calc. C₂₀H₁₇ClO: C 77.79, H 5.55. Exp. C 77.78, H 5.56

5.1.4.- Síntesis del 1-(3,5-bis(pireno-1-ilmetoxi)fenil)metanol (7)



Esquema 4

A una disolución del alcohol 3,5-dihidroxi bencílico **6** (0.7 g, 5 mmol) en acetona anhidra (100 mL) y carbonato de potasio (4.1 g, 30 mmol), se adicionó 1-clorometil-pireno **3** (2.5 g, 10 mmol) disueltos en 20 mL de acetona anhidra, la mezcla de reacción fue colocada a reflujo y en agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno durante 7 días. Posteriormente, la mezcla de reacción fue filtrada y se evaporó el disolvente a sequedad, y el residuo se purificó por columna cromatográfica (Al₂O₃, hexano:AcOEt 1:1), obteniéndose el compuesto **7** como un sólido amarillo con un rendimiento del 37 %, p.f. 166-168 °C.

Caracterización:

FTIR. (pastilla, KBr, cm⁻¹): 3430 (O-H), 3039 (aromático C-H), 1593 (aromático C-C), 1156 (C-O)

UV-vis (CHCl₃, nm) λ: 344 (S₀→S₁), 277 (S₀→S₂), 244 (S₀→S₃)

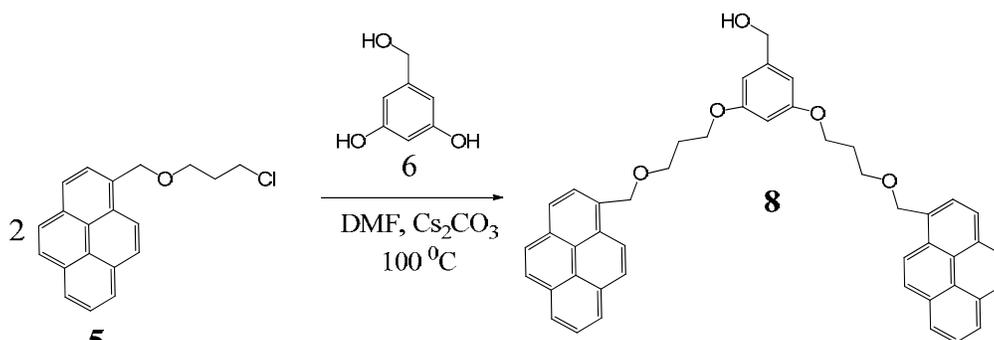
¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆/CD₃OD), δ (ppm): 1.62 (s, 1H, OH), 4.69 (s, 2H, Ar-CH₂-OH), 5.72 (s, 4H, pireno-CH₂-O), 6.81 (sa, 3H, Ar), 7.97-8.21 (m, 16H, H_{pireno}), 8.25 (d, 2H, pireno, J= 9.2 Hz)

¹³C NMR (50 MHz, DMSO-d₆/CD₃OD), δ (ppm): 65.3 (Ar-CH₂-O), 68.8 (pireno-CH₂-O), 101.4 (HC_{Ar}), 106.0 (HC_{Ar}), 122.9-131.1 (C_{pireno}), 131.5 (C_{ipso}), 143.5 (C_{ipso}), 160.3 (C_{ipso})

EM: m/z: 568 [M]⁺

Análisis Elemental calc. C₄₁H₂₈O₃: C 86.60, H 4.96. Exp. C 86.58, H 4.98

5.1.5.- Síntesis del (3,5-bis(3-(piren-1-ilmetoxi)propoxi)fenil)metanol (8)



Esquema 5

A una mezcla del alcohol 3,5-dihidroxi bencílico **6** (0.47 g, 3.4 mmol) en 20 mL de DMF anhidra y carbonato de cesio (2.2 g, 6.8 mmol), se adicionaron 1-((3-cloropropoxi)metil) pireno **5** (2.1 g, 6.8 mmol) disueltos en 10 mL de DMF, la reacción se colocó en atmósfera de nitrógeno a 100 °C durante 3 días. La mezcla de reacción se llevo a temperatura ambiente, después fue filtrada sobre celita[®], el filtrado se llevo a sequedad utilizando alto vacio. El residuo se purificó por columna cromatográfica (Al₂O₃, hexano:AcOEt 7:3), obteniéndose el compuesto **8** como un sólido blanco con un rendimiento del 24 %, p.f. 151-154 °C.

Caracterización:

FTIR. (pastilla, KBr, cm⁻¹): 3350 (O-H), 3038 (aromático C-H), 1599 (aromático C-C), 1165 (C-O)

UV-vis (CHCl₃, nm) λ: 341 (S₀→S₁), 275 (S₀→S₂), 241 (S₀→S₃)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.68 (sa, 1H, OH), 2.03 (m, 4H, CH₂), 3.73 (t, 4H, CH₂-O, *J*= 6.0 Hz), 3.90 (t, 4H, CH₂-O, *J*= 6.0 Hz), 4.35 (s, 2H, Ar-CH₂-O), 5.15 (s, 4H, pireno-CH₂-O), 6.11 (t, 1H, Ar, *J*= 2.2 Hz), 6.21 (d, 2H, Ar, *J*= 2.2 Hz), 7.88-8.13 (m, 16H, H_{pireno}), 8.25 (d, 2H, pireno, *J*= 9.2Hz)

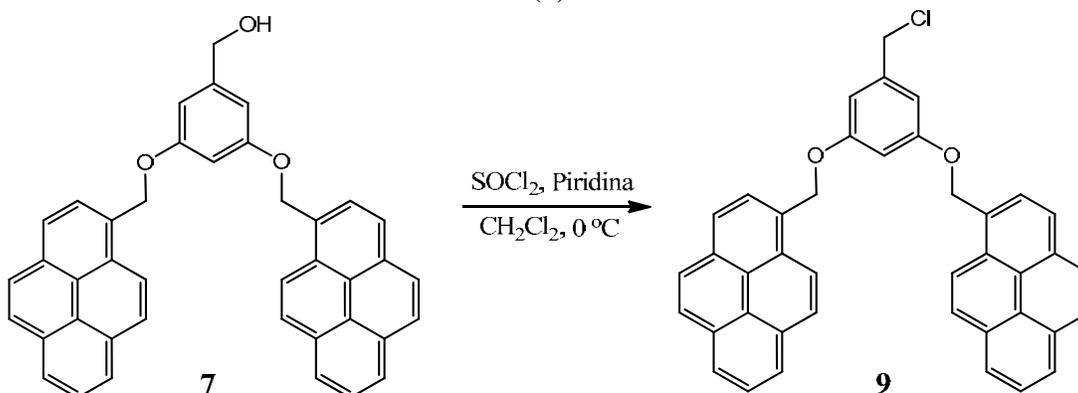
¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 29.6 (CH₂), 64.4 (CH₂-O), 65.1 (CH₂-O), 66.4 (Ar-CH₂-O), 71.6 (pireno-CH₂-O), 100.0 (HC_{Ar}), 104.7 (HC_{Ar}), 123.4-130.7 (C_{pireno}), 131.3 (C_{ipso}), 142.8 (C_{ipso}), 160.0 (C_{ipso})

EM: m/z: 684 [M]⁺

Análisis Elemental calc. C₄₇H₄₀O₅: C 82.43, H 5.89. Exp. C 82.45, H 5.90

5.2.- Síntesis de dendrones de segunda generación

5.2.1.- Síntesis del 1,1'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi)bis(metilen)dipireno (9)



Esquema 6

A una solución del compuesto **7** (0.7 g, 1.2 mmol) en CH_2Cl_2 (50 mL) y SOCl_2 (0.15 g, 1.3 mmol) a $0\text{ }^\circ\text{C}$, se adicionó piridina (0.1 g, 1.3 mmol), la mezcla de reacción se dejó en atmósfera de nitrógeno con agitación constante durante 5 horas. Posteriormente, el disolvente se evaporó y se llevó a sequedad, el sólido formado fue purificado por columna cromatográfica (Al_2O_3 , hexano:AcOEt 8:2), obteniéndose el compuesto **9** como un sólido amarillo con un rendimiento del 88 %, p.f. $145\text{-}147\text{ }^\circ\text{C}$.

Caracterización:

FTIR. (pastilla, KBr, cm^{-1}): 3043 (aromático C-H), 1593 (aromático C-C), 1172 (C-O), 712 (C-Cl)

UV-vis (EtOH, nm) λ : 376 ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$), 276 ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$), 242 ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_3$)

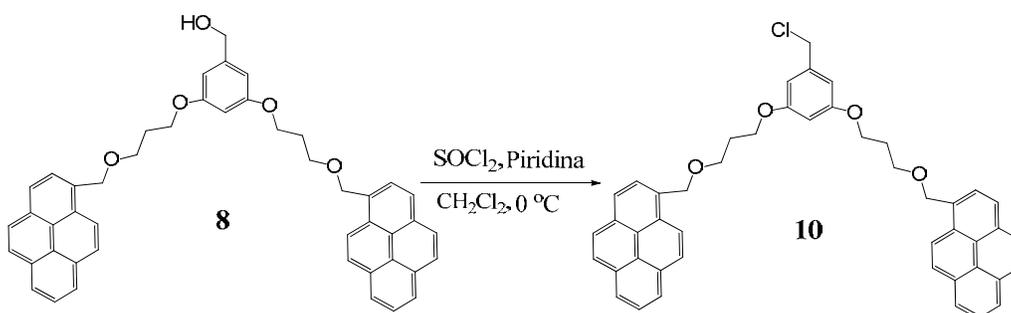
^1H NMR (200 MHz, $\text{DMSO-d}_6 + \text{CDCl}_3$), δ (ppm): 4.60 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 5.76 (s, 4H, pireno- $\text{CH}_2\text{-O}$), 6.84 (s, 3H, Ar), 8.00-8.33 (m, 18H, H_{pireno})

^{13}C NMR ($\text{DMSO-d}_6/\text{CDCl}_3$), δ (ppm): 45.7 (Ar- $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 68.3 (pireno- $\text{CH}_2\text{-O}$), 101.5 (HC_{Ar}), 107.4 (HC_{Ar}), 122.4-130.5 (C_{pireno}), 130.9 (C_{ipso}), 139.2 (C_{ipso}), 159.6 (C_{ipso})

EM: m/z: 586 $[\text{M}]^+$

Análisis Elemental calc. $\text{C}_{41}\text{H}_{27}\text{ClO}_2$: C 83.88, H 4.64. Exp. C 83.86, H 4.61

5.2.2.- Síntesis del 1,1'-((((5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi))bis(propano-3,1-diil))bis(oxi)) bis(metilen))dipireno (10)



Esquema 7

A una solución del compuesto **8** (0.3 g, 0.5 mmol) en CH_2Cl_2 (50 mL) y SOCl_2 (0.059 g, 0.5 mmol) a $0\text{ }^\circ\text{C}$, se adicionó piridina (0.039 g, 0.5 mmol), la mezcla de reacción se dejó bajo atmósfera de nitrógeno con agitación constante durante 5 horas, posteriormente el disolvente se evaporó a sequedad y el sólido formado fue purificado por columna cromatográfica (Al_2O_3 , hexano:AcOEt 8:2), obteniéndose el compuesto **10** como un sólido amarillo con un rendimiento del 80 %, p.f. $161\text{-}163\text{ }^\circ\text{C}$.

Caracterización:

FTIR. (pastilla, KBr, cm^{-1}): 3042 (aromático C-H), 1597 (aromático C-C), 1167 (C-O), 710 (C-Cl)

UV-vis (CH_3OH , nm) λ : 344 ($S_0 \rightarrow S_1$), 277 ($S_0 \rightarrow S_2$), 244 ($S_0 \rightarrow S_3$)

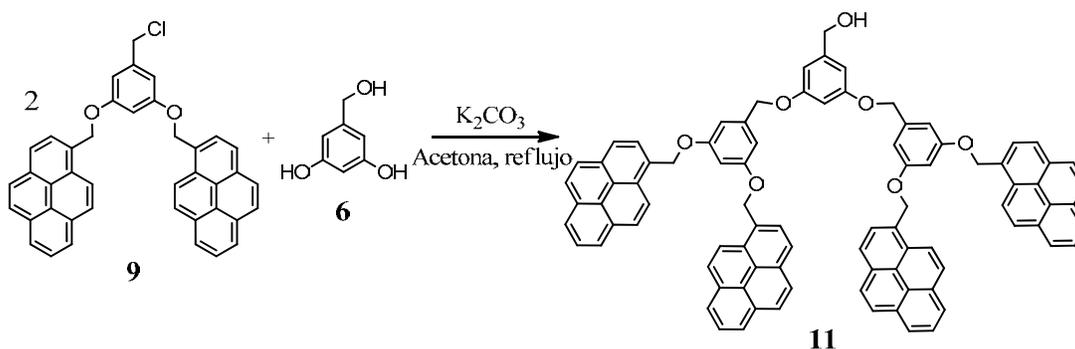
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.01 (m, 4H, CH_2), 3.72 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$, $J= 6.0$ Hz), 3.89 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$, $J= 6.0$ Hz), 4.27 (s, 2H, Ar- $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 5.15 (s, 4H, pireno- $\text{CH}_2\text{-O}$), 6.10 (t, 1H, Ar, $J= 2.2$ Hz), 6.27 (d, 2H, Ar, $J= 2.2$ Hz), 7.76-8.19 (m, 16H, H_{pireno}), 8.36 (d, 2H, pireno, $J= 9.2$ Hz)

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 29.6 (CH_2), 46.33 (Ar- $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 64.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 66.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 71.7 (pireno- $\text{CH}_2\text{-O}$), 100.8 (H-C_{Ar}), 106.7 (H-C_{Ar}), 124.1-130.5 (C_{pireno}), 130.9 (C_{ipso}), 141.33 (C_{ipso}), 159.9 (C_{ipso})

EM: m/z: 702 $[\text{M}]^+$

Análisis Elemental calc. $\text{C}_{47}\text{H}_{39}\text{ClO}_4$: C 80.27, H 5.59. Exp. C 80.25, H 5.56

5.2.3.- Síntesis del (3,5-bis(3,5-bis(piren-1-ilmetoxi)benziloxi)fenil)metanol (11)



Esquema 8

A una solución del alcohol 3,5-dihidroxibencilico **6** (0.2 g, 1.4 mmol) en acetona anhidra (100 mL) y carbonato de potasio (1.2 g, 8.7 mmol), se adicionó el compuesto **9** (1.7 g, 2.9 mmol) disueltos en 20 mL de acetona anhidra. La mezcla de reacción se colocó a reflujo y en agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno durante 7 días. Posteriormente, la mezcla de reacción fue filtrada y el disolvente se evaporó a sequedad y purificada por columna cromatográfica (Al_2O_3 , hexano:AcOEt 1:1), obteniéndose el compuesto **11** como un sólido amarillo con un rendimiento del 34 %, p.f. 173-175 °C.

Caracterización:

FTIR. (pastilla, cm^{-1}): 3438 (O-H), 2958 (aromático C-H), 1732 (aromático C-C), 1596 (aromático C-C), 1271 (C-O), 1160 (C-O-C)

UV-vis ($CHCl_3$, nm) λ : 346 ($S_0 \rightarrow S_1$), 278 ($S_0 \rightarrow S_2$), 244 ($S_0 \rightarrow S_3$)

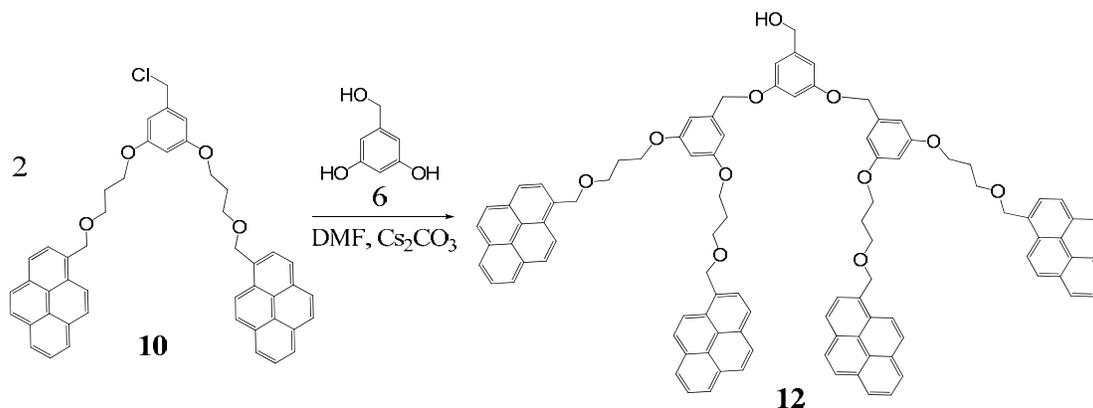
1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm): 2.19 (s, 1H, OH), 4.58 (s, 2H, Ar- CH_2 -OH), 5.03 (s, 4H, Ar- CH_2 -O), 5.75 (s, 8H, pireno- CH_2 -O), 6.85 (m, 9H, Ar), 7.97-8.32 (m, 36H, H_{pireno})

^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm): 64.5 (Ar- CH_2 -O), 68.1 (CH_2 -O-Ar), 70.4 (pireno- CH_2 -O), 100.1 (HC_{Ar}), 101.8 (HC_{Ar}), 105.0 (HC_{Ar}), 106.5 (HC_{Ar}), 122.9-130.8 (C_{pireno}), 131.1 (C_{ipso}), 131.2 (C_{ipso}), 132.2 (C_{ipso}), 138.2 (C_{ipso}), 141.33 (C_{ipso}), 160.3 (C_{ipso})

EM: MALDI-TOF (DHB). 1240 m/z

Análisis Elemental calc. $C_{89}H_{60}O_7$: C 86.11, H 4.87. Exp. C 86.09, H 4.84

5.2.4.- Síntesis del (3,5-bis(3,5-bis(piren-1-ilmetoxi)benziloxi)fenil)metanol (12)



Esquema 9

Una mezcla del alcohol 3,5-dihidroxibencilico **6** (0.1 g, 0.7 mmol) en 20 mL de DMF anhidra y carbonato de cesio (0.4 g, 1.4 mmol) fueron colocados en agitación bajo atmosfera de nitrógeno durante 30 minutos, posteriormente se adicionó el compuesto **10** (1 g, 1.4 mmol) disueltos en 10 mL de DMF, la reacción se llevó a 100 °C de calentamiento durante 3 días. La mezcla de reacción se llevo a temperatura ambiente, después fue filtrada sobre celita[®], el filtrado se llevo a sequedad utilizando alto vacio. El residuo se purificó por columna cromatográfica (Al₂O₃, hexano:AcOEt 6:4), obteniendo el compuesto **12** como un sólido blanco con un rendimiento de 48%, p.f. 169-172 °C.

Caracterización:

FTIR. (pastilla, cm⁻¹): 3421 (O-H), 3008 (aromático C-H), 2957 (aromático C-H), 1729 (aromático C-C)

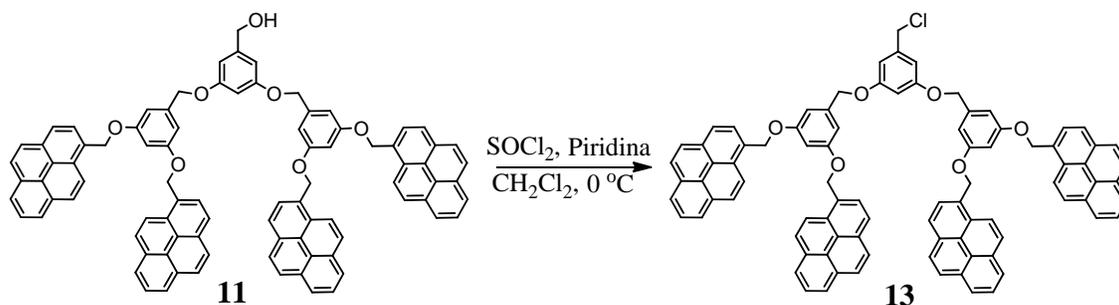
UV-vis (CHCl₃, nm) λ: 344 (S₀→S₁), 277 (S₀→S₂), 245(S₀→S₃)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.03 (m, 8H, CH₂), 3.78 (m, 16H, CH₂-O), 4.56 (s, 2H, CH₂-OH), 5.18 (s, 4H, CH₂-O), 5.21 (s, 8H, pireno-CH₂-O), 6.20 (sa, 3H, Ar), 6.41 (sa, 6H, Ar), 7.96-8.22 (m, 32H, H_{pireno}), 8.35 (d, 4H, pireno, *J*= 11.4 Hz)

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 29.6 (CH₂), 61.8 (CH₂-O), 64.5 (CH₂-O), 66.5 (CH₂-O), 69.3 (CH₂-O), 71.8 (pireno-CH₂-O), 100.4 (HC_{Ar}), 104.7 (HC_{Ar}), 105.3 (HC_{Ar}), 105.7 (HC_{Ar}), 123.1-129.3 (C_{pireno}), 130.7 (C_{ipso}), 131.2 (C_{ipso}), 131.3 (C_{ipso}), 160.1 (C_{ipso})

EM: MALDI-TOF (DHB). 1472 m/z

5.2.5.- Síntesis del 1,1',1'',1'''-(5,5'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi)bis(metilen)bis(bencen-5,3,1-triil))tetrakis(oxi)tetrakis(metilen) tetrapireno (13)

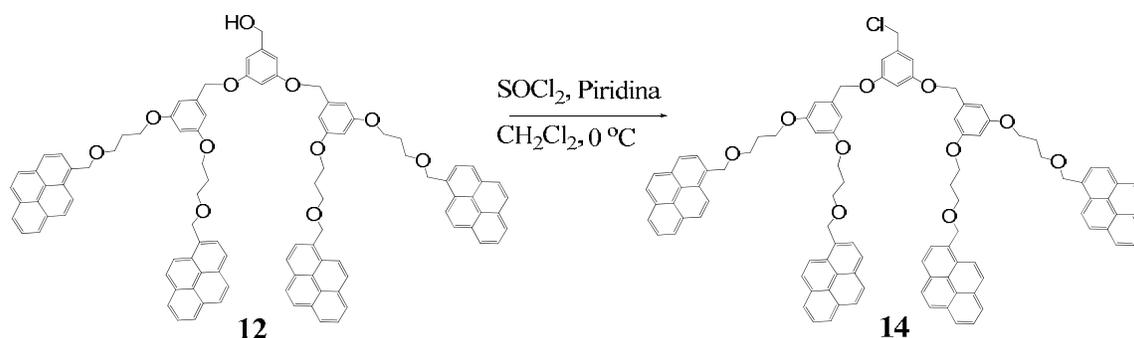


Esquema 10

A una solución del compuesto **11** (0.8 g, 0.7 mmol) en CH_2Cl_2 (50 mL) y SOCl_2 (0.083 g, 0.7 mmol) a $0\text{ }^\circ\text{C}$, se adicionó piridina (0.055 g, 0.7 mmol), la mezcla de reacción se dejó en atmósfera de nitrógeno con agitación constante durante 5 horas. Posteriormente, el disolvente se evaporó y se llevó a sequedad.

Se obtuvo el compuesto **13**, pero resultó ser altamente inestable, por lo que no se logro realizar su caracterización, debido a esto se empleó sin purificar para preparar el dendrímero de segunda generación.

5.2.6.- Síntesis de 1,1',1'',1'''-(3,3',3'',3''')-(5,5'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi)bis(metilen) bis(bencene-5,3,1-triil))tetrakis(oxi)tetrakis(propan-3,1-diil))tetrakis(oxi)tetrakis(metilen)tetrapireno (14)



Esquema 11

A una solución del compuesto **12** (0.7 g, 0.4 mmol) en CH_2Cl_2 (50 mL) y SOCl_2 (0.047 g, 0.4 mmol) a 0°C , se adicionó piridina (0.031 g, 0.4 mmol), la mezcla de reacción se dejó en atmósfera de nitrógeno con agitación constante durante 6 horas. Posteriormente el disolvente se evaporó y se llevó a sequedad. El sólido obtenido fue purificado por columna cromatográfica (Al_2O_3 , hexano:AcOEt 7:3), obteniéndose el compuesto **14** como un sólido amarillo con un rendimiento del 67 %, p.f. $173\text{-}175^\circ\text{C}$.

Caracterización:

FTIR. (pastilla, KBr, cm^{-1}): 3049 (aromático C-H), 2937 (aromático C-H), 1732 (aromático C-C), 1599 (aromático C-C), 1162 (C-O), 680 (C-Cl)

UV-vis (CH_2Cl_2 , nm) λ : 345 ($S_0 \rightarrow S_1$), 278 ($S_0 \rightarrow S_2$), 244 ($S_0 \rightarrow S_3$)

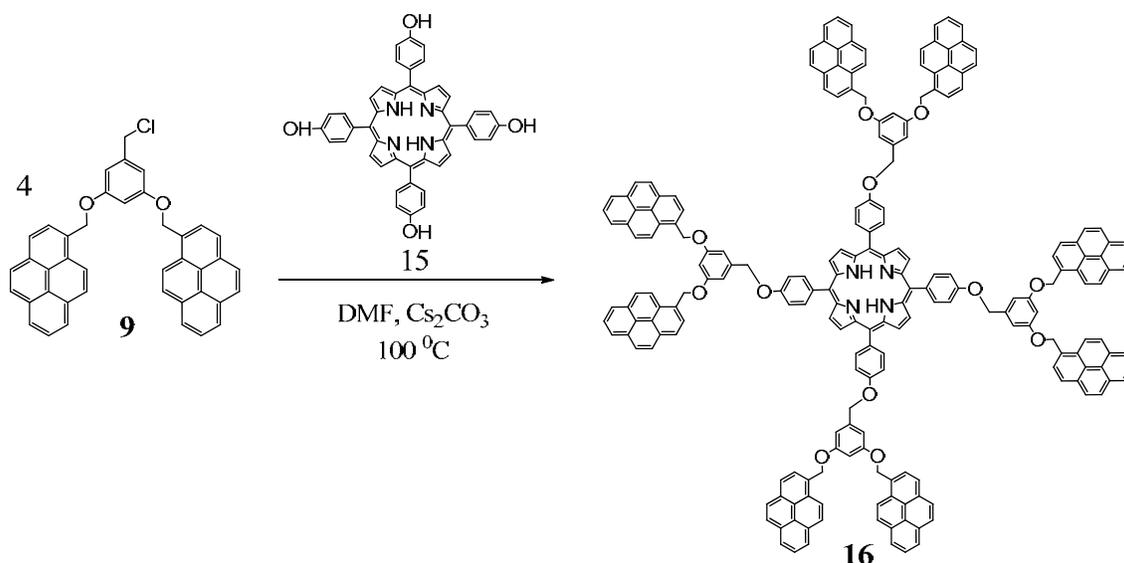
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.01 (m, 8H, CH_2), 3.77 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.25 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 5.16 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 5.20 (s, 8H, pireno- $\text{CH}_2\text{-O}$), 6.21 (sa, 3H, Ar), 6.42 (sa, 6H, Ar), 7.94-8.21 (m, 32H, H_{pireno}), 8.33 (d, 4H, pireno, $J = 11.2$ Hz)

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 29.4 (CH_2), 46.4 ($\text{CH}_2\text{-Cl}$), 64.6 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 66.7 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 69.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 71.7 (pireno- $\text{CH}_2\text{-O}$), 100.3 (HC_{Ar}), 104.6 (HC_{Ar}), 105.3 (HC_{Ar}), 105.7 (HC_{Ar}), 123.3-129.5 (C_{pireno}), 130.5 (C_{ipso}), 131.1 (C_{ipso}), 131.4 (C_{ipso}), 160.2 (C_{ipso})

EM: MALDI-TOF (DHB). 1490 m/z

5.3.- Síntesis de dendrímeros de primera generación

5.3.1.- Síntesis de dendrímero (16)



Esquema 12

Una mezcla de (5, 10, 15, 20, *tetrakis*-(4-hidroxifenil)-21*H*, 23*H*-porfirina) **15** (0.04 g, 0.05 mmol) en 20 mL de DMF anhidra y carbonato de cesio (0.07 g, 0.2 mmol) fueron colocados en agitación bajo atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos, posteriormente se adicionó el compuesto **9** (0.14 g, 0.2 mmol) disueltos en 10 mL de DMF, la reacción se colocó a 100 °C de calentamiento durante 5 días. La mezcla de reacción se llevo a temperatura ambiente, después fue filtrada sobre celita[®], el filtrado se llevo a sequedad utilizando alto vacio. El residuo se purificó por columna cromatográfica (Al₂O₃, AcOEt), obteniendo el compuesto **16** como un sólido de color negro con un 19 % de rendimiento, p.f. >300 °C.

Caracterización:

FTIR. (pastilla, KBr, cm⁻¹): 3313 (N-H), 3037 (aromático C-H), 2921 (aromático C-H), 1601 (aromático C-C), 1172 (C-O)

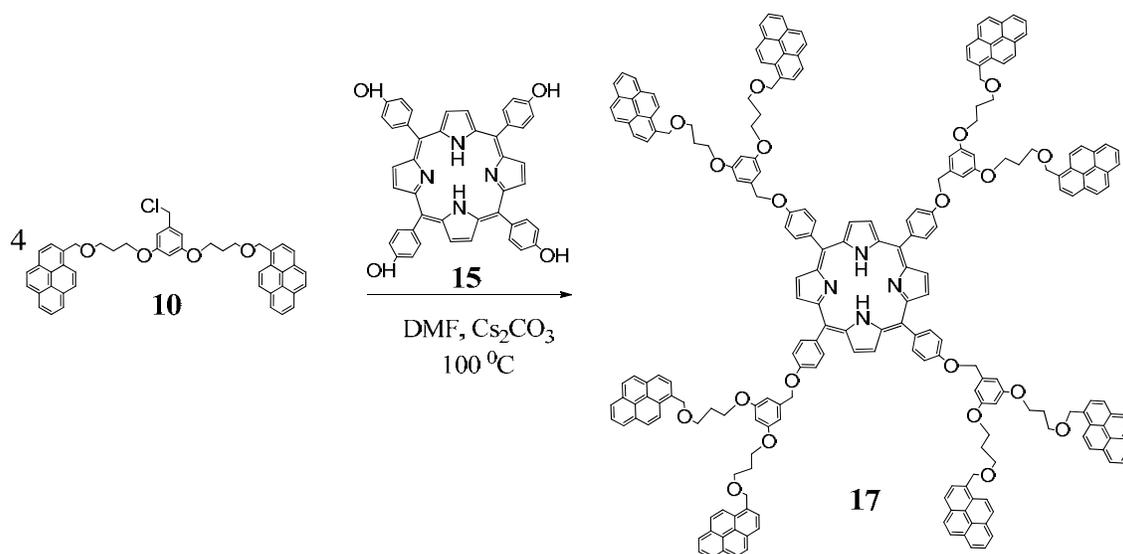
UV-vis (DMF, nm) λ: 653 (Q), 597 (Q), 557 (Q), 518 (Q), 423 (Soret), 345 (S₀→S₁), 329 (S₀→S₂), 315 (S₀→S₃)

¹H NMR (200 MHz, THF-d₈/DMSO-d₆) δ (ppm): 5.42 (s, 8H, CH₂-O), 5.97 (s, 16H, CH₂-pireno), 6.90 (s, 12H, Ar), 7.66 (δ, 8H, Ar, *J*= 8.4 Hz), 7.92-8.54 (m, 72H, H_{pireno}), 8.68 (d, 8H, Ar, *J*= 8.4 Hz), 8.95 (s, 8H, pirrol)

^{13}C NMR (50 MHz, THF-d₈/DMSO-d₆), δ (ppm): 68.1 (CH₂-O-Ar), 70.4 (pireno-CH₂-O), 100.1 (HC_{Ar}), 101.8 (HC_{Ar}), 105.0 (HC_{Ar}), 114,4 (C_{Ar, porf}), 122.9-130.8 (C_{pireno}), 127.3 (C_{pirrol}), 128.4 (C_{Ar, porf}), 131.1 (C_{ipso, pireno}), 131.2 (C_{ipso}), 132.2 (C_{ipso}), 136.6 (C_{Ar, porf}), 138.2 (C_{ipso}), 141.3 (C_{pirrol}), 160.3 (C_{ipso})

Ms. MALDI-TOF (DHB): 2879 m/z

5.3.2.- Síntesis de dendrímero (17)



Esquema 13

A una solución de (5, 10, 15, 20, *tetrakis*-(4-hidroxifenil)-21*H*, 23*H*-porfirina) **15** (0.26 g, 0.35 mmol), carbonato de cesio (0.5 g, 1.5 mmol) en 20 mL de DMF anhidra, se adicionó el compuesto **10** (1 g, 1.5 mmol) disuelto en 10 ml de DMF, la mezcla de reacción fue colocada a reflujo (100 °C) y en agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno durante 5 días. La mezcla de reacción se llevo a temperatura ambiente, después fue filtrada sobre celita[®], el filtrado se llevo a sequedad utilizando alto vacio. El residuo se purificó por columna cromatográfica (Al₂O₃, hexano:AcOEt 9:1), obteniéndose el compuesto **17** como un sólido de color negro con un rendimiento del 17 %, p.f. >300 °C.

Caracterización:

FTIR. (pastilla, cm⁻¹): 3359 (N-H), 2921 (aromático C-H), 1730 (aromático C-C), 1167 (C-O), 1136 (C-O)

UV-vis (CHCl₃, nm) λ : 689 (n- π^*), 651 (Q), 592 (Q), 551 (Q), 518 (Q), 453 (n- π^*), 422 (Soret), 344(S₀→S₁), 277 (S₀→S₂), 243 (S₀→S₃)

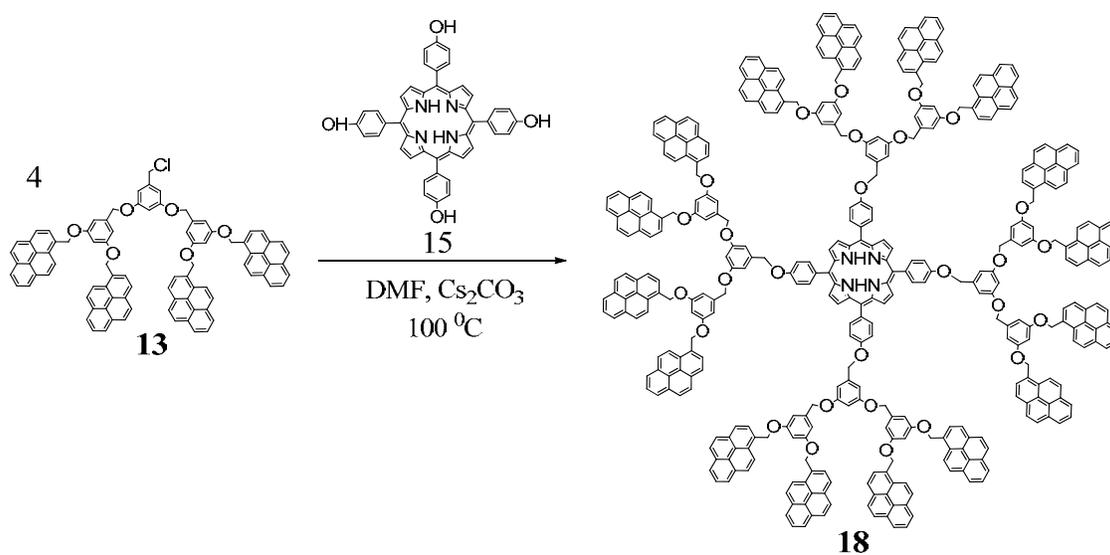
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃/CD₃OD) δ (ppm): 2.09 (sa, 16H, CH₂), 3.81 (sa, 16H, CH₂-O), 4.03 (sa, 16H, CH₂-O), 5.18 (sa, 8H, CH₂-O), 5.88 (sa, 16H, CH₂-pireno), 6.43 (sa, 4H, Ar), 6.58 (sa, 8H, Ar), 7.12 (sa, 8H, Ar), 7.68-8.12 (m, 72H, pireno), 8.22 (sa, 8H, Ar), 8.82 (sa, 8H, pirrol)

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃/ CD₃OD), δ (ppm): 29.7 (CH₂), 64.7 (CH₂-O), 66.7 (CH₂-O), 70.3 (CH₂-O), 71.8 (pireno-CH₂-O), 100.7 (HC_{Ar}), 106.0 (HC_{Ar}), 113.3 (C_{Ar}, porf), 121.6 (C_{pirrol}), 123.4-131.2 (C_{pireno}), 132.1 (C_{Ar}, porf), 135.8 (C_{ipso}), 140.6 (C_{ipso}), 141.3 (C_{pirrol}), 158.5 (C_{ipso}), 160.3 (C_{ipso})

EM. MALDI-TOF (DHB): 3343 m/z

5.4.- Síntesis de dendrímeros de segunda generación

5.4.1.- Síntesis de dendrímero (18)



Esquema 14

A una solución de (5, 10, 15, 20, *tetrakis*-(4-hidroxifenil)-21*H*, 23*H*-porfirina) **15** (0.03 g, 0.049 mmol), carbonato de cesio (0.06 g, 0.19 mmol) en 20 mL de DMF anhidra, se adicionó el compuesto **13** (0.23 g, 0.19 mmol) disuelto en 10 mL de DMF, la mezcla de reacción fue colocada a reflujo (100 °C) y en agitación constante bajo atmósfera de

nitrógeno durante 5 días. La mezcla de reacción se llevo a temperatura ambiente, después fue filtrada sobre celita[®], el filtrado se llevo a sequedad utilizando alto vacio. El residuo fue purificado por columna cromatográfica (Al₂O₃, hexano:AcOEt 9:1), obteniéndose el compuesto **18** como un sólido de color negro con un rendimiento del 8 %, p.f. >300 °C.

Caracterización:

FTIR. (pastilla, KBr, cm⁻¹): 3313 (N-H), 3038 (aromático C-H), 1602 (aromático C-C), 1503 (aromático C-C), 1233 (C-O), 1173 (C-O)

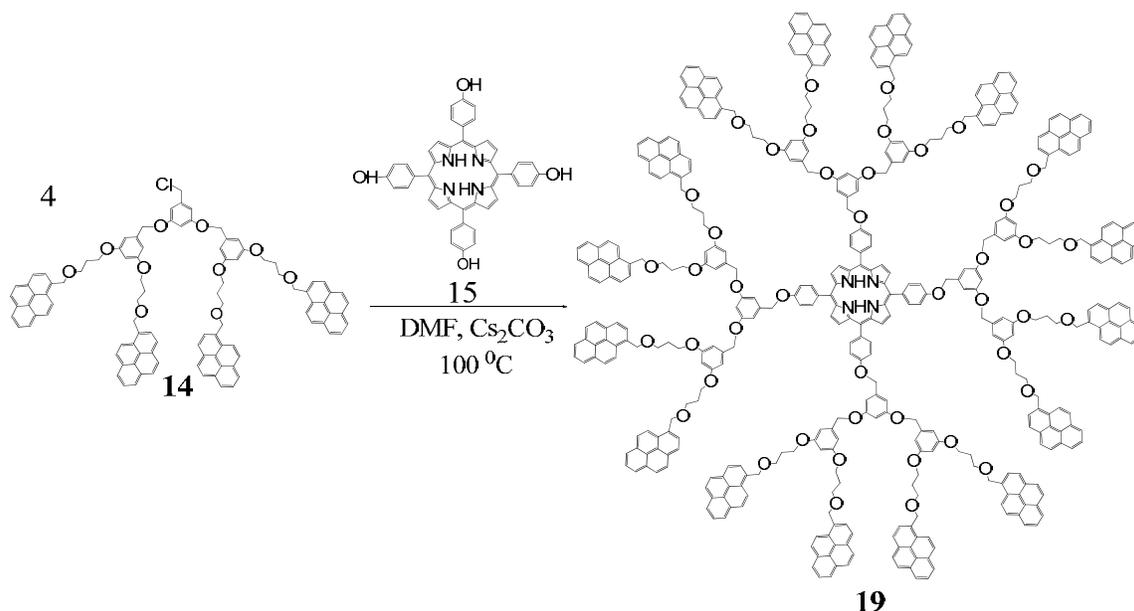
UV-vis (DMF, nm) λ : 652 (Q), 595 (Q), 555 (Q), 519 (Q), 423 (Soret), 345 (S₀→S₁), 329 (S₀→S₂), 315 (S₀→S₃)

¹H NMR (200 MHz, THF-d₈/DMSO-d₆) δ (ppm): 4.63 (s, 32H, CH₂-pireno), 5.66 (sa, 16H, CH₂-O), 5.77 (sa, 8H, CH₂-O), 6.18 (sa, 36H, Ar), 7.67 (d, 8H, Ar, *J*= 8.6 Hz), 7.97-8.50 (m, 144H, H_{pireno}), 8.69 (d, 8H, Ar, *J*= 8.6 Hz), 8.96 (s, 8H, pirrol)

¹³C NMR (50 MHz, THF-d₈/DMSO-d₆), δ (ppm): 64.6 (CH₂-O-Ar), 68.3 (CH₂-O-Ar), 70.6 (pireno-CH₂-O), 100.1 (HC_{Ar}), 101.8 (HC_{Ar}), 105.0 (HC_{Ar}), 114.6 (C_{Ar, porf}), 122.8-130.9 (C_{pireno}), 127.4 (C_{pirrol}), 128.3 (C_{Ar, porf}), 131.1 (C_{ipso, pireno}), 131.3 (C_{ipso}), 132.3 (C_{ipso}), 136.8 (C_{Ar, porf}), 138.3 (C_{ipso}), 141.4 (C_{pirrol}), 160.1 (C_{ipso})

EM. MALDI-TOF (DHB): 5567 m/z

5.4.2.- Síntesis de dendrímtero (19)



Esquema 15

A una solución de (5, 10, 15, 20, *tetrakis*-(4-hidroxifenil)-21*H*, 23*H*-porfirina) **15** (0.046 g, 0.067 mmol), carbonato de cesio (0.1 g, 0.27 mmol) en 20 mL de DMF anhidra, se adicionó el compuesto **14** (0.46 g, 0.27 mmol) disueltos en 10 mL de DMF, la mezcla de reacción fue colocada a reflujo (100 °C) y en agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno durante 5 días. La mezcla de reacción se llevo a temperatura ambiente, después fue filtrada sobre celita[®], el filtrado se llevo a sequedad utilizando alto vacio. El residuo fue purificado por columna cromatográfica (Al₂O₃, hexano:AcOEt 1:1), obteniéndose el compuesto **19** como un sólido de color negro con un rendimiento del 12 %, p.f. >300 °C.

Caracterización:

FTIR. (pastilla, cm⁻¹): 3312 (N-H), 3039 (aromático C-H), 2925 (aromático C-H), 1595 (aromático C-C), 1164 (C-O), 1063 (C-O)

UV-vis (CHCl₃, nm) λ: 693 (n-π*), 652 (Q), 594 (Q), 557 (Q), 519 (Q), 455 (n-π*), 423 (Soret), 345 (S₀→S₁), 278 (S₀→S₂), 244 (S₀→S₃)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃/CD₃OD) δ (ppm): 1.98 (sa, 32H, CH₂), 3.63 (sa, 32H, CH₂-O), 3.97 (sa, 32H, CH₂-O), 4.61 (sa, 16H, CH₂-O), 5.17 (sa, 32H, CH₂-pireno), 6.27 (sa, 36H, Ar), 7.22 (sa, 8H, Ar), 7.61-8.34 (m, 144H, pireno), 8.84 (sa, 8H, pirrol)

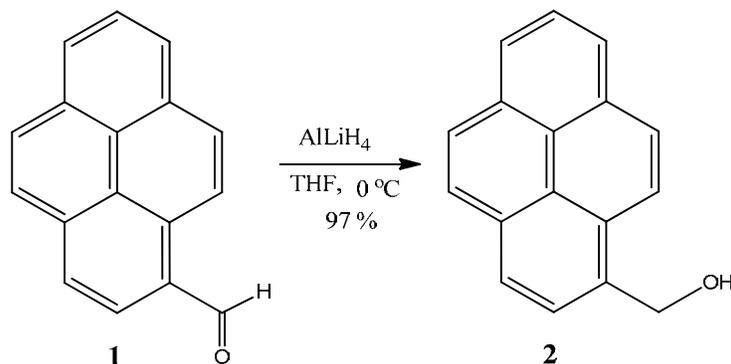
^{13}C NMR (50 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$), δ (ppm): 29.5 (CH_2), 60.1 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 64.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 66.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 68.7 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 71.5 (pireno- $\text{CH}_2\text{-O}$), 98.6 (HC_{Ar}), 105.8 (HC_{Ar}), 107.6 (HC_{Ar}), 113.1 ($\text{HC}_{\text{Ar, porf}}$), 119.6 (C_{pirrol}), 123.2-131.1 (C_{pireno}), 135.6 (C_{ipso}), 143.4 (C_{pirrol}), 158.6 (C_{ipso}), 159.9 (C_{ipso}), 160.13 (C_{ipso})
EM. MALDI-TOF (DHB): 6496 m/z

6.- Discusión de resultados

6.1.- Síntesis de dendrones de primera generación

6.1.1.- Síntesis de 1-piren-metanol (2)

Inicialmente se realizó la síntesis de 1-pirenmetanol **2**, partiendo de 1-pirencarboxaldehído **1**, mediante una reacción de reducción. Para ello se empleó una suspensión de hidruro de aluminio y litio en THF seco, a 0 °C, dejando la reacción en agitación constante durante 4 horas, bajo atmósfera de nitrógeno (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis del 1-pirenmetanol (2)

Este compuesto **2** fue inicialmente caracterizado por resonancia magnética nuclear de protones (RMN ¹H), en donde se observaron las siguientes señales: en 1.83 ppm un singulete que integra para un protón que corresponde al grupo OH, en 5.36 ppm un singulete que integra para dos protones correspondientes al grupo CH₂-O, además se observa un multiplete en 7.96-8.18 ppm que integra para ocho protones correspondientes al pireno, en 8.32 ppm se observa un doblete que integra para un protón correspondiente a la posición dos del pireno con una $J= 9.3$ Hz figura 1.

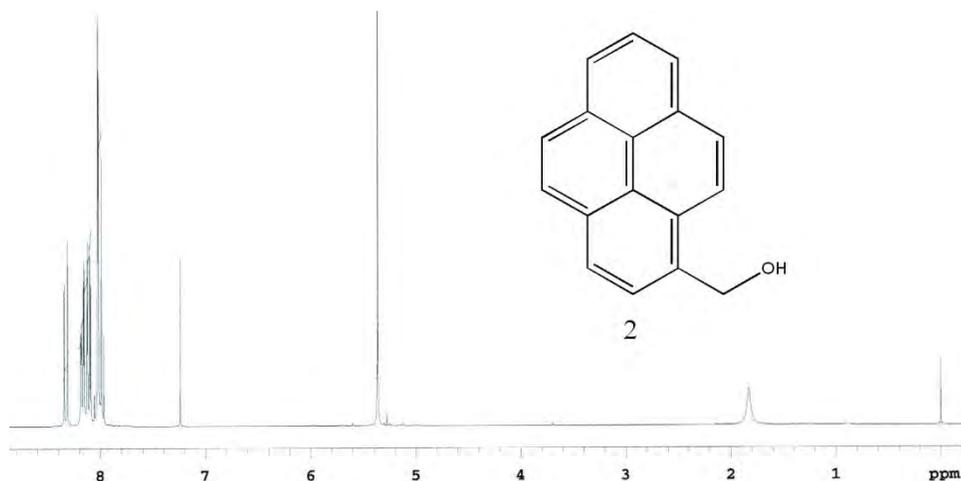
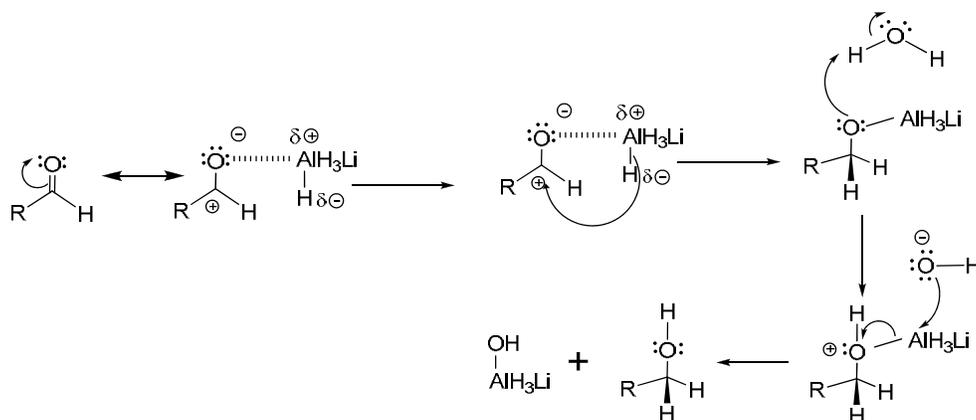


Figura 1. Espectro de RMN ^1H del 1-piren-metanol (2)

La síntesis de alcoholes es una de las reacciones más empleadas en síntesis orgánica, ya que éstos son buenos grupos precursores de bloques para la síntesis de nuevas moléculas; es por esta razón que se consideró importante discutir brevemente el mecanismo de la reacción de reducción con hidruro de aluminio y litio.

6.1.1.1.- Mecanismo de reacción de la reducción con hidruro de aluminio y litio

Como se muestra en el esquema 2, la adición nucleofílica de un hidrógeno en forma de ión hidruro al átomo de carbono del carbonilo, provoca la reducción de los aldehídos y se lleva a cabo utilizando NaBH_4 o LiAlH_4 , entre otros, que además de bases son potentes nucleófilos.⁴⁶



Esquema 2. Mecanismo de reacción de reducción de un aldehído con LiAlH_4

Afortunadamente, se lograron crecer cristales de la calidad necesaria para realizar estudios de difracción de rayos X, se presenta la estructura y celda cristalina del compuesto **2**, figura 2. En el arreglo que se presenta en la celda unitaria se pueden apreciar interacciones tipo puente de hidrógeno entre el oxígeno de un grupo hidroxilo con el hidrógeno de otro grupo hidroxilo, además se aprecia también, una interacción tipo π entre los dos pirenos.

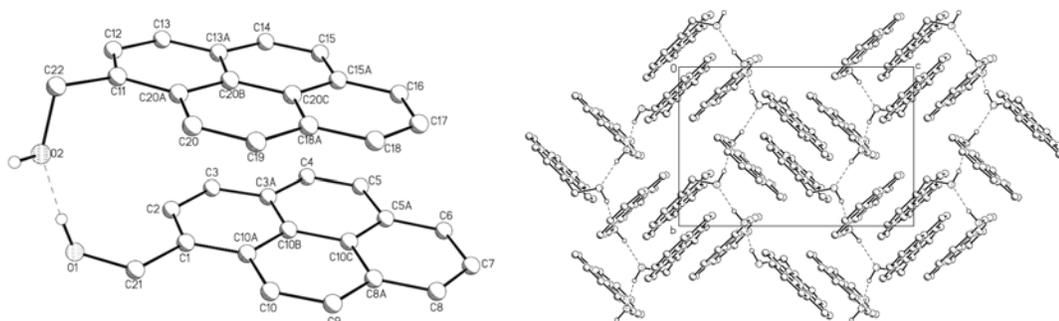
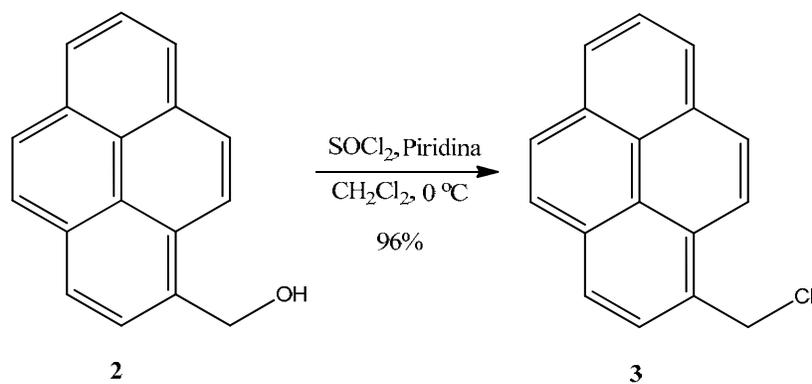


Figura 2. Estructura de rayos-X y su celda unitaria para el compuesto **2**. Longitudes de enlace seleccionadas [\AA]: O(1)-C(21)= 1.421, C(21)-C(1)= 1.508, C(1)-C(2)= 1.378. Ángulos seleccionados ($^\circ$): O(1)-C(21)-C(1)= 114.2, C(21)-C(1)-C(2)= 120.2, C(1)-C(2)-C(3)= 121.9. Distancia entre anillos [\AA]: C(20C)-C(10B)= 3.064 \AA .

Una vez obtenido, purificado y caracterizado el 1-pirenmetanol (**2**), se empleó para obtener el compuesto clorado.

6.1.2.- Síntesis de 1-clorometil-pireno (**3**)

Para llevar a cabo esta reacción se utilizó una solución de SOCl_2 en CH_2Cl_2 seco a $0\text{ }^\circ\text{C}$, a la cual se adicionó 1-piren-metanol (**2**). Posteriormente, se adicionó piridina, la mezcla de reacción se dejó bajo atmósfera de nitrógeno durante 7 horas, esquema 3.



Esquema 3. Síntesis del 1-clorometil-pireno (**3**)

En la figura 3, se muestra el espectro de RMN ^{13}C , en donde se observa en 44.7 ppm la señal correspondiente al $\text{CH}_2\text{-Cl}$, en 122.7-131.1 ppm las señales de los carbonos del pireno, finalmente en 131.9 ppm se observa la señal del carbón *ipso* del pireno.

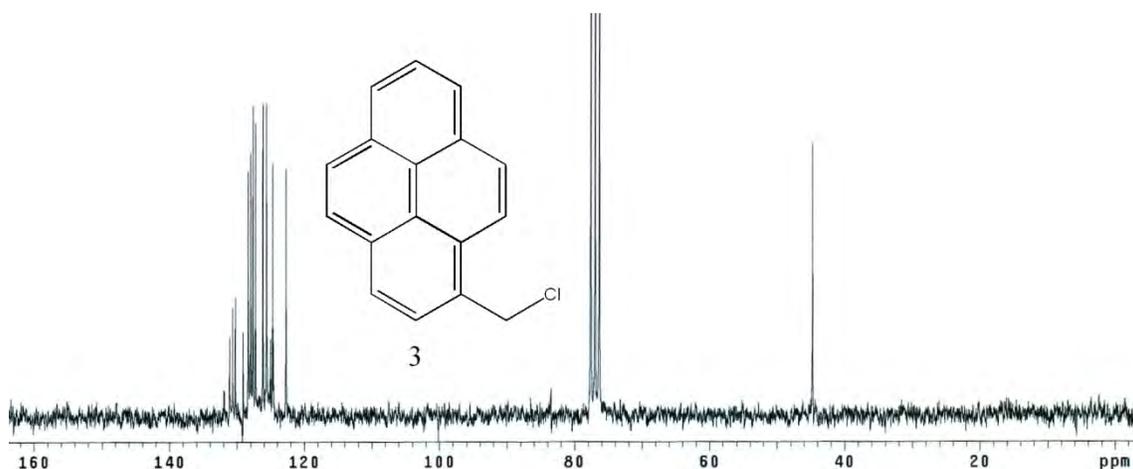
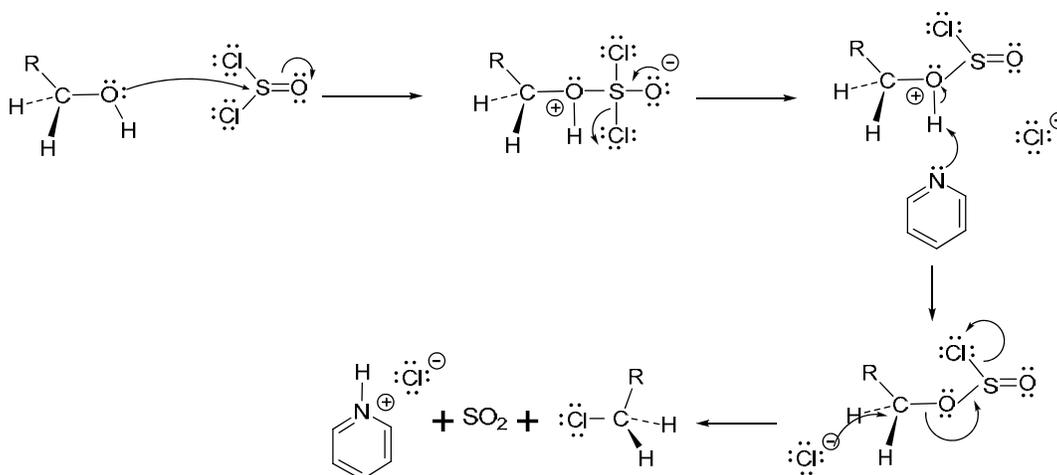


Figura 3. Espectro de RMN ^{13}C del 1-clorometil-pireno (**3**)

6.1.2.1.- Mecanismo de la reacción de un alcohol primario con SOCl_2

Debido a que el ión hidróxido es muy mal grupo saliente para ser desplazado por un nucleófilo en alcoholes primarios y secundarios, se emplea SOCl_2 , que convierte el ($-\text{OH}$) en un grupo saliente mucho mejor ($-\text{OSOCl}$), que puede ser expulsado con facilidad mediante un ataque nucleofílico esquema 4.⁴⁷

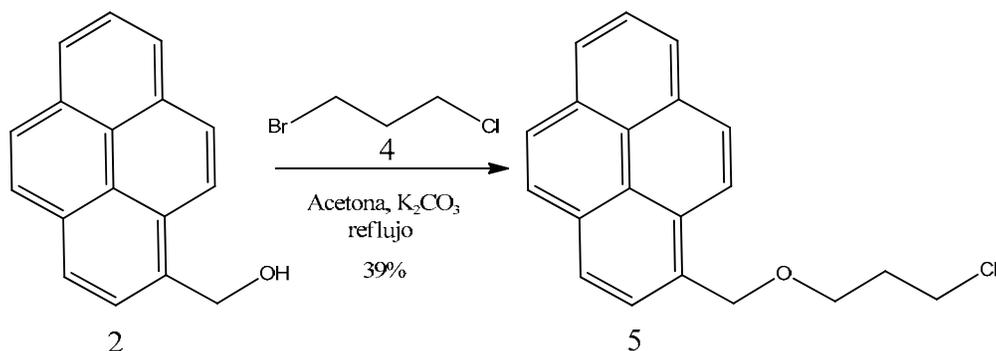


Esquema 4. Mecanismo de la reacción un alcohol primario con SOCl₂

Además, el 1-pirenmetanol (**2**) fue empleado para obtener otro derivado del pireno, realizando un acoplamiento con un compuesto dihalogenado, mediante una reacción de Williamson, obteniendo así la formación de un éter.

6.1.3.- Síntesis de 1-((3-cloropropoxi)metil)pireno (**5**)

Se utilizó una solución de 1-pirenmetanol (**2**), carbonato de potasio en acetona anhidra y la mezcla se calentó a reflujo con agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se adicionó 1-bromo-3-cloro propano (**4**) y la reacción se dejó bajo estas condiciones durante 7 días, esquema 5.



Esquema 5. Síntesis del 1-((3-cloropropoxi)metil)pireno (**5**)

Este compuesto fue caracterizado por RMN ^1H , en la figura 4 se observa en 2.03 ppm un quinteto que integra para dos protones del grupo $-\text{CH}_2-$ de la parte media del propilo con una $J= 6.0$ Hz, en 3.63 y 3.69 ppm dos tripletes que integra para dos protones cada uno correspondientes a los grupos $\text{CH}_2\text{-Cl}$ y $\text{CH}_2\text{-O}$ del propilo con una $J= 6.0$ Hz para cada uno, en 5.12 un singulete que integra para dos protones de pireno- $\text{CH}_2\text{-O}$, finalmente de 7.90-8.21 ppm se observa un multiplete que integra para ocho protones del pireno, en 8.30 ppm se observa un doblete que integra para un protón correspondiente a la posición dos del pireno con una $J= 9.2$ Hz.

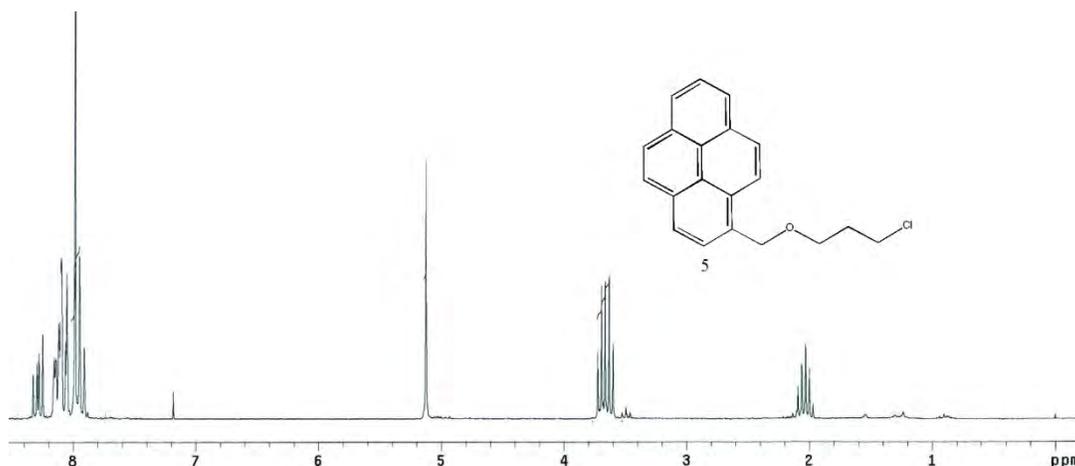
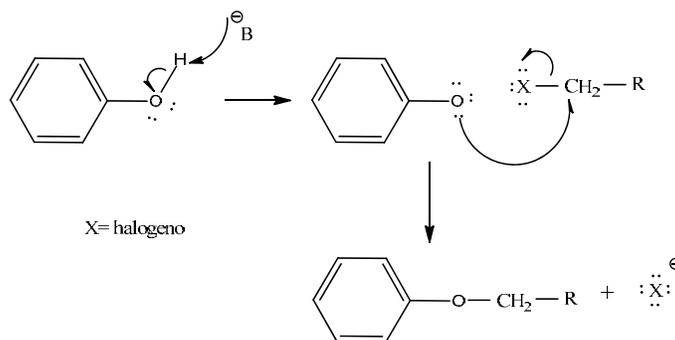


Figura 4. Espectro de RMN ^1H del 1-((3-cloropropoxi)metil)pireno (5)

6.1.3.1.- Mecanismo de reacción de Williamson para la formación de éteres

La formación de éteres mediante una reacción de Williamson se da por un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ esquema 6, en la cual la base reacciona con el fenol extrayendo el protón, el siguiente paso es el ataque del nucleófilo hacia el carbón que sostiene al halógeno, este último saliendo con el par de electrones que tenía en el enlace que estaba formando.⁴⁸



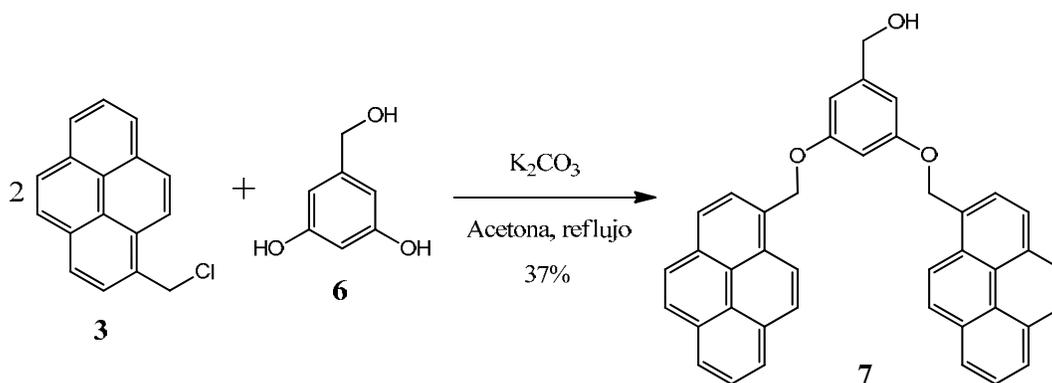
Esquema 6. Mecanismo de la reacción de Williamson para formar éteres

Los rendimientos que se obtuvieron para esta reacción son de 39%, esto es debido que se empleó (K_2CO_3), el cual es una base débil, con lo cual, la formación del ion alcóxido no se lleva a cabo en su totalidad, pero se logra recuperar la materia prima que no reacciona.

Una vez obtenidos, purificados y caracterizados los compuestos (**3** y **5**), éstos fueron empleados en la siguiente etapa para la obtención de los dendrones de primera generación. Para ello se hizo un acoplamiento con el alcohol 3,5-dihidroxibencílico, lo que nos permitiría realizar no solo reacciones de activación y acoplamiento para obtener los dendrímeros de primera generación o bien para sintetizar los dendrímeros de segunda generación.

6.1.4.- Síntesis de 1(3,5-bis(piren-1-ilmetoxi)fenil)metanol (**7**)

Para esta síntesis se empleó una mezcla del alcohol 3,5-dihidroxibencílico **6** en acetona anhidra y carbonato de potasio, la cual fue colocada a reflujo y en agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se adicionó 1-clorometil-pireno **3** disuelto en acetona anhidra y la reacción se dejó bajo estas condiciones durante 7 días, esquema 7.



Esquema 7. Síntesis del 1(3,5-bis(piren-1-ilmetoxi)fenil)metanol (**7**)

Para este compuesto en el espectro de masas figura 5, se observa a 568 m/z el pico correspondiente al ion molecular, también se puede observar el pico base a 215 m/z del catión que se forma debido a su gran estabilidad como sistema aromático.

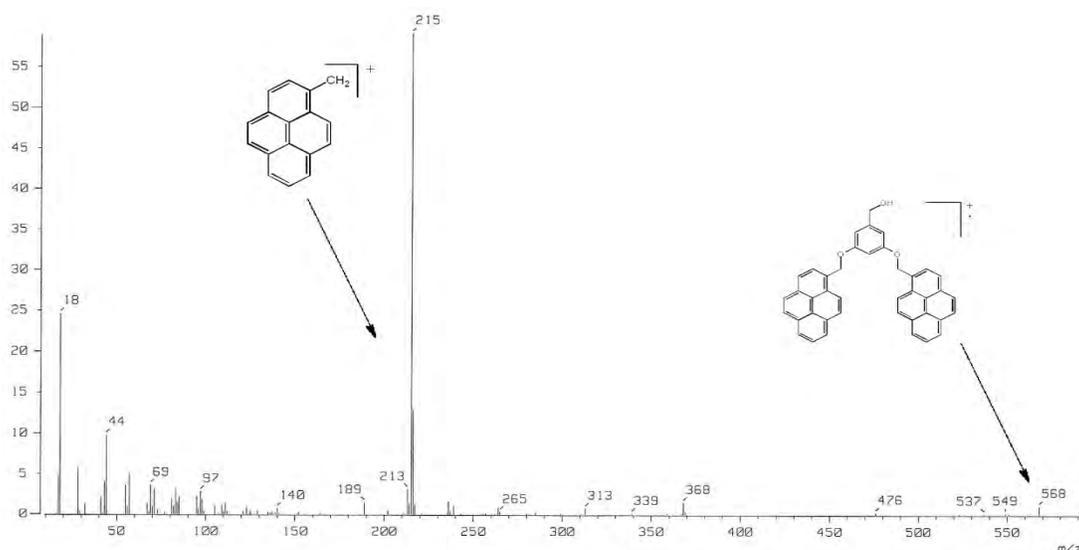
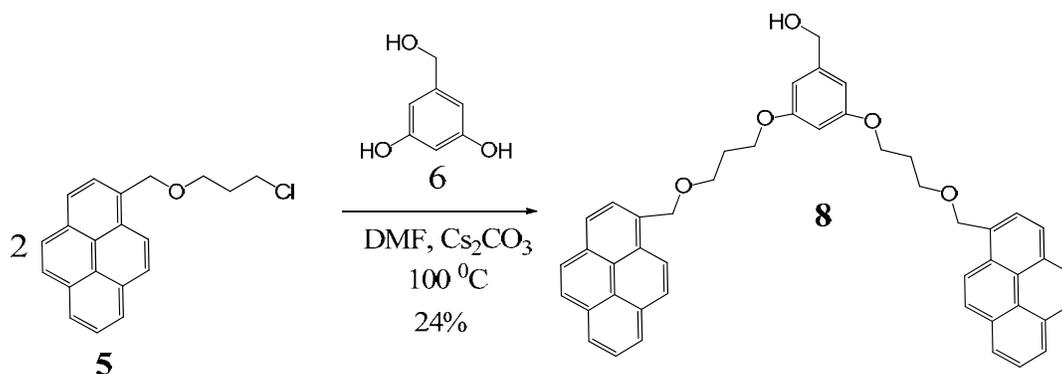


Figura 5. Espectro de masas del 1-(3,5-bis(piren-1-ilmetoxi)fenil)metanol (**7**)

Los rendimientos que se obtuvieron para esta reacción son de 37%, esto es debido nuevamente al tipo de base que se empleó (K_2CO_3), el cual es una base débil, con lo cual, la formación del ion alcóxido no se lleva a cabo en su totalidad, pero se logra recuperar la materia prima que no reaccionó.

6.1.5.- Síntesis de (3,5-bis(3-(piren-1-ilmetoxi)propoxi)fenil)metanol (**8**)

En esta síntesis se empleó una mezcla del alcohol 3,5 dihidroxibencílico **6** en DMF anhidra y carbonato de cesio, se colocó a 100 °C y en agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno, posteriormente se adicionó 1-((3-cloropropoxi)metil) pireno **5** disuelto en DMF anhidra, la reacción se dejó bajo estas condiciones durante 3 días, esquema 8.



Esquema 8. Síntesis del (3,5-bis(3-(piren-1-ilmetoxi)propoxi)fenil)metanol (**8**)

Este compuesto se caracterizó básicamente por RMN ^1H figura 6, en donde se pueden observar las siguientes señales: en 1.68 ppm una señal ancha que integra para un protón del grupo OH, en 2.03 ppm un multiplete que integra para cuatro protones asignados al grupo $-\text{CH}_2-$ de la parte media del propilo, en 3.73 ppm un triplete que integra para cuatro protones del grupo $\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ar}$ con una $J= 6.0$ Hz, en 3.90 ppm un triplete que integra para cuatro protones correspondientes al grupo CH_2-O con una $J= 6.0$ Hz, en 4.35 ppm un singulete que integra para dos protones del grupo $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{OH}$, en 5.15 ppm se observa un sigulete que integra para cuatro protones del metileno pireno- CH_2-O , en 6.11 ppm un triplete que integra para un protón del anillo aromático trisustituido con una constante de acoplamiento $J= 2.2$ Hz, en 6.21 ppm un doblete que integra para dos protones asignados al anillo aromático con una constante de acoplamiento $J= 2.2$ Hz, finalmente de 7.88 a 8.13 ppm se observa un multiplete que integra para dieciséis protones correspondientes a las dos unidades de pireno, en 8.25 ppm se observa un doblete que integra para dos protones correspondientes a la posición dos del pireno con una $J= 9.2$ Hz.

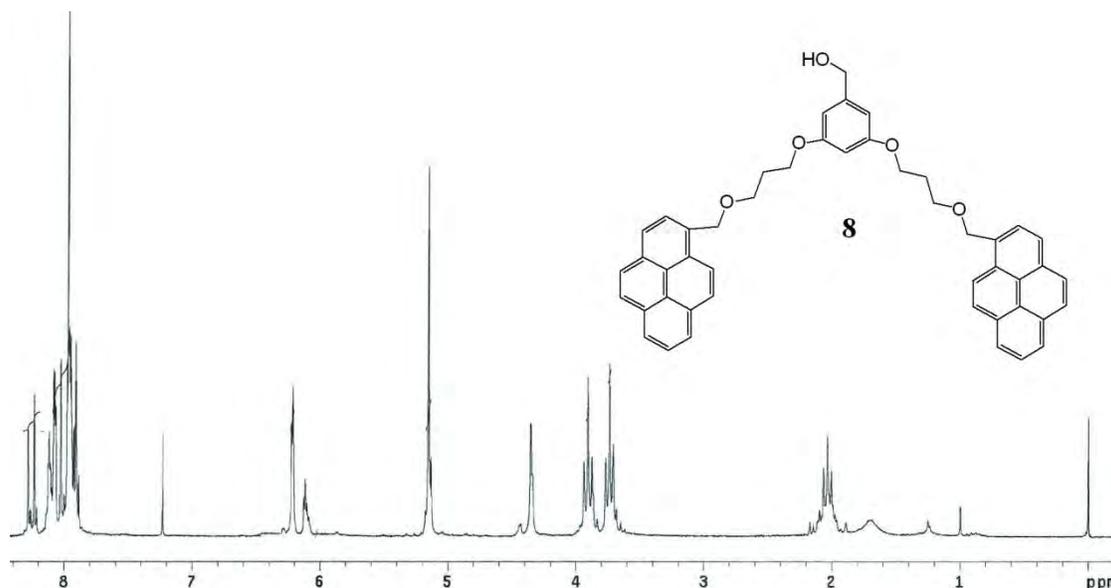


Figura 6. Espectro de RMN ^1H del (3,5-bis(3-(piren-1-ilmetoxi)propoxi)fenil)metanol (**8**)

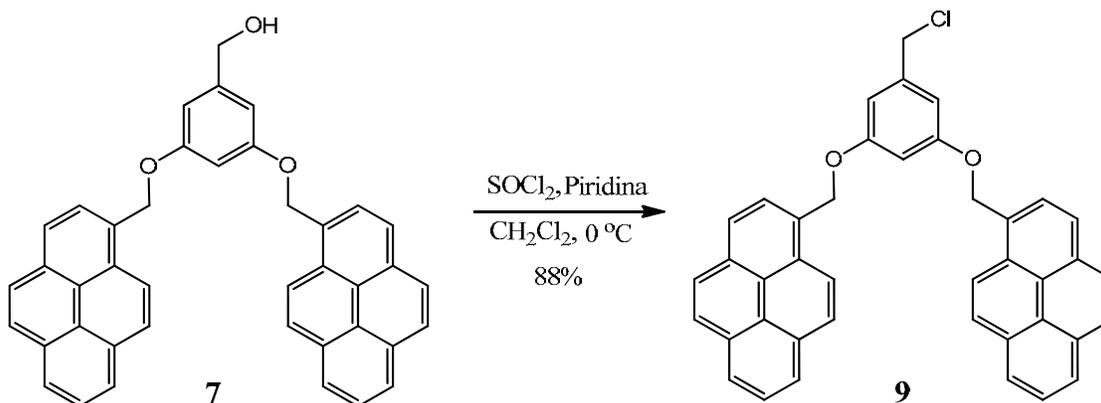
Como se puede observar, en la síntesis de los dendrones no activados de primera y segunda generación, se emplearon dos metodologías diferentes; en el primer caso para el dendrón **7** se empleó acetona y carbonato de potasio, obteniéndose un rendimiento de 37

% . Sin embargo, cuando se realizó la síntesis del dendrón **8** esta metodología dio muy bajos rendimientos (8 %), razón por la cual se empleó una base más fuerte y un disolvente con mayor punto de ebullición, lo que permite una mejor solvatación y activación del halogenuro de alquilo. Esto se logró con carbonato de cesio y DMF obteniéndose un rendimiento del 24 %. Además, se logró recuperar materia prima sin reaccionar.

Una vez obtenidos y caracterizados los dendrones de primera generación en su totalidad por las técnicas espectroscópicas (RMN ^1H , RMN ^{13}C , IR, UV, espectrometría de masas) se procedió a activarlos mediante una reacción de cloración.

6.1.6.- Síntesis 1,1'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi)bis(metilen)dipireno (**9**)

Se empleó una solución del compuesto **7** en CH_2Cl_2 y SOCl_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente se adicionó piridina y la mezcla de reacción se dejó en atmósfera de nitrógeno con agitación constante durante 5 horas, esquema 9.



Esquema 9. Síntesis del 1,1'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi)bis(metilen)dipireno (**9**)

Este compuesto fue caracterizado principalmente por espectroscopía de infrarrojo figura 7. En el espectro no se observa la presencia de la banda característica para las vibraciones de los grupos O-H.

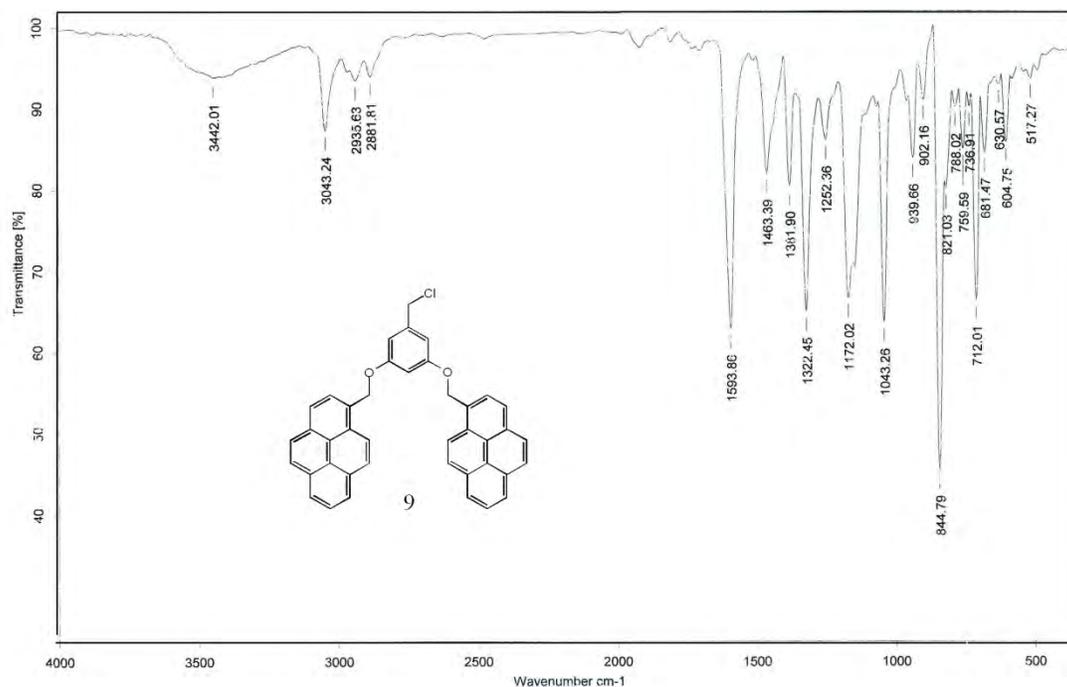


Figura 7. Espectro de IR del 1,1'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi)bis(metilen)dipireno (**9**)

En el espectro de RMN ¹H de este compuesto figura 8, se observa en 4.60 ppm un singlete que integra para dos protones del grupo CH₂-Cl, en 5.76 ppm un singlete que integra para cuatro protones de pireno-CH₂-O, en 6.84 ppm un singlete que integra para tres protones del anillo aromático, finalmente en 8.00-8.33 ppm se observa un multiplete que integra para dieciocho protones del pireno.

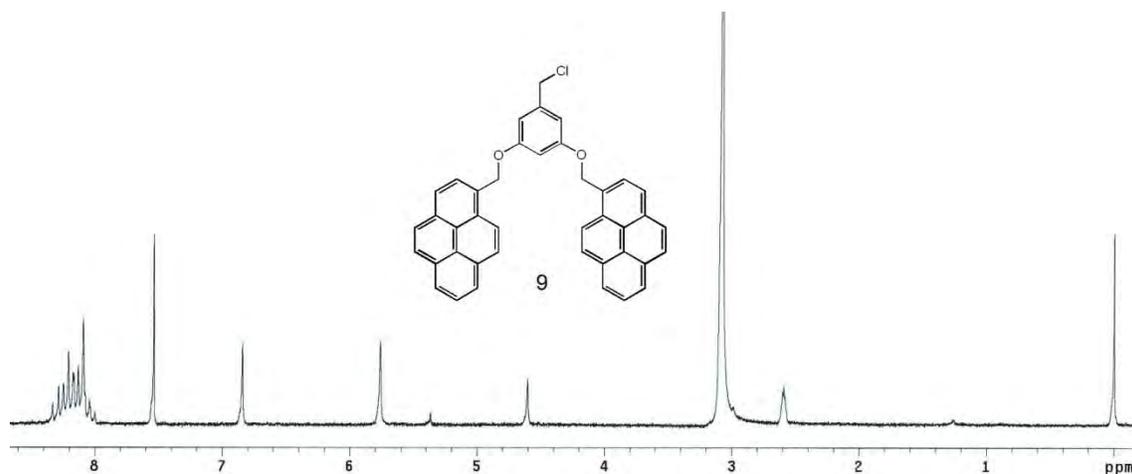
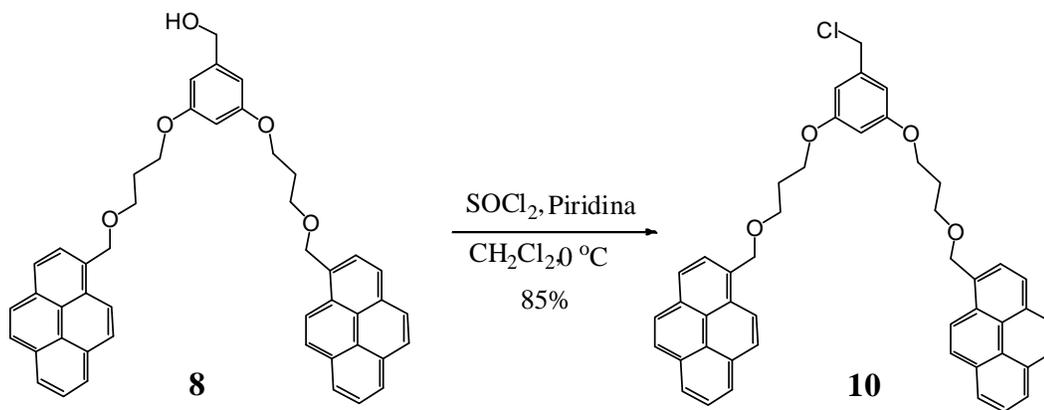


Figura 8. Espectro de RMN ¹H del 1,1'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi)bis(metilen)dipireno (**9**)

De igual manera se procedió a realizar la cloración del otro dendrón de primera generación **8**.

6.1.7.- Síntesis del 1,1'-((((5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi))bis(propano-3,1-diil))bis(oxi)) bis(metilen))dipireno (**10**)

Se utilizó una solución del compuesto **8** en CH_2Cl_2 y SOCl_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$, se adicionó piridina, la mezcla de reacción se dejó bajo atmósfera de nitrógeno con agitación constante durante 5 horas, esquema 10.



Esquema 10. Síntesis del 1,1'-((((5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi))bis(propano-3,1-diil))bis(oxi)) bis(metilen))dipireno (**10**)

Este compuesto fue caracterizado por RMN ^{13}C figura 9, en el espectro se observa en 29.6 ppm la señal para el carbono del metileno CH_2 , en 46.3 la señal del carbono del metileno unido a cloro $\text{CH}_2\text{-Cl}$, en 64.5 y 66.3 ppm se observan las dos señales de los metilenos unidos a oxígeno $\text{CH}_2\text{-O}$, en 71.7 ppm se observa la señal del metileno unido a pireno (pireno- $\text{CH}_2\text{-O}$), en 100.8 ppm se observa la señal del carbono protonado del anillo aromático, en 106.7 ppm se observa una señal correspondiente a los dos carbonos protonados del anillo aromático, de 124.1-130.5 ppm se observan las señales de los carbonos del pireno, en 130.9 ppm se observa la señal del carbono *ipso* del pireno, en 141.3 y 159.9 ppm se observa las señales de los carbonos *ipso* del anillo aromático.

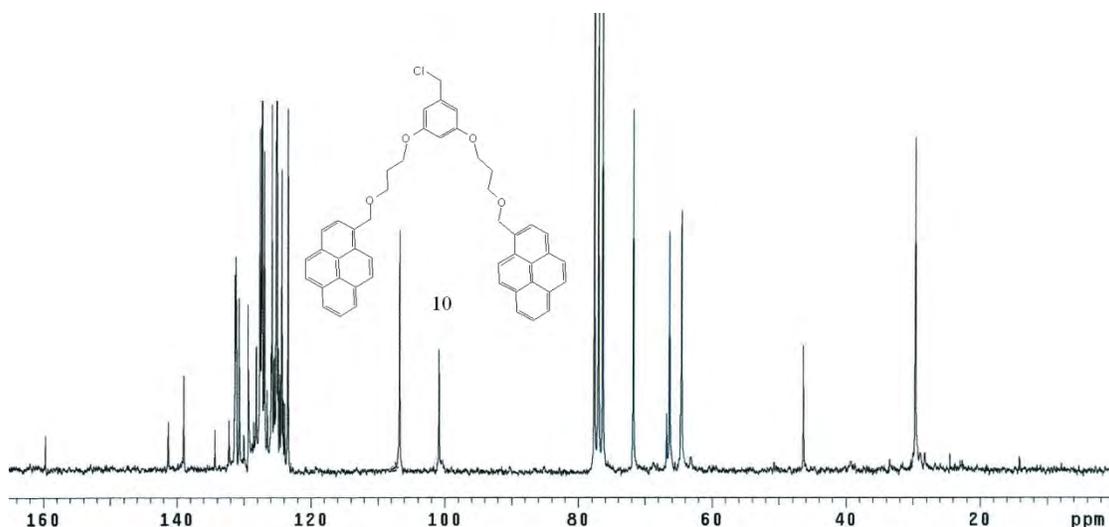


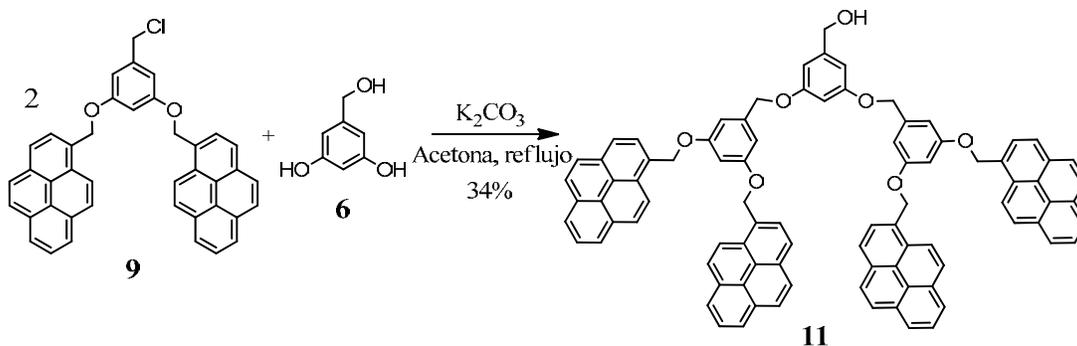
Figura 9. Espectro de RMN ^{13}C del 1,1'-((((5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi))bis(propano-3,1-diil))bis(oxi)) bis(metilen)dipireno (**10**)

Una vez obtenidos y caracterizados por todas las espectroscopías (RMN ^1H , RMN ^{13}C , IR, UV, espectrometría de masas) los dendrones activados de primera generación, se procedió a realizar la síntesis de los dendrones de segunda generación.

6.2.- Síntesis de dendrones de segunda generación

6.2.1.- Síntesis de (3,5-bis(3,5-bis(piren-1-ilmetoxi)benziloxi)fenil)metanol (**11**)

Se empleó una solución del alcohol 3,5 dihidroxibencílico **6** en acetona anhidra y carbonato de potasio, se adicionó el compuesto **9** disuelto en acetona anhidra, la mezcla de reacción se colocó a reflujo y en agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno durante 7 días, esquema 11.



Esquema 11. Síntesis del (3,5-bis(3,5-bis(piren-1-ilmetoxi)benziloxi)fenil) metanol (**11**)

En el espectro de ^1H NMR figura 10, se pueden observar las siguientes señales; un singlete en 2.19 ppm que integra para un protón correspondiente al grupo OH, en 4.58 ppm se observa un singlete que integra para dos protones del Ar-CH₂-OH, en 5.03 ppm se observa un singlete que integra para cuatro protones correspondientes al grupo Ar-CH₂-O-Ar, en 5.75 ppm un singlete que integra para ocho protones correspondientes al metileno unido a pireno, en 6.85 ppm se observa un multiplete que integra para nueve protones asignados a los anillos aromáticos, finalmente de 7.97 a 8.32 ppm se observa un multiplete que integra para treinta y seis protones correspondientes a las unidades de pireno.

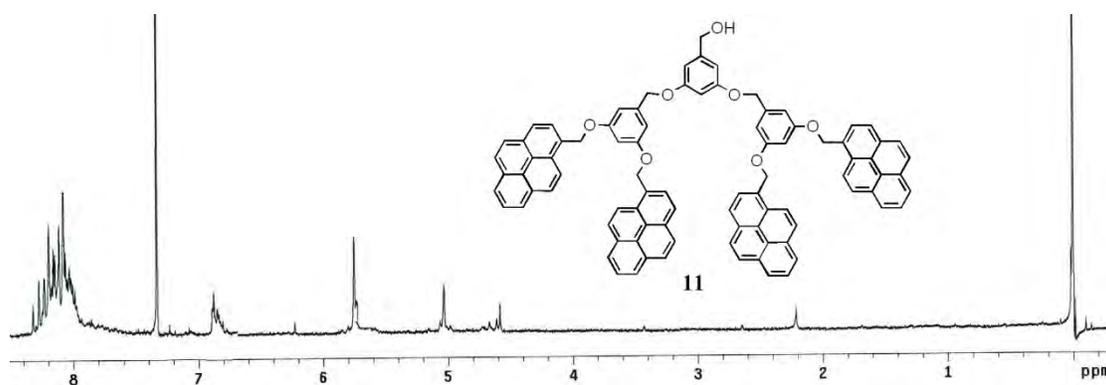
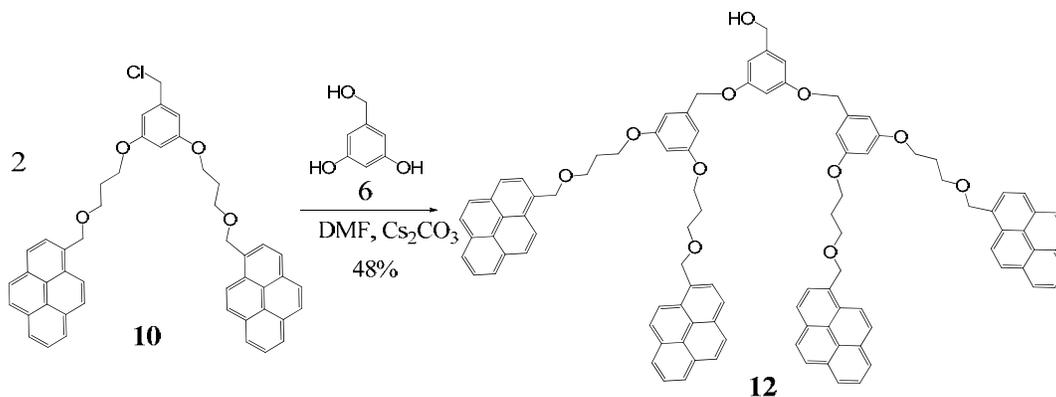


Figura 10. Espectro de RMN ^1H del (3,5-bis(3,5-bis(piren-1-ylmetoxi)benziloxi)fenil)metanol (**11**)

6.2.2.- Síntesis del (3,5-bis(3,5-bis(piren-1-ilmetoxi)benziloxi)fenil)metanol (**12**)

Se empleó una solución del alcohol 3,5 dihidroxibencílico **6** en DMF anhidra y carbonato de cesio, se adicionó el compuesto **10** disuelto en DMF anhídoro, la mezcla de reacción se colocó a 100 °C durante 3 días, esquema 12.



Esquema 12. Síntesis del (3,5-bis(3,5-bis(piren-1-ilmetoxi)benziloxi)fenil)metanol (**12**)

Este compuesto se caracterizó por NMR ^{13}C figura 11. En el espectro se pueden observar las siguientes señales; en 29.6 ppm una señal asignada al carbono del metileno CH_2 , en 61.8, 64.5, 66.5 y 69.3 ppm las señales correspondientes a los carbonos de los metilenos unidos a oxígeno $\text{CH}_2\text{-O}$, en 71.8 ppm la señal para el carbón del metileno unido a pireno (pireno- CH_2), en 100.4, 104.7, 105.5 y 105.7 ppm se observan las señales para los carbonos de los anillos aromáticos, y de 123.1 a 129.3 ppm se observan las señales para los carbonos del pireno, en 130.7 ppm se observa la señal para el carbono ipso del pireno, en 131.2, 131.3, 160.1 ppm las señales para los carbonos ipso de los anillos aromáticos.

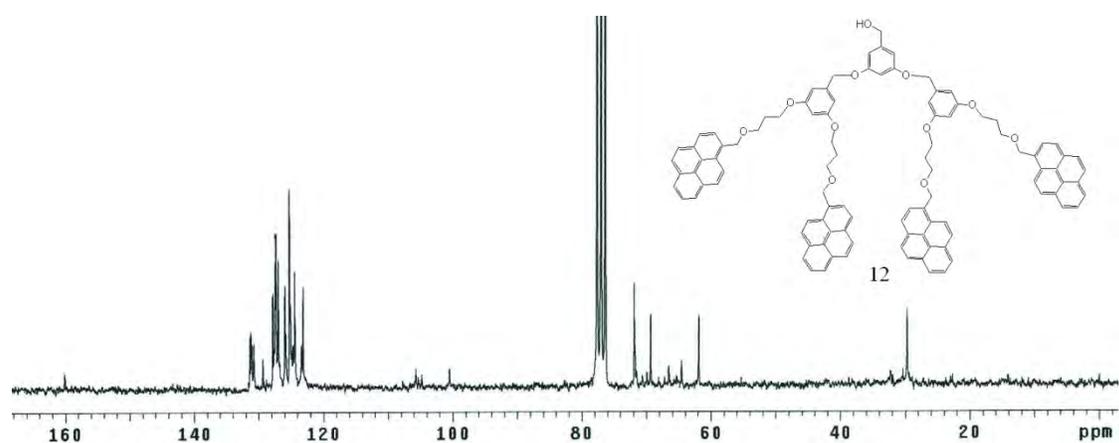
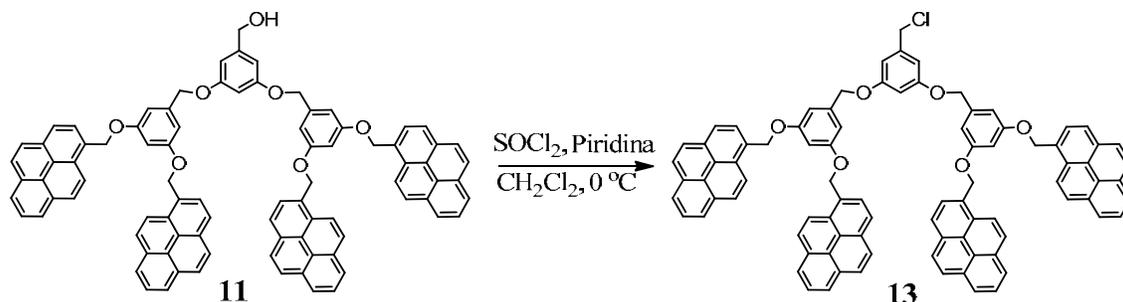


Figura 11. Espectro de RMN ^{13}C del (3,5-bis(3,5-bis(pireno-1-ilmetoxi)benziloxi)fenil)metanol (**12**)

En la síntesis de los dendrones no activados de segunda generación compuestos **11** y **12** los rendimientos fueron bajos, además, la solubilidad del compuesto **11** disminuyó en gran medida debido a la presencia de un gran número de anillos aromáticos. Una vez obtenidos y caracterizados los compuestos **11** y **12** se procedió a realizar la activación de los dendrones.

6.2.3.- Síntesis del 1,1',1'',1'''-(5,5'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi)bis(metilen) bis (bencen-5,3,1-triil))tetrakis(oxi)tetrakis (metilen) tetrapireno (13)

Se empleó una solución del compuesto **11** en CH_2Cl_2 y SOCl_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente se adicionó piridina y la mezcla de reacción se dejó en atmósfera de nitrógeno con agitación constante durante 5 horas, esquema 13.

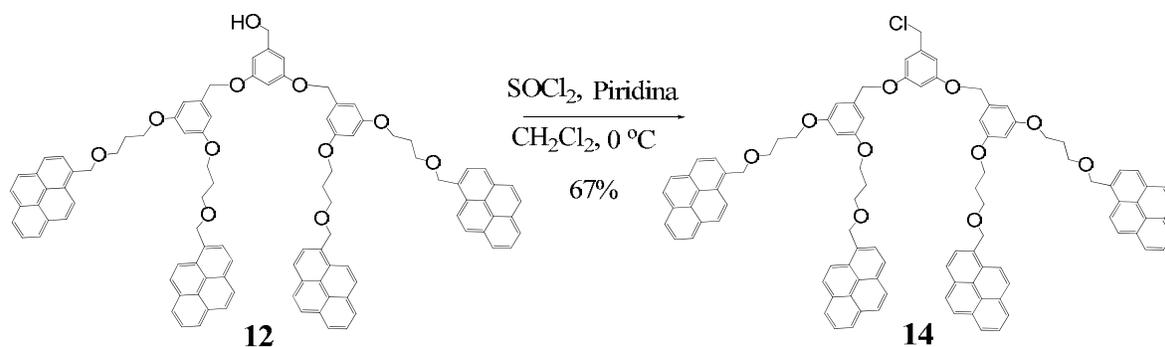


Esquema 13. Síntesis del 1,1',1'',1'''-(5,5'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi)bis (metilen) bis(bencen-5,3,1-triil))tetrakis(oxi)tetrakis(metilen) tetrapireno (**13**)

El dendrón de segunda generación **13** resultó ser inestable ya que se hidrolizaba rápidamente al contacto con el medio ambiente por lo que no se pudo caracterizar ni cuantificar el rendimiento de la reacción. Sin embargo, se evaporó el disolvente, se lavó con hexano y se mantuvo en refrigeración para ser empleado en la siguiente etapa de reacción.

6.2.4.- Síntesis de 1,1',1'',1'''-(3,3',3'',3'''-(5,5'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi)bis (metilen) bis(bencene-5,3,1-triil))tetrakis(oxi)tetrakis(propan-3,1-diil))tetrakis (oxi)tetrakis (metilen)tetrapireno (14)

Se empleó una solución del compuesto **12** en CH_2Cl_2 y SOCl_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente se adicionó piridina y la mezcla de reacción se dejó en atmósfera de nitrógeno con agitación constante durante 6 horas, esquema 14.



Esquema 14. Síntesis del 1,1',1'',1'''-(3,3',3'',3'''-(5,5'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi)bis(metilen)bis(bencene-5,3,1-triil))tetrakis(oxi)tetrakis(propan-3,1-diil))tetrakis(oxi)tetrakis(metilen)tetrapireno (**14**)

En el espectro de ^1H NMR figura 12, se pueden observar las siguientes señales; en 2.01 ppm un multiplete que integra para ocho protones asignados al grupo $-\text{CH}_2-$ de la parte interna del propóxido, en 3.77 ppm un multiplete que integra para dieciséis protones del grupo CH_2-O del propóxido, en 4.25 ppm un singulete que integra para dos protones del grupo $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Cl}$, en 5.16 ppm se observa un singulete que integra para cuatro protones del metileno $\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ar}$, en 5.20 ppm se observa un singulete que integra para ocho protones pireno- CH_2-O , en 6.21 ppm una señal ancha que integra para tres protones del anillo aromático trisustituido, en 6.42 ppm una señal ancha que integra para seis protones asignados al anillo aromático, finalmente de 7.94 a 8.33 ppm se observa un multiplete que integra para treinta y seis protones correspondientes a las cuatro unidades del pireno.

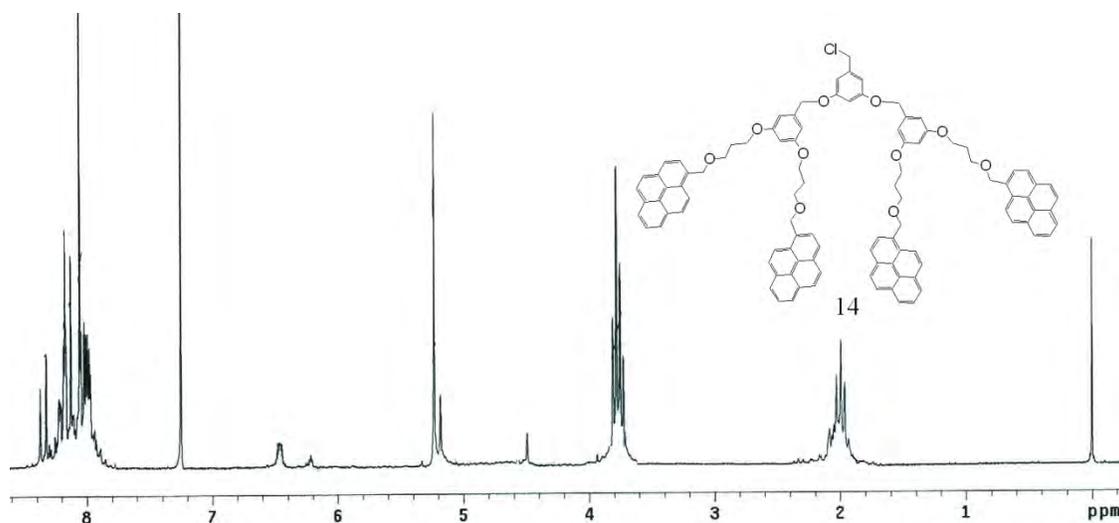


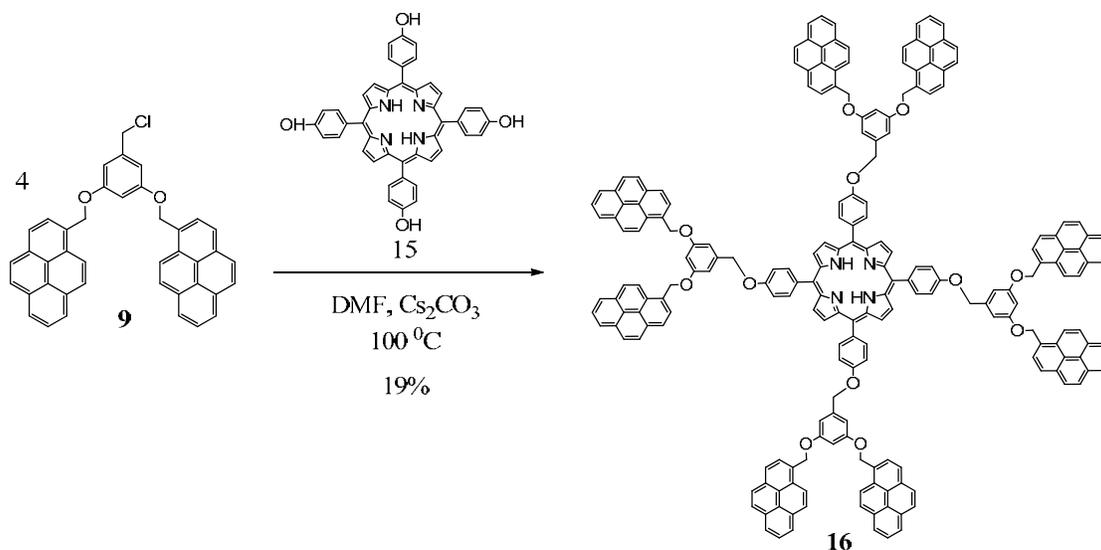
Figura 12. Espectro de RMN ^1H del 1,1',1'',1'''-(3,3',3'',3''')-(5,5'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi) bis(metilen)bis(bencene-5,3,1-triil))tetrakis(oxi)tetrakis(propan-3,1-diil))tetrakis(oxi) tetrakis (metilen)tetrapireno (**14**)

6.3.- Síntesis de dendrímeros de primera generacion

Para la síntesis de los dendrímeros de primera generación, se emplearon los dendrones activados (compuestos **9** y **10**) sintetizados y caracterizados anteriormente, acoplándolos a un centro porfirínico, mediante una reacción tipo Williamson.

6.3.1.- Síntesis del dendrímero (16)

Esta síntesis se llevó a cabo empleando una mezcla de (5, 10, 15, 20, *tetrakis*-(4-hidroxifenil)-21*H*, 23*H*-porfirina) **15** en DMF anhidra y carbonato de cesio, la cual fue colocada en agitación bajo atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos, posteriormente se adicionó el compuesto **9** disuelto en DMF, la reacción se colocó a 100 °C durante 5 días, esquema 15.



Esquema 15. Síntesis del dendrímero (**16**)

Este compuesto fue caracterizado inicialmente por RMN ^1H figura 13. En el espectro se puede observar una señal ancha en 5.42 ppm, la cual fue asignada a los protones del metileno unido a oxígeno, en 5.97 ppm una señal ancha correspondiente a los protones del metileno unido a pireno, en 6.90 ppm, una señal ancha correspondiente a los protones de los anillos aromáticos, en 7.66 ppm un doblete asignado a los protones del anillo aromático unido a la porfirina con una constante de acoplamiento $J= 8.4$ Hz, de 7.92 en 8.54 ppm se observa un multiplete correspondiente a los protones de las dos unidades de pireno, en 8.68 ppm se observa un doblete asignado a los protones del anillo aromático unido a la porfirina con una constante de acoplamiento $J= 8.4$ Hz, y finalmente en 8.95 se observa una señal ancha que corresponde a los protones de los anillos de pirrol de la porfirina.

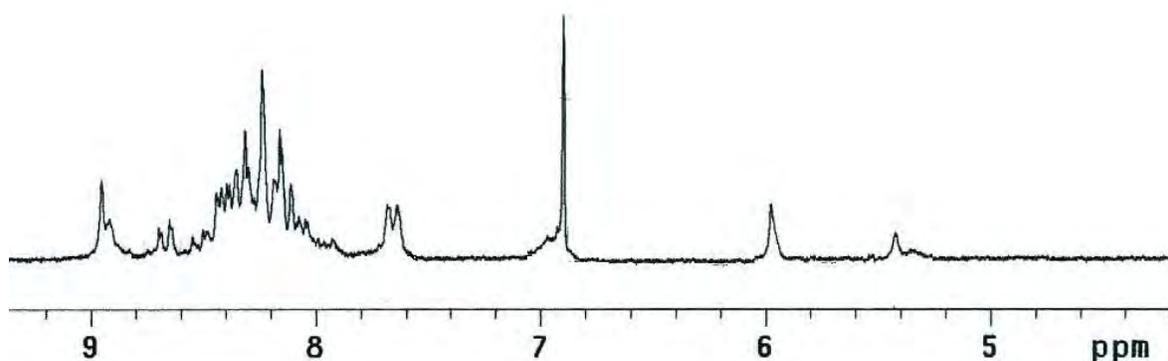
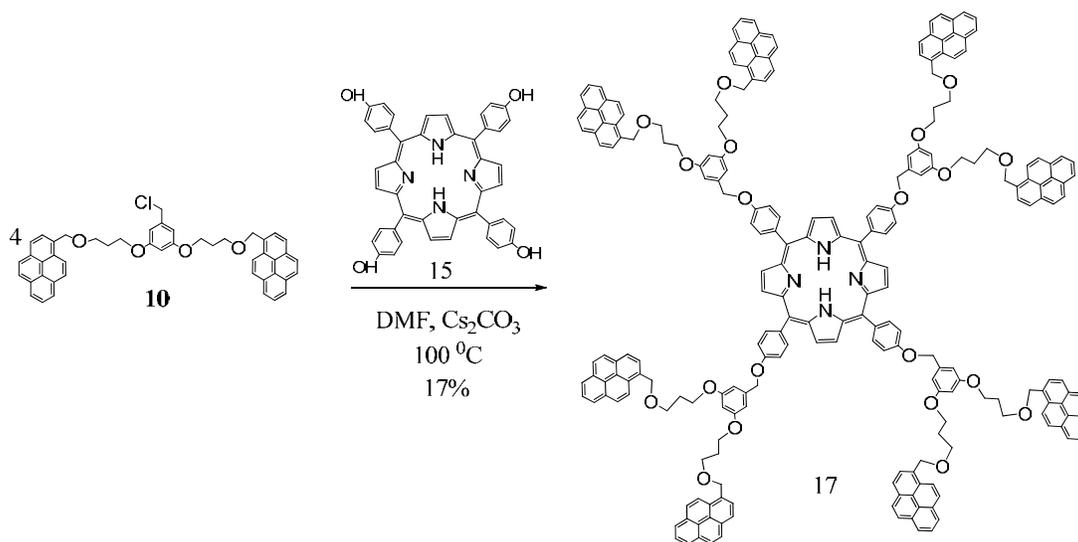


Figura 13. Espectro RMN ^1H del dendrímero (**16**)

Por espectrometría de masas MALDI-TOF se confirmó la obtención del dendrímero de primera generación (compuesto **16**), observándose el ion molecular a 2879 m/z.

6.3.2.- Síntesis de dendrímero (**17**)

Esta síntesis se llevó a cabo empleando una mezcla de (5, 10, 15, 20, *tetrakis*-(4-hidroxifenil)-21*H*, 23*H*-porfirina) **15** en DMF anhidra y carbonato de cesio, la cual fue colocada en agitación bajo atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos, posteriormente se adicionó el compuesto **10** disuelto en DMF y la reacción se colocó a 100 °C durante 5 días, esquema 16.



Esquema 16. Síntesis del dendrímero (**17**)

Este compuesto fue caracterizado principalmente por RMN ¹H figura 14. En el espectro se puede observar una señal ancha en 2.09 ppm, la cual fue asignada a los protones del metileno de la cadena alifática, en 3.81 y 4.03 ppm dos señales anchas correspondientes a los protones CH₂-O del propilo, en 5.18 ppm, una señal ancha de los protones de los grupos CH₂-O de los bencilóxi, en 5.88 ppm una señal ancha correspondiente a los protones de los CH₂ unidos a pireno, en 6.43 ppm se observa una señal ancha de los protones del anillo aromático, en 6.58 ppm una señal ancha que integra

para ocho protones del anillo aromático, en 7.12 ppm una señal ancha que integra de protones del anillo aromático unido a la porfirina, de 7.68 a 8.12 ppm se observa un multiplete correspondiente a los protones del los pirenos, en 8.22 ppm se observa una señal ancha asignada a los protones del anillo aromático unido a la porfirina, y finalmente en 8.82 ppm se observa una señal ancha correspondientes a los protones del pirrol.

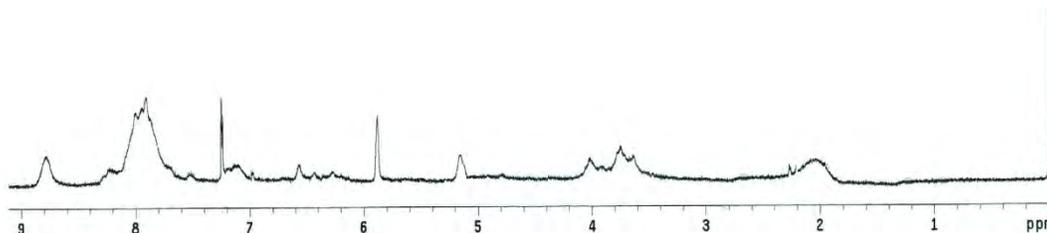


Figura 14. Espectro RMN ^1H del dendrímero (17)

Por espectrometría de masas MALDI-TOF se confirmó la obtención del dendrímero de primera generación (compuesto 17). En espectro se puede observar el ion molecular a 3343 m/z figura 15.

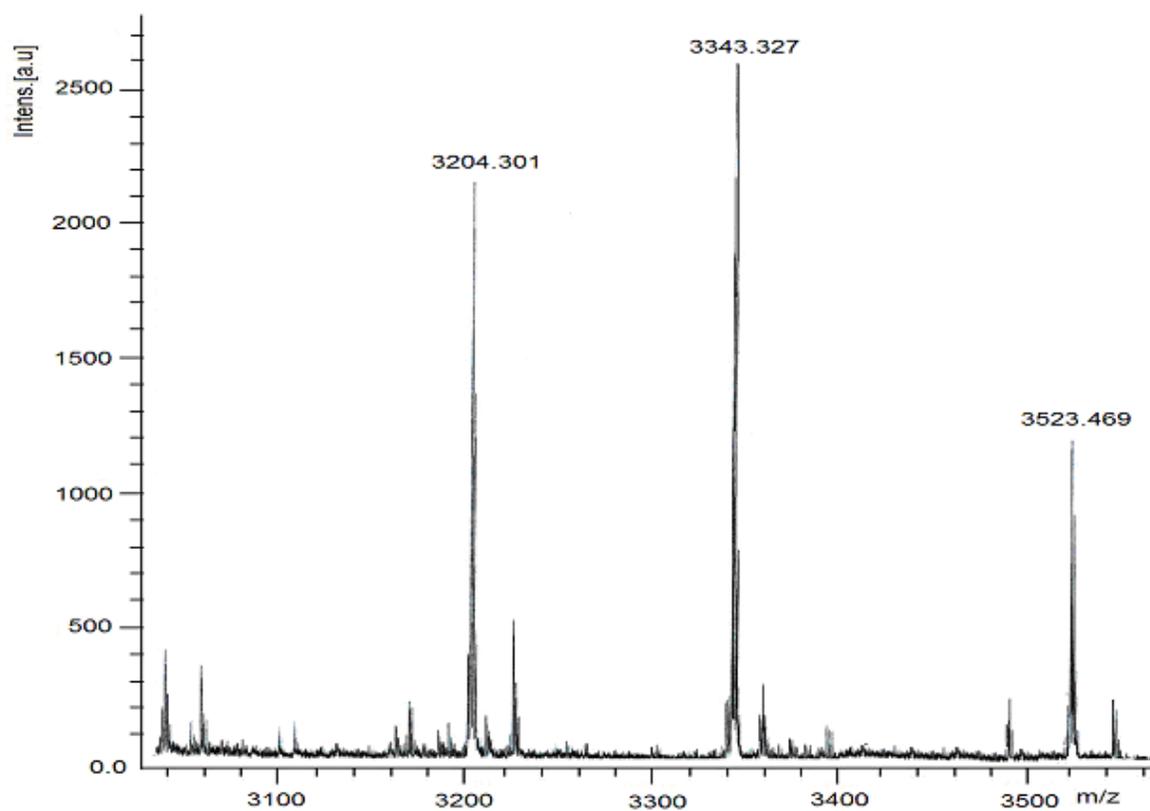


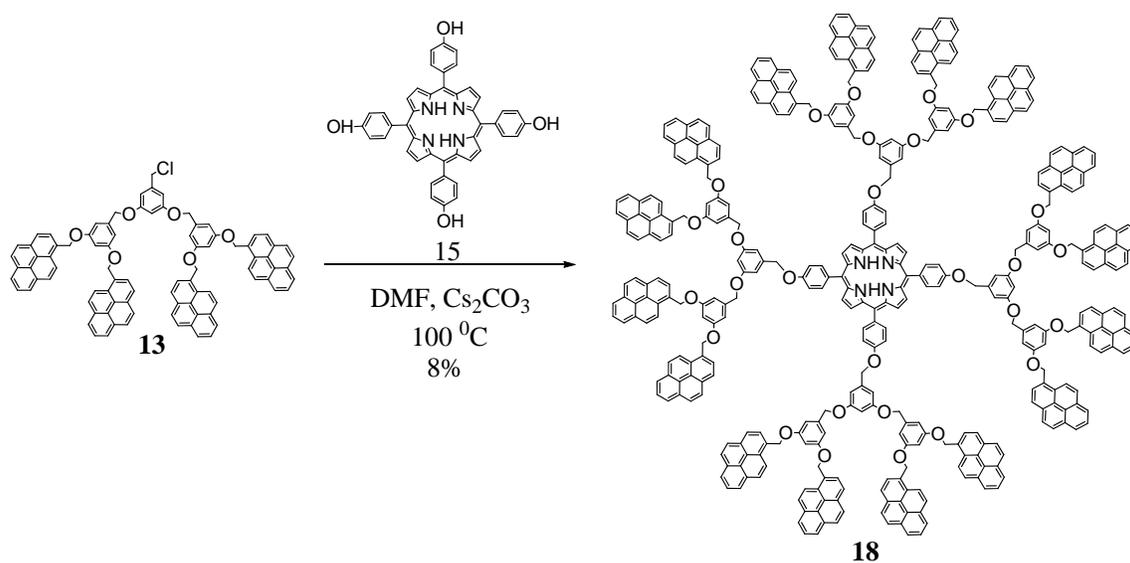
Figura 15. Espectro de masas MALDI-TOF del dendrímero (17)

6.4.- Síntesis de dendrímeros de segunda generación

Para la síntesis de los dendrímeros de segunda generación se emplearon los dendrones activados de segunda generación (compuestos **13** y **14**) sintetizados y caracterizados anteriormente, acoplándolos a un centro porfirínico, mediante una reacción tipo Williamson.

6.4.1.- Síntesis de dendrímero (**18**)

Esta síntesis se llevó a cabo empleando una mezcla de (5, 10, 15, 20, *tetrakis*-(4-hidroxifenil)-21*H*, 23*H*-porfirina) **15** en DMF anhidra y carbonato de cesio, la cual fue colocada en agitación bajo atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos, posteriormente se adicionó el compuesto **13** disuelto en DMF, la reacción se colocó a 100 °C durante 5 días, esquema 17.



Esquema 17. Síntesis del dendrímero (**18**)

El rendimiento de esta reacción se calculó en función de la cantidad de porfirina empleada ya que el dendrón de segunda generación activado (compuesto **13**), se empleó sin purificar.

Este compuesto fue caracterizado inicialmente por RMN ¹H figura 16, en el cual se puede observar; una señal ancha en 4.63 ppm asignada a los protones del grupo CH₂-Py, en 5.66 una señal ancha correspondiente a los protones de los grupos CH₂-O, en 5.77 ppm una

señal ancha debida a los protones del grupo CH₂-O, en 6.18 ppm se observa una señal ancha perteneciente a los protones de los anillos aromáticos, en 7.67 ppm se observa un doblete del anillo aromático unido a la porfirina con una constante de acoplamiento $J= 8.6$ Hz. de 7.97 a 8.50 ppm se observa un multiplete correspondiente a los protones de los pirenos, en 8.69 ppm un doblete del anillo aromático unido a la porfirina con una constante de acoplamiento $J= 8.6$ Hz. Finalmente en 8.96 se observa una señal ancha debida a los protones del pirrol.

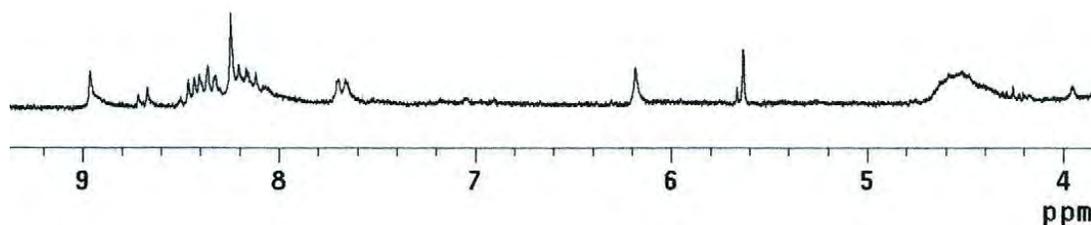
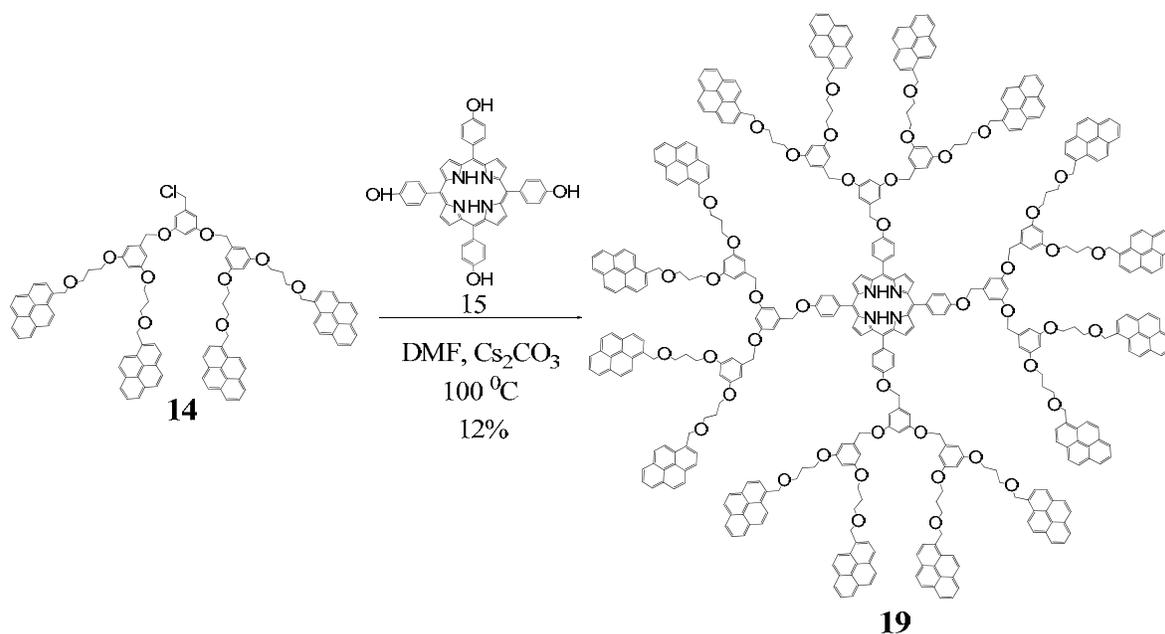


Figura 16. Espectro RMN ¹H del dendrímero (**18**)

Por espectrometría de masas MALDI-TOF se confirmó la obtención del dendrímero de segunda generación (compuesto **18**), en el espectro se observó el ion molecular a 5567 m/z.

6.4.2.- Síntesis de dendrímero (19)

Bajo las mismas condiciones de reacción se realizó el acoplamiento entre la (5, 10, 15, 20, *tetrakis*-(4-hidroxifenil)-21*H*, 23*H*-porfirina) **15** en DMF anhidra y carbonato de cesio y el compuesto **14** disuelto en DMF esquema 18.



Esquema 18. Síntesis del dendrímero (**19**)

Este compuesto fué caracterizado inicialmente por RMN ¹H figura 17, en el cual se observa una señal ancha en 1.98 ppm correspondiente a los protones del grupo CH₂ del propilo, en 3.63, 3.97 y 4.61 ppm tres señales anchas correspondientes de los grupos CH₂-O, en 5.17 ppm se observa una señal ancha correspondiente a los metilenos unidos a pireno, en 6.27 ppm una señal ancha correspondiente a los protones de los anillo aromáticos, en 7.22 ppm una señal ancha debida a protones del anillo aromático unido a la porfirina, de 7.61 a 8.34 ppm una señal ancha correspondiente a los protones de los pirenos, y la señal más importante en 8.84 ppm correspondiente a los protones del pirrol.

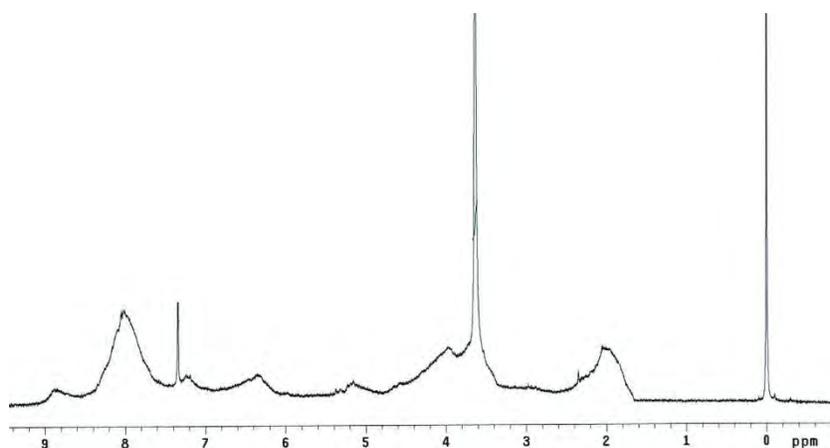


Figura 17. Espectro RMN ¹H del dendrímero (**19**)

Por espectrometría de masas MALDI-TOF se confirmó la obtención del dendrímero de primera generación (compuesto **19**) y en el espectro se puede observar el ion molecular a 6496 m/z (figura 18).

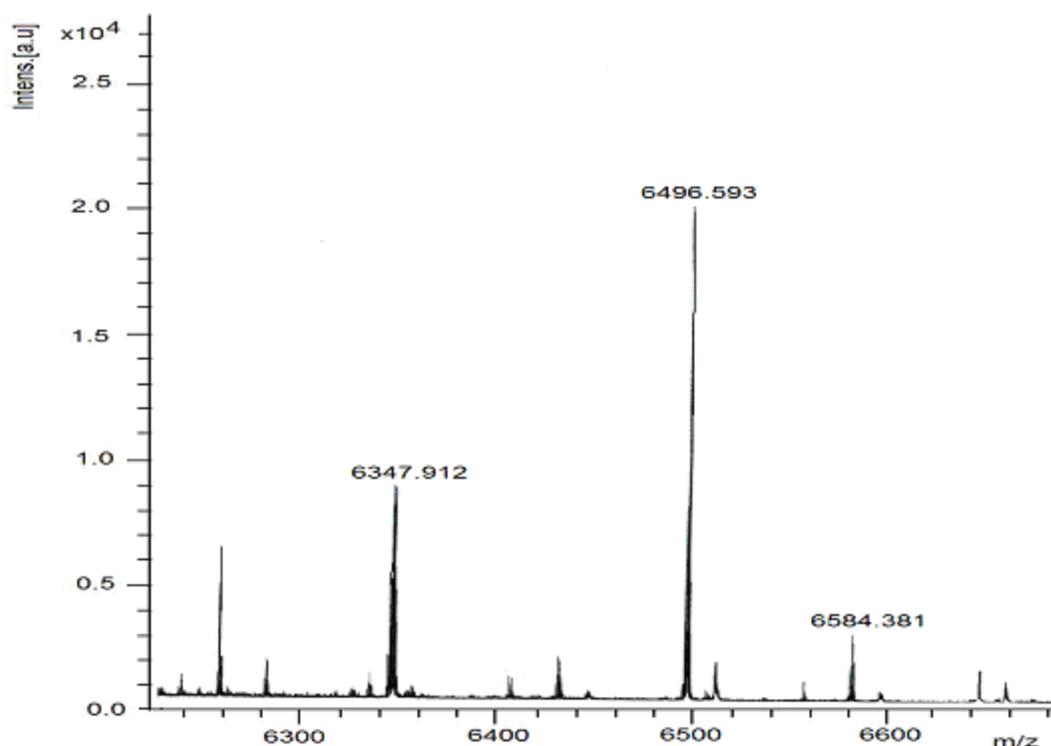


Figura 18. Espectro de masas MALDI-TOF del dendrímero (**19**)

6.5.- Espectroscopia de UV-vis de los dendrones

Las propiedades opto-electrónicas están estrechamente relacionadas con la estructura de la molécula. A nivel nanométrico cualquier cambio de la estructura de la molécula lleva consigo cambios significativos en sus propiedades. En este trabajo de investigación se realizó la síntesis de dendrímeros con un centro de porfirina y brazos dendríticos de polibenciléter de diferente longitud, con ocho y dieciséis unidades de pireno en la periferia. Con el objetivo de determinar la relación que existe entre la estructura de las moléculas sintetizadas y sus propiedades de absorción electrónica, es que se registraron sus espectros en la región UV-vis.

Se registraron los estudios de espectroscopia de UV-vis en solución de los dendrones de primera y segunda generación **7** y **11**, respectivamente, utilizando una concentración de $0.8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Al comparar los espectros de UV-vis en CHCl_3 , del dendrón de primera generación **7** con el dendrón de segunda generación **11** (figura 19), se pueden observar las bandas características para las transiciones del pireno en 344 nm ($S_0 \rightarrow S_1$), 277 nm ($S_0 \rightarrow S_2$), 244 nm ($S_0 \rightarrow S_3$) para el compuesto **7**, de igual manera se observan las bandas características del pireno en el compuesto **11** pero con un desplazamiento batocrómico de 1 a 2 nm en todas estas bandas (Tabla 1), debido al aumento de dos unidades bencílicas, además se observa un aumento en la absorbancia de las bandas, debido probablemente a que en su estructura tiene dos unidades de pireno (compuesto **7**), con una molécula con cuatro unidades de pireno en su estructura (compuesto **11**), reflejándose esta diferencia de unidades en una mayor absorbancia (efecto hiperocrómico). Por otra parte, la banda bencenoide ó α que también es de origen $\pi-\pi^*$ y suele aparecer cerca de 254 nm se encuentra inmersa en las intensas bandas de absorción del pireno.

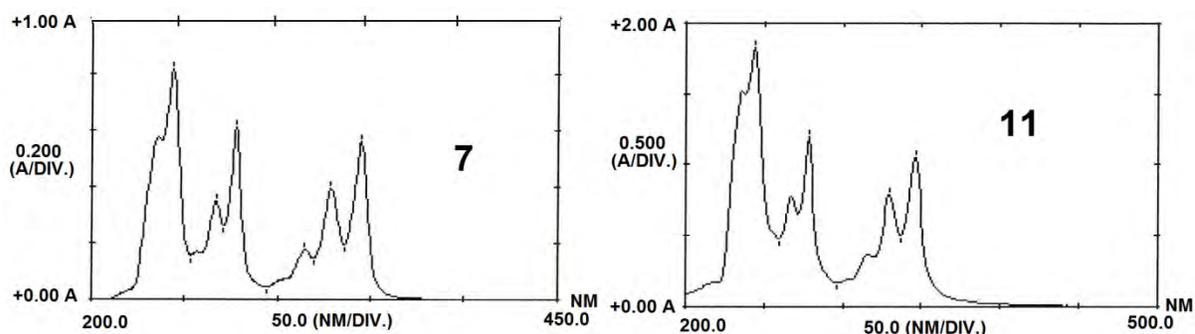


Figura 19. Espectros de UV-vis de los dendrones: primera generación **7** y segunda generación **11**

Se registraron los espectros de UV-vis en solución de los dendrones de primera y segunda generación **8** y **12**, respectivamente, utilizando una concentración de $0.8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Al comparar los espectros de UV-vis en CHCl_3 , del dendrón de primera generación **8** con el dendrón de segunda generación **12** (figura 20), se pueden observar las bandas características para las transiciones del pireno en 341 nm ($S_0 \rightarrow S_1$), 275 nm ($S_0 \rightarrow S_2$), 241

nm ($S_0 \rightarrow S_3$) para el compuesto **8**, de igual manera se observan las bandas características del pireno en el compuesto **12** pero con un desplazamiento batocrómico de 2 a 3 nm en todas estas bandas (Tabla 1), debido al aumento de dos unidades bencílicas, nuevamente se observa un aumento en la absorbancia de las bandas (efecto hiperacrómico), lo cual se esperaba, ya que estamos analizando una molécula que en su estructura tiene dos unidades de pireno (compuesto **8**), con una molécula con cuatro unidades de pireno en su estructura (compuesto **12**), reflejándose esta diferencia de unidades en una mayor absorbancia. Por otra parte, la banda bencenoide ó α que también es de origen $\pi-\pi^*$ y suele aparecer cerca de 254 nm, se logra observar como un pequeño hombro en ambos compuestos. En el compuesto **8** observamos la aparición de una banda en 207 nm, debida a las transiciones electrónicas $n-\sigma^*$ que se presentan en compuestos con heteroátomos, generalmente en la región cercana a 200 nm, la cual desaparece en el compuesto **11**, debido probablemente a que ahora estas transiciones se ven cubiertas por las interacciones tipo $\pi-\pi$ de los pirenos o a una mayor absorción que presentan las bandas del pireno originado por un aumento en el número de unidades de pireno.

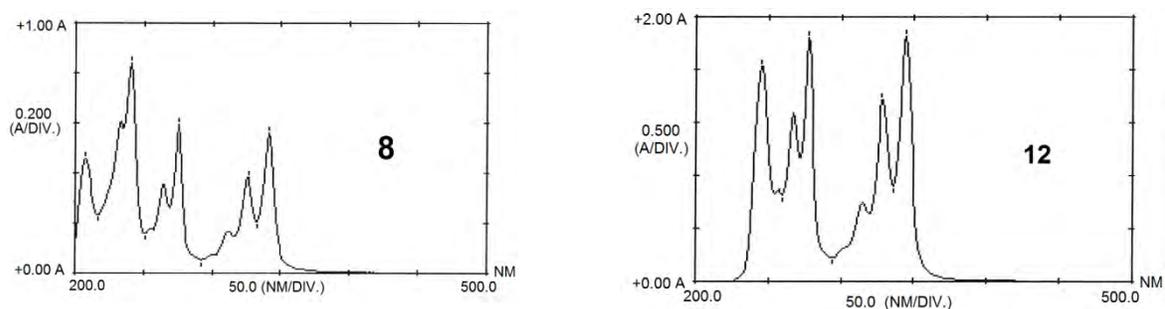


Figura 20. Espectros de UV-vis de los dendrones: primera generación **8** y segunda generación **12** en cloroformo

Tabla 1. Bandas de absorción en el UV-vis de los dendrones **7**, **11**, **8** y **12**.

Compuesto	λ , (nm)
7	344 ($S_0 \rightarrow S_1$), 277 ($S_0 \rightarrow S_2$), 244 ($S_0 \rightarrow S_3$)
11	346 ($S_0 \rightarrow S_1$), 278 ($S_0 \rightarrow S_2$), 244 ($S_0 \rightarrow S_3$)
8	341 ($S_0 \rightarrow S_1$), 275 ($S_0 \rightarrow S_2$), 241 ($S_0 \rightarrow S_3$)
12	344 ($S_0 \rightarrow S_1$), 277 ($S_0 \rightarrow S_2$), 245 ($S_0 \rightarrow S_3$)

6.6.- Espectroscopia de UV-vis de los dendrímeros

Se registraron los espectros de UV-vis en solución de los dendrímeros de primera y segunda generación **16** y **18** respectivamente, utilizando una concentración de 0.2×10^{-5} mol L⁻¹. Al comparar los espectros de UV-vis en DMF, del dendrímero de primera generación **16** con el dendrímero de segunda generación **18** (figura 21), se puede observar un desplazamiento hipsocrómico de 1 a 2 nm (Tabla 2) para tres bandas Q en el dendrímero de segunda generación con respecto al dendrímero de primera generación, la banda de soret en ambos dendrímeros se encuentra a la misma longitud de onda, las bandas características de las transiciones $\pi-\pi^*$ pireno también se puede observar sin variación en su desplazamiento entre los dos dendrímeros, pero estas bandas presentan una mayor intensidad en las bandas de absorción (efecto hipercrómico) en el dendrímero de segunda generación con respecto al dendrímero de primera generación, esto es debido a la mayor cantidad de unidades de pireno que contiene el compuesto numero **18**. En los dos dendrímeros de primera y segunda generación se puede observar las bandas características de la porfirina, la banda de Soret y las cuatro bandas Q, con ligeros desplazamientos (1nm) (tabla 2) con respecto a las bandas del compuesto **15** (figura 23) que se empleo como unidad central de los dendrímeros, no se observa una tendencia en los desplazamientos que presentan estas bandas al incrementar el número de generación del dendrímero.

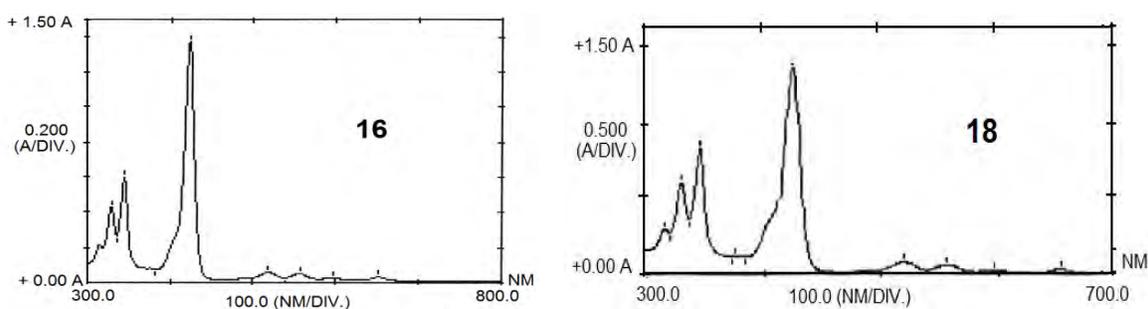


Figura 21. Espectros de UV-vis de los dendrímeros: primera generación **16** y segunda generación **18** en DMF

Para el caso de los dendrímeros **17** y **19**. Al comparar los espectros de UV-vis de absorción en CHCl₃, del dendrímero de primera generación **17** con el dendrímero de

segunda generación **19** (figura 22) a una concentración de $0.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, se puede observar un desplazamiento batocrómico de 1 a 6 nm (Tabla 2), en todas las bandas de absorción en el dendrímero de segunda generación con respecto al dendrímero de primera generación, también se puede observar una mayor intensidad (efecto hipercrómico) en las bandas de absorción de las transiciones $\pi-\pi^*$ de las unidades de pireno del dendrímero de segunda generación con respecto al dendrímero de primera generación, esto es debido a la mayor cantidad de unidades de pireno que contiene el compuesto número **19**. En los dos dendrímeros de primera y segunda generación se puede observar las bandas características de las porfirina, la banda de Soret y las cuatro bandas Q, con ligeros desplazamientos (1-7 nm) (tabla 2) con respecto a las bandas del compuesto **15** (figura 23) que se empleó como unidad central de los dendrímeros, además se observan dos nuevas bandas para los dendrímeros **17** y **19**, una a 453 y 455 nm respectivamente, la presencia de estas bandas puede estar asociada con la formación de agregados de la porfirina,⁴⁴ y la otra banda a 689 y 693 nm respectivamente, la cual se debe a transiciones de baja energía $n-\pi^*$.

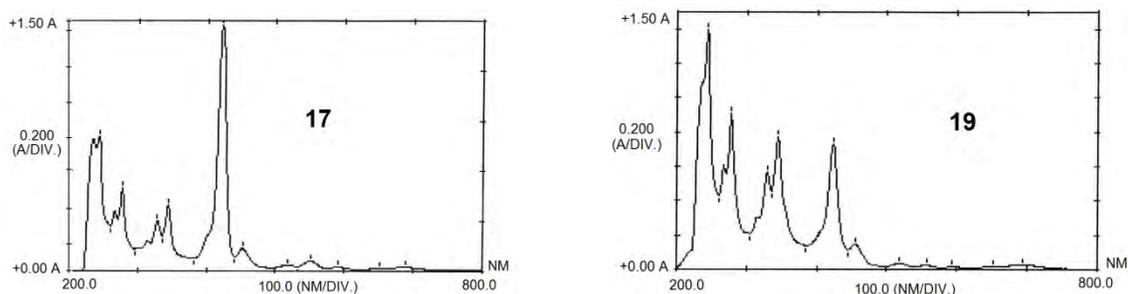


Figura 22. Espectros de UV-vis de los dendrímeros: primera generación **17** y segunda generación **19** en cloroformo

Tabla 2. Bandas de absorción en el UV-vis de los compuestos **15**, **16**, **18**, **17** y **19**

Compuesto	λ (nm)
15 en DMF	653 (Q), 596 (Q), 558 (Q), 519 (Q), 423 (Soret)
15 en CHCl ₃	650 (Q), 594 (Q), 557 (Q), 519 (Q), 422 (Soret)
16	653 (Q), 597 (Q), 557 (Q), 518 (Q), 423 (Soret), 345 (S ₀ →S ₁), 329 (S ₀ →S ₂), 315 (S ₀ →S ₃)
18	652 (Q), 595 (Q), 555 (Q), 519 (Q), 423 (Soret), 345 (S ₀ →S ₁), 329 (S ₀ →S ₂), 315 (S ₀ →S ₃)
17	689 (n- π^*), 651 (Q), 592 (Q), 551 (Q), 518 (Q), 453 (n- π^*), 422 (Soret), 344(S ₀ →S ₁), 277 (S ₀ →S ₂), 243 (S ₀ →S ₃)
19	693 (n- π^*), 652 (Q), 594 (Q), 557 (Q), 519 (Q), 455 (n- π^*), 423 (Soret), 345 (S ₀ →S ₁), 278 (S ₀ →S ₂), 244 (S ₀ →S ₃)

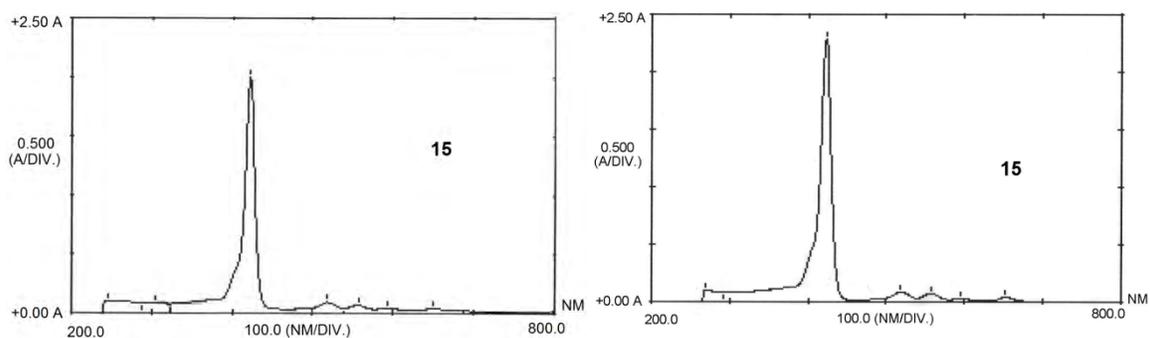


Figura 23. Espectros de UV-vis de la porfirina **15**; izquierda solución en CHCl₃, derecha solución en DMF, $0.4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

En conclusión los pequeños desplazamientos en las bandas de absorción de los dendrímeros en las banda de Soret y las bandas Q de la porfirina con el aumento de la generación de los dendrímeros puede estar asociada a con un cierto grado de encapsulamiento del cromóforo en el dendrímero.

7.- Conclusiones

- Se realizó la síntesis de los dendrones de primera y segunda generación, a partir del alcohol 3,5-dihidroxibencilico y el pireno metanol con dos y cuatro moléculas de pireno en su estructura, Del pireno metanol se realizaron estudios de difracción de rayos-X encontrándose que en la celda cristalina los pirenos forman dímeros.
- Se realizó la síntesis de los dendrones de primera y segunda generación, a partir del alcohol 3,5-dihidroxibencilico y el 1-((3-cloropropoxy) metil)pireno con dos y cuatro moléculas de pireno en su estructura, aumentando la solubilidad de los dendrones y finalmente de los dendrímeros.
- Se obtuvieron por primera vez los dendrímeros de primera y segunda generación con una molécula de porfirina en el centro y brazos dendríticos de bencilóxi con ocho y dieciséis moléculas de pireno en la periferia, la formación de los dendrímeros se confirmó por RMN de ^1H , ^{13}C espectrometría de masas (MALDI-TOF) y análisis elemental.
- Se obtuvieron por primera vez los dendrímeros de primera y segunda generación con una molécula de porfirina en el centro y brazos dendríticos de benciloxi con ocho y dieciséis moléculas de ((propoxy) metil)pireno en la periferia, la formación de los dendrímeros se confirmó por RMN de ^1H , ^{13}C espectrometría de masas (MALDI-TOF) y análisis elemental.

8.- Bibliografia

- 1.- D. Dolphin, A. Jasat, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2267.
- 2.- (a) G. P. Moss, *Pure and Appl. Chem.* **1987**, 59, 779; (b) E. B. Fleischer, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **1965**, 7, 105.
- 3.- J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 827.
- 4.- L. R. Milgrom, *The Colours of Life*, Cap. 2. Oxford University Press, New York, **1997**, 27-29.
- 5.- A. Eschenmoser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 5.
- 6.- (a) P. R. Ortiz de Montellano, *Current Opinion in Chemical Biology*, **2000**, 4, 221; (b) A. Sengupta, T. Hon, L. Zhang, *Molecular Brain Research*, **2005**, 137, 23.
- 7.- (a) I. Elghamry, L. F. Tietze, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3972; (b) D. Holten, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 57.
- 8.- W. Daniel, E. A. Martell, T. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 1335.
- 9.- C. Brückner, V. Karunaratne, S. J. Rettig, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 2182.
- 10.- N. Z. Mamardashvili, O. A. Golubchikov, *Russian Chemical Reviews.* **2000**, 69, (4), 307.
- 11.- G. P. Arsenault, E. Bulloc, S. F. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4384.
- 12.- (a) P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2010; (b) P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 625.
- 13.- A. D. Alder, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476.
- 14.- (a) T. Ogawa, N. Nishimoto, N. Ono, *Chem. Commun.* **1998**, 337; (b) J. L. Barhr, G. Kodis, L. Garza, S. Lin, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7124.
- 15.- (a) H. M. Wang, J. Q. Jiang, J. H. Xiao, R. L. Gao, F. Y. Lin, X. Y. Liu, *Chemico-Biological Interactions*, **2008**, 172, 154; (b) R. R. Allison, G. H. Downie, C. J. Childs, C. H. Sibata, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, **2004**, 1, 27.
- 16.- D. Dolphin, *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 1005.
- 17.- S. Banfi, E. Caruso, S. Caprioli, L. Mazzagatti, G. Canti, R. Ravizza, M. Gariboldi, E. Monti, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, **2004**, 12, 4853.

- 18.- N. Xiang, Y. Liu, W. Zhou, H. Huang, X. Guo, Z. Tan, B. Zhao, P. Shen, S. Tan, *European Polymer Journal*, **2010**, *46*, 1084.
- 19.- W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel, D. L. Officer, *J. Phys. Chem. C*. **2007**, *111*, 11760.
- 20.- T. Boom, R. T. Hayes, Y. Zhao, P. J. Bushard, E. A. Weiss, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9582.
- 21.- C. Monnereau, E. Blart, V. Montembault, L. Fontaine, F. Odobel, *Tetrahedron*. **2005**, *61*, 10113.
- 22.- L. Zhen, X. Chun-Gu, X. Chuan-Zhi, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9229.
- 23.- D. Jiang, T. Aida, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 403.
- 24.- F. J. Maturano, C. J. G. Domínguez, C. Ma. P. Carreon, N. M. Gutierrez, I. Lijanova, T. Klimova, G. M. Martinez, *Supramolecular Chemistry*. **2007**, *19* (7), 485.
- 25.- (a) T. Azumi, S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3131; (b) T. M. Figueira-Duarte, S. C. Simon, M. Wagner, S. I. Druzhinin, K. A. Zachariasse, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10175.
- 26.- J. B. Birks, I. H. Munro, D. J. Dyson, *Proc. R. Soc. A.* **1963**, *275*, 575.
- 27.- R. H. Mitchell, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3510.
- 28.- Z. Sideratou, D. Tsiourvas, C. M. Paleos, *Journal of Colloid and Interface Science*. **2001**, *242*, 272.
- 29.- M. Ogawa, A. Momotake, T. Arai, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8515.
- 30.- (a) L. Brauge, G. Vériot, G. Franc, R. Deloncle, A. Caminade, J. Majoral, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 11891; (b) S. Cicchi, P. Fabbrizzi, G. Ghini, A. Brandi, P. Foggi, A. Marcelli, R. Righini, C. Botta, *Chem. Eur.* **2009**, *15*, 754.
- 31.- C. Ehli, G. M. A. Rahman, N. Jux, D. Balbinot, D. M. Guldi, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, M. Melle-Franco, F. Zerbetto, S. Campidelli, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11222.
- 32.-, B. Klanjert, , M. Bryszewska, *Acta Biochim. Pol.*, **2001**, *48*, 199.
- 33.- (a) D. A. Tomalia, , H. Baker, J. R. Dewald, *J. Polym.*, **1985**, *17*, 117; (b) J. Nithyanandhan, N. Jayaraman, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6282.
- 34.- U. Boas, P. M. H. Heegaard, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 43.

- 35.- E. Buhleier, , W. Wehner, F. Vogtle, *Synthesis*, **1978**, 155.
- 36.- S. M. Grayson, , J. M. Fretchet, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3819.
- 37.- T. M. Miller, , T. X. Neemam, *Chem. Mat.* **1990**, *2*, 346.
- 38.- I. Isik, Y. K. Sang, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 9399.
- 39.- M. Plevoets, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *New J. Chem.* **1999**, 63.
- 40.- S. Svenson, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **2009**, *71*, 445.
- 41.- I. Sato, T. Shibata, K. Ohtake, R. Kodaka, Y. Hirokawa, N. Shirai, K. Soai, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3123.
- 42.- D. L. Jiang, T. Aida, *Nature*, **1997**, 388, 454.
- 43.- P. W. Wang, Y. J. Liu, C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 237.
- 44.- (a) Y. Tomoyose, D. L. Jiang, R. H. Jin, T. Aida, T. Yamashita, K. Horie, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 5236; (b) R. F. Pasternack, C. Bustamante, P. J. Collings, A. Gianetto, E. J. Gibbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5393; (c) R.-H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1260
- 45.- S. N. Ege. *Organic Chemistry Structure and Reactivity*, 4th ed, Houghton Mifflin Company, USA, **1999**, 499-500.
- 46.- K. P. Vollhardt. *Química Orgánica Estructura y Función*, Ediciones Omega, España, **2000**, 300-301.
- 47.- F. A. Carey. *Química Orgánica*, 3ra ed, Mc Graw Hill, España, **1999**, 575-576.

9.- Perspectivas

- Debido a que los dendrímeros sintetizados contienen en su estructura unidades de pireno, el cual es un excelente cromóforo, se pretende hacer estudios de fluorescencia, con lo cual tengamos la evidencia necesaria para sustentar la formación de agregados moleculares.
- Con el fin de determinar cuáles son las fracciones que se pierden durante la descomposición de los dendrímeros, se pretende realizar un experimento de termogravimetría y caracterizar los compuestos formados en los diferentes intervalos de temperatura, lo cual permitirá ampliar el estudio sobre este tipo de dendrímeros.
- Teniendo en cuenta las características de las unidades empleadas para la formación de los dendrímeros, se pretende realizar un estudio de refracción no lineal, con la finalidad de observar su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos.