



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS  
AZO-DENDRONES LÍQUIDO-CRISTALINOS  
ÓPTICAMENTE ACTIVOS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

M. EN C. JESÚS ORTÍZ PALACIOS

TUTOR

DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO, D.F. ABRIL 2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de este trabajo de investigación (número de becario 179695).

A CONACYT y PAPIIT por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo a través de los proyectos: PAPIIT (IN-105610 y IN-100513) y CONACYT (128788)

Al Doctor Ernesto Rivera por su dirección y confianza en la realización de este proyecto de investigación. En especial, por su apoyo incondicional en la parte final del proyecto.

A la Doctora Ana Martínez por su apoyo en el cálculo de geometrías y momentos dipolares.

Al Q. Miguel Ángel Canseco por su colaboración en la realización de los espectros UV-vis y FTIR.

Al I.Q. Gerardo Cedillo por la realización de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

A la Quím. María de los Ángeles Peña González y a la M. en C. Elizabeth Huerta Salazar por la realización de los espectros de RMN  $^1\text{H}$ .

Al M. C. Esteban Fragoso Israel por su colaboración en las pruebas de análisis térmico.

Al Dr. José Reyes Gasga y Pedro Mexía Hernández por los estudios de Microscopía de luz polarizada.

A los compañeros del laboratorio por su amistad, confianza y consejos en la realización del proyecto.

## Productos de investigación

### Publicaciones Internacionales

- Jesús Ortiz-Palacios, Efraín Rodríguez-Alba, Mayra Avelar, Ana Martínez, María del Pilar Carreón-Castro and Ernesto Rivera. Synthesis and characterization of novel dendrons bearing amino-nitro-substituted azobenzene units and oligo(ethylene glycol) spacers: Thermal, optical properties, Langmuir-Blodgett films and liquid-crystalline behaviour. *Molecules* **2013**, *18*, 1502.
- Jesús Ortiz-Palacios, Efraín Rodríguez-Alba, Gerardo Zaragoza-Galán and Ernesto Rivera. Fréchet-type dendrons bearing azobenzene units and flexible oligo(ethylene glycol) spacers: synthesis, characterization, thermal and optical properties. *Designed Monomers and Polymers*, **2013** (in press)

### Congresos

- Jesús Ortiz-Palacios y Ernesto Rivera. Synthesis, characterization and optical properties of novel azo-dendrimers containing amino-nitro substituted azobenzene units. XX international Materials Research Congress, Cancún, México, del 14-19 agosto de 2011.
- Jesús Ortiz-Palacios y Ernesto Rivera. Synthesis, characterization and optical properties of novel azo-dendrons containing substituted azobenzene units. International Conference on Polymer and Advanced Materials, POLYMAT 2011. Huatulco México, del 16-21 octubre de 2011.
- Jesús Ortiz-Palacios, E. Rodríguez-Alba y Ernesto Rivera. Synthesis, characterization and liquid crystalline properties of novel serie azo-dendrons containing azobenzene units and oxide ethylene spacers. XXI international Materials Research Congress, Cancún, México, del 14-17 agosto de 2012.

*Dedicatoria.*

*Quiero dedicarle este trabajo con mucho cariño y admiración a mi mamá Lourdes por su apoyo incondicional y comprensión en este proceso largo y por demostrarme ser una persona responsable y trabajadora.*

*A mis hermanos Marco Antonio, Pipis, Socorro y Ana por su comprensión y cariño en este proceso.*

---

**ÍNDICE**

Resumen	i
Abstract	ii
<b>Capítulo 1.</b>	
Introducción	1
<b>Capítulo 2.</b>	
Antecedentes	
2.1. Cristales líquidos	3
2.1.2. Tipos de cristales líquidos	5
2.1.3. Fases líquido cristalinas	7
2.2. Dendrímeros y Dendrones	10
2.2.1. Estructura Dendrítica	11
2.2.2. Comparación con Polímeros Lineales	14
2.2.3. Síntesis de Dendrímeros	16
2.2.4. Síntesis Divergente	16
2.2.5. Síntesis Convergente	17
2.2.6. Dendrones tipo Fréchet o poli(aril éter)	19
2.2.7. Enfoque Acelerado	21
2.2.8. Híper Núcleo y Monómero Ramificado	22
2.2.9. Caracterización de Dendrímeros	22
2.2.10. Solubilidad y Formación de Películas	24
2.2.11. Monodispersidad y superficie activa	24
2.2.12. Aplicaciones	25
2.3. Azobencenos	28
2.3.1. Fotoquímica del azobenceno	28
2.3.2. Movimientos fotoinducidos	29

---

2.3.2.1. Fotoisomerización <i>trans-cis</i>	29
2.3.2.2. Fotoalineamiento a Nivel Dominios	31
2.3.2.3. Movimiento de Cantidades Masivas de Material	33
2.3.3. Transiciones de fase fotoinducidas	34
2.4. Dendrímeros Fotosensibles	35
<b>Capítulo 3.</b>	
Objetivos del proyecto	44
<b>Capítulo 4.</b>	
Resultados y Discusión	
4.1. Síntesis de azobencenos	45
4.2. Síntesis de dendrones	47
4.2.1. Síntesis de dendrones con azobenceno amino-nitro sustituidos	51
4.2.2. Síntesis de dendrones con azobenceno amino-metóxi sustituidos	57
4.2.3. Síntesis los azodendrones con azobenceno amino-butílo sustituidos	63
4.2.4. Síntesis del dendron segunda generación con azobencenos amino-nitro sustituidos	66
4.3. Análisis termogravimétrico de los dendrones	74
4.3. Carácter líquido-cristalino de los dendrones con azobencenos amino nitro sustituidos	
4.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	78
4.3.2. Microscopía de luz polarizada	85
4.4. Carácter líquido-cristalino de los dendrones con azobencenos amino-butílo y amino-metóxi sustituidos	
4.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	91
4.4.2. Microscopía de luz polarizada	95
4.5. Propiedades ópticas de los azodendrones de primera y segunda generación	

---

4.5.1. Propiedades ópticas de los dendrones con azobencenos amino-nitro sustituidos	97
4.5.2. Propiedades ópticas de los dendrones con azobencenos amino-metóxi y amino-butílo sustituidos	99
<b>Capítulo 5.</b>	
Desarrollo experimental	
5.1. Condiciones generales	103
5.2. Síntesis de azobencenos	104
5.3. Síntesis de dendrones	
5.3.1. Síntesis de dendrones con azobencenos amino-nitro sustituidos	107
5.3.2. Síntesis de dendrones con azobencenos amino-metóxi sustituidos	111
5.3.3. Síntesis de dendrones con azobencenos amino-butílo sustituidos	113
5.3.4. Síntesis del dendrón de segunda generación con azobencenos amino-nitro sustituidos	116
<b>Capítulo 6.</b>	
Conclusiones	122
<b>Capítulo 7.</b>	
Referencias	124
Anexos	131

---

## Resumen

En este trabajo de tesis se realizó la síntesis y caracterización de una nueva serie de dendrones líquido-cristalino tipo Fréchet de primera y segunda generación. En particular, se incorporaron mesógenos de azobenceno de diferente momento dipolar. Estas unidades de azobenceno fueron incorporados en la periferia de los dendrones tipo Fréchet vía espaciadores flexibles de tetra-etilenglicol a fin de garantizar la solubilidad de los dendrones.

Todas las estructuras químicas de los dendrones e intermediarios obtenidos fueron determinadas por espectroscopias de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , FTIR y sus pesos moleculares se confirmaron por espectrometría de masas MALDI-TOF.

La estabilidad térmica de los azodendrones fue estudiada por análisis termogravimétrico (TGA). En general, estos azodendrones presentaron buena estabilidad térmica con valores de  $T_{10}$  arriba de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Además, las propiedades termotrópicas fueron estudiadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). La textura de la mesofase líquido-cristalino fue observada por microscopía de luz polarizada. Los dendrones de primera generación con azobenceno amino-nitro sustituido mostraron comportamiento líquido-cristalino.

Las propiedades ópticas fueron estudiadas por espectroscopía UV-vis en solución de cloroformo y en THF. Los dendrones con azobenceno amino-nitro sustituido mostraron una banda de absorción máxima en la región del visible en  $\lambda_{\text{max}} = 480\text{ nm}$ . Sin embargo, los azodendrones con azobenceno amino-butílo y amino-metóxi sustituido mostraron una banda de absorción en la región visible en  $\lambda_{\text{max}} = 409\text{ nm}$  y un hombro desplazado hacia el rojo en  $\lambda = 430\text{ nm}$ .

Por último, se estudió la presencia de agregados en película. Los azodendrones con amino-nitro sustituidos mostraron trazas de agregados H y J.

---

## Abstract

In the present work, we report the synthesis and characterization of a novel series of first and second generation liquid crystalline Fréchet type dendrons. Particularly, we incorporated azobenzenes bearing different dipole moment values as mesogen groups. The azobenzene units are located in the periphery of the Fréchet type dendrons via tetra(ethylene glycol) spacers, which confer solubility to these dendrons.

All the obtained azodendrons and intermediates were fully characterized by FTIR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopies and their molecular weights were determined by MALDI-TOF mass spectrometry.

The thermal properties of these compounds were studied by thermogravimetric analysis (TGA). In general, these azodendrons showed good stability thermal with  $T_{10}$  values up to  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . On the other hand, the liquid crystalline behaviour of these molecules was studied by differential scanning calorimetry (DSC). Their liquid crystalline behaviour and the formation of a mesophase was monitored with light polarized microscopy. The best liquid crystalline properties were observed for the first generation dendrons bearing amino-nitro substituted azobenzenes.

The optical properties were analyzed by absorption spectroscopy in  $\text{CHCl}_3$ , THF solution and in solid state. Dendrons bearing amino-nitro substituted azobenzenes showed a strong absorption band in visible region at  $\lambda_{\text{max}} = 480\text{ nm}$ . Nevertheless, the dendrons with amino-methoxy and amino-butyl substituted azobenzenes exhibited a strong absorption band at  $\lambda_{\text{max}} = 409\text{ nm}$  followed by a red shifted shoulder at  $\lambda = 430\text{ nm}$ .

Finally, we studied the formation of aggregates in thin film. Most of the azodendrons bearing amino-nitro substituted azobenzenes showed the presence of H-aggregates and J-aggregates.

---

## Introducción

Los cristales líquidos (CL) tienen aplicaciones en laptops, computadoras, teléfonos móviles, cámaras digitales y otros dispositivos electrónicos, formado parte esencial en nuestra vida diaria. Las aplicaciones tecnológicas de los CL se deben en gran medida al estado en que se encuentran, es decir, comparten características propias de un sólido cristalino y a la vez de un líquido normal. Este grado intermedio, conocido como mesofase, permite que las moléculas tengan un orden direccional y no se localizan al azar como lo haría un líquido isotrópico. Los cristales líquidos presentan una anisotropía más alta que otros compuestos, es decir, el orden posicional es cercano a la de un sólido cristalino, el consumo de energía es bajo y responden con facilidad a estímulos externos. Estas características los hacen candidatos muy importantes para aplicaciones en displays, en el diseño de LEDs orgánicos, en dispositivos de almacenamiento óptico y holográfico, entre otros.<sup>1-5</sup>

Por otra parte, los azobencenos y sus derivados son considerados compuestos fotoactivos, debido a su eficiente fotoisomerización reversible *trans-cis*. Este cambio conformacional en su estructura geométrica produce una gran variedad de cambios fotoresponsivos, tales como transición de fase, orientación de cromóforos y relieves grabados de superficie (SRG) por mencionar algunos. En muchos de los casos se involucra polímeros como matriz soporte para la incorporación de tales compuestos. De igual importancia, los azopolímeros líquido-cristalinos han sido ampliamente estudiados, debido a sus movimientos fotoinducidos, descritos en la literatura por Natansohn.<sup>6</sup> Se han observado tres movimientos fotoinducidos: isomerización *trans-cis* del azobenceno, el fotoalineamiento y movimiento masivo del material polimérico. El fotoalineamiento es inducido por luz linealmente polarizada. Los cromóforos de azobenceno se orientan perpendicularmente al eje de polarización del láser originando dicroísmo y birrefringencia. Este proceso es utilizado en aplicación para dispositivos electrónicos tales como óptica no lineal, interruptores ópticos, almacenamiento de datos ópticos y holográficos.<sup>7-13</sup>

Una gran variedad de azopolímeros líquido-cristalinos con diferente arquitectura molecular han sido reportados en la literatura.<sup>13-20</sup> Sin embargo, los dendrímeros y dendrones son una clase nueva de polímeros ramificados que exhiben una estructura ramificada perfecta. Esto hace que presenten propiedades diferentes a los polímeros lineales tales como baja viscosidad, buena solubilidad, compactibilidad y son monodispersos entre otras.<sup>21-24</sup>

Esto ha constituido uno de los temas más prometedores en la investigación, debido al amplio intervalo de aplicaciones en química, medicina, biología, ingeniería y en el campo de ciencia de materiales. Los dendrímeros poseen un número definido de grupos periféricos susceptibles de ser modificados para la incorporación de moléculas fotoactivas, que den origen a ciertas propiedades específicas. De la misma forma, que los azopolímeros las unidades de azobenceno han sido incorporadas en toda la arquitectura dendrítica: en el núcleo, en las ramificaciones del dendrímero y en la periferia. Las propiedades físicas y químicas de estas estructuras han sido reportadas.<sup>25, 26</sup> En años recientes, se ha incrementado el interés en el campo de dendrímeros y dendrones líquido-cristalinos, debido a que se puede entender mejor la interacción que hay entre el mesógeno y la estructura del dendrímero, además de observar nuevas mesofases. Por lo tanto, existe una gran posibilidad de generar nuevos materiales que sean altamente funcionales.<sup>27-34</sup>

En este trabajo de tesis se diseñaron y sintetizaron nuevos dendrones líquido-cristalinos tipo Fréchet con mesógenos a base de azobenceno de diferente momento dipolar unidos vía un espaciador flexible de tetra-etilenglicol. Las propiedades de las estructuras dendríticas y la actividad de los azo-mesógenos fueron evaluadas.

---

## Antecedentes

### 2.1. Cristales Líquidos

Existen numerosas diferencias entre los cristales y los líquidos amorfos, que son los dos estados condensados de la materia. En un cristal las moléculas están ordenadas, es decir, poseen un orden de translación y orientación, ocupando un sitio específico en el espacio. Los centros de masa están localizados en un espacio definido de tres dimensiones y sus ejes de simetría señalan en ciertas direcciones. En contraste, en un líquido las moléculas se encuentran en movimiento constante y aleatorio dentro del contenedor donde están confinadas. Aparte de las fases líquido y sólido, existe en la naturaleza un cuarto estado de la materia o estado intermedio, que presenta un grado de orden mayor que los líquidos, pero menor que los cristales. A dicho estado se le conoce como estado líquido-cristalino y estos compuestos se les denominan cristales-líquidos.

La fase líquido-cristalina es el estado de la materia que se encuentra entre los sólidos cristalinos y los líquidos isotrópicos. Un cristal líquido puede fluir como un líquido ordinario. No obstante, todas las moléculas de un cristal líquido tienden a estar orientadas del mismo modo, algo similar a la estructura molecular de un sólido cristalino. Este ordenamiento le confiere una característica única comparada con otros materiales.

Los cristales líquidos (CL), solo mantienen su doble naturaleza sólida y líquida en un determinado intervalo de temperatura y/o presiones (Figura 2.1.1). A temperaturas suficientemente altas o presiones bastante bajas el orden de la orientación de las moléculas da paso a rotaciones moleculares aleatorias, la cual el cristal-líquido se convierte en un líquido normal. Cuando la temperatura es suficientemente baja o la presión es bastante alta, las moléculas de un cristal-líquido ya no pueden desplazarse entre sí con facilidad y el cristal líquido pasa a ser un sólido normal.

Los cristales líquidos (CL) representan un estado único de la materia combinando orden y movilidad. Esta combinación es de importancia en el desarrollo de materiales

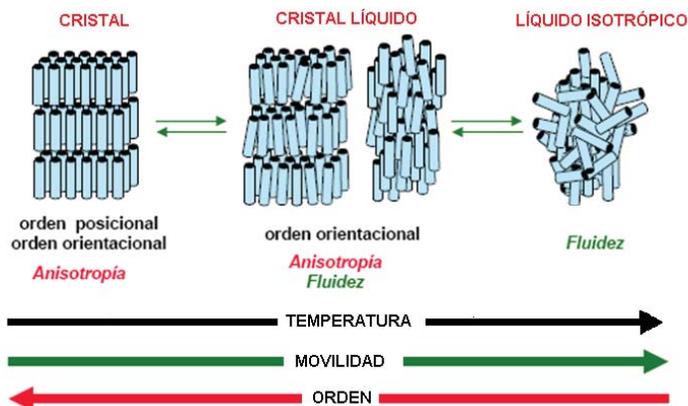


Fig. 2.1.1 Diagrama de fases en función de la temperatura.

líquido-cristalinos para diferentes áreas. El cristal líquido representa uno de los primeros materiales electrónicos orgánicos usados. Recientemente, una de las aplicaciones más usadas y prometedoras son los display (CL), debido al bajo consumo de luz y energía. Ya que contribuyen al desarrollo rápido de la comunicación móvil y en dispositivos de grabado y procesamiento de información óptica entre otros. Sin embargo, hay otros materiales con la incorporación de cristales líquidos. Por ejemplo, los polímeros líquido-cristalinos pueden formar fibras con alto esfuerzo (Kevlar). Los CL quirales se usan en sensores de temperatura, polarizadores de luz y materiales fotónicos. Los cristales-líquidos ferroeléctricos y piroeléctricos se usan como moduladores de luz para aplicaciones de sensores etc. Por otra parte, el almacenamiento de datos ópticos especialmente volumétricos y grabado holográfico pueden proveer soluciones para las necesidades del siglo XXI. Los principales esfuerzos se han enfocado a utilizar los cristales-líquidos para organizar moléculas orgánicas semiconductoras  $\pi$  conjugadas, las cuales pueden alcanzar una alta movilidad de carga en el sistema. Esto es de gran importancia para el desarrollo de dispositivos a base de semiconductores hechos de materiales orgánicos, el auto ensamble para celdas fotovoltaicas, transistores orgánicos y OLEDs. La anisotropía de los sistemas líquido-cristalinos permite la generación de OLEDs emisores de luz polarizada y fluorescencia polarizada, que es de gran interés en niveles

de seguridad. El estudio de los polímeros líquidos-cristalinos condujo al desarrollo de materiales novedosos estímulo-respuesta que poseen numerosas aplicaciones potenciales como componentes de músculos artificiales y aplicaciones biomédicas.

### 2.1.2. Tipos de cristales líquidos

Un gran número de moléculas pueden formar fases líquido-cristalinas teniendo en común que todas son anisotrópicas, es decir, alguna de sus propiedades depende de la orientación de uno de sus ejes moleculares. Cualquiera de sus formas es tal que uno de sus ejes es muy diferente a los otros dos o en algunos casos las diferentes partes de la molécula poseen solubilidades distintas. En cada caso, las interacciones entre estas moléculas anisotrópicas promueven un orden en la orientación y algunas veces en la posición. El tipo de molécula más común que forma cristales-líquidos es la tipo “vara” en la que uno de sus ejes moleculares es mucho más grande que los otros dos. Estos compuestos son los llamados cristales líquidos calamíticos, los cuales pueden presentar diferentes fases.

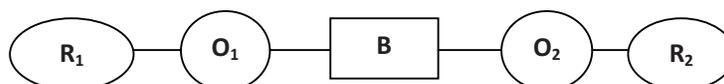


Fig. 2.1.2 Esquema de una molécula calamítica.

Pueden estar formando entre el grupo B junto con las dos estructuras de los anillos O1 y O2 originando una estructura rígida tipo “vara”. Esta rigidez es necesaria para tener interacciones con otras moléculas anisotrópicas y por lo tanto favorecer la formación de las fases líquido-cristalinas. Modificaciones en la estructura rígida arruinarían la forma lineal de la molécula o incrementarían su flexibilidad tendiendo a reducir o eliminar su comportamiento líquido-cristalino. Los dos grupos terminales  $R_1$  y  $R_2$  son necesarios para formar fases líquido-cristalinas (Figura 2.1.2). Diferentes grupos han sido usados como

grupos rígidos o grupos mesogénicos como por ejemplo utilizar unidades de azobenceno, nitrobeneno, ésteres aromáticos, etilbencenos y bifenilos. Así como también otros sistemas aromáticos, como ciclohexanos u otro tipo de estructura cíclicas.

Otro tipo de moléculas que pueden formar un cristal líquido son las moléculas en forma de “disco”, las cuales se caracterizan por tener sólo uno de sus ejes más corto que los otros dos y los componentes que pertenecen a este grupo se le conocen como cristales-líquidos discóticos (Figura 2.1.3). Ambos cristales-líquidos calamíticos y discóticos se conocen como CL termotrópicos, debido a que son estables en un cierto intervalo de temperatura. Básicamente, las moléculas discóticas que forman líquidos-cristalinos están constituidas por el centro de la base de benceno, trifenileno o ciclohexano con cuatro o seis grupos añadidos alrededor de éste. Frecuentemente, dichos grupos son similares a las moléculas que forman cristales-líquidos calamíticos. Pero con un grupo mesogénico en el centro de la molécula y cadenas orgánicas que emanan del centro hacia fuera de la molécula.<sup>35, 36</sup>

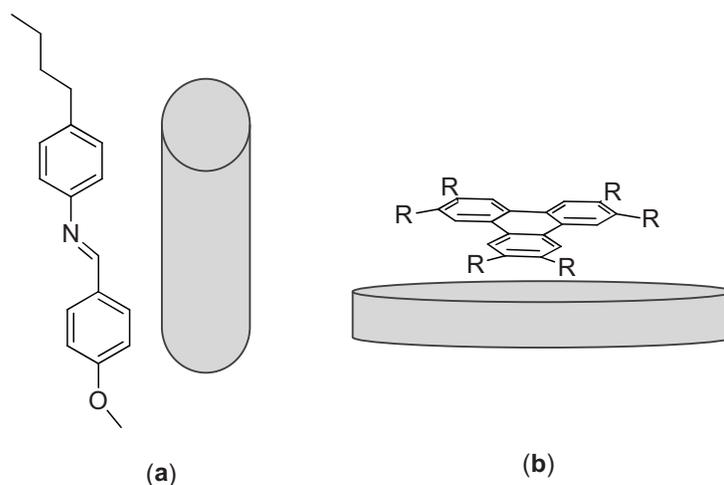


Fig. 2.1.3 (a) Mesógeno calamítico (b) Mesógeno discótico.

Los grupos terminales largos favorecen la formación de fases discóticas en forma de columnas sobre fases discóticas nemáticas. De igual forma, estas favorecen la

formación de fases esmécticas sobre fases nemáticas en cristales-líquidos calamíticos. Sin embargo, existe otro tipo de moléculas que pueden formar cristales-líquidos cuando se encuentran mezcladas con un disolvente. Para estos compuestos, la concentración de los mesógenos en la solución es muy importante y se les conoce como cristales-líquidos liotrópicos. En algunos casos, éstos están constituidos por un grupo hidrofóbico y un grupo hidrofílico, por lo que estas moléculas anfífilas forman estructuras ordenadas tanto en disolventes polares como no polares. Un buen ejemplo de este tipo de moléculas son algunos tensoactivos como los jabones y los fosfolípidos.

### 2.1.3. Fases líquido cristalinas

#### Fase nemática

Los cristales-líquidos calamíticos se pueden arreglar de distintas formas llamadas fases (Figura 2.1.4). La fase más sencilla es la nemática. Donde dicha palabra proviene del latín *nema* y *nemos* del griego que significa hilo. La fase nemática **N** tiene la estructura más sencilla de todas las mesofases. Esta se caracteriza por un orden orientacional unidimensional de la molécula en virtud a la correlación del eje principal molecular. Estas moléculas mantienen una dirección preferida a través de la muestra, es decir, un orden de orientación (OO), en donde las moléculas se encuentran en promedio paralelas al vector director **n**. A pesar de este orden orientacional no es polar y las moléculas son libres de girar. Esta fase de fluido es comúnmente observada en cristal-líquido calamítico. Esta fase presenta muchas líneas oscuras parecidas a hilos al ser observada en un microscopio de luz polarizada.

#### Fase esméctica

Existen otras dos fases formadas por los cristales-líquidos, donde hace presencia el orden posicional (OP) en una dirección. No sólo las moléculas presentan una dirección, sino también una posición respecto a los centros de masa de cada una de sus moléculas

vecinas, las cuales van formando capas. Si trazamos un vector perpendicular a las capas formadas por las moléculas y resulta ser paralelo al eje de éstas, la fase se denomina esméctica. Principalmente, esta fase es formada por mesógenos calamíticos y consiste en la superposición equidistante de capas moleculares. Estas se caracterizan por correlaciones de orientación a lo largo de un eje principal y por un orden translacional parcial de las moléculas dentro de las capas, pero no en el plano del orden posicional.

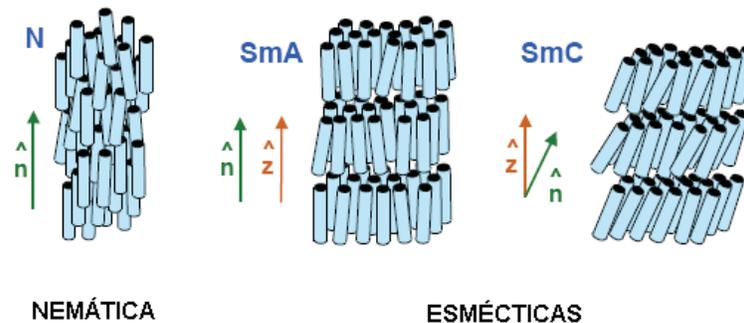


Fig. 2.1.4 Mesofases de los cristales líquidos calamíticos.

La fase esméctica A (SmA) es la fase más simple, la cual se orienta a lo largo del eje molecular casi siempre en la misma dirección paralela a la capa normal. Las moléculas son débilmente asociadas dentro de las capas. Sin embargo, si el director molecular se inclina a un pequeño ángulo respecto a la capa normal. Entonces, se obtiene la fase esméctica C (SmC) (correlación de inclinación). En la fase SmB las moléculas se sitúan en los nodos de una red hexagonal 2D. Existen dos variaciones en la inclinación de la fase SmB. En la fase SmI los mesógenos están inclinados hacia uno de los vértices de la red hexagonal. Mientras, en la fase SmF los mesógenos son inclinados hacia uno de los bordes de la red hexagonal.

La fase cristalina esméctica blanda se deriva de la fase esméctica real y es caracterizada por la correlación que hay entre las capas y en algunos casos por la pérdida de la rotación molecular. Entonces, con la correlación entre capas las fases B, G, J

corresponden a las fases SmB, SmF y SmI, respectivamente. Mientras, las fases que tienen poca libertad rotacional E, H y K corresponden a las fases B, G y J, respectivamente. Estas fases adquieren desorden y son propiamente intermediarios entre el estado cristalino y líquido.<sup>38-42</sup>

Sí las moléculas que forman una fase liquido-cristalina son quirales, entonces existen regiones quirales de ciertas fases son aquirales. En los cristales líquidos calamíticos, la fase nemática se denomina nemática quiral. Esta fase se denomina frecuentemente fase colestérica debido a que muchos de los compuestos que poseen esta estructura son derivados de colesterol. Este tipo de fase el director gira a lo largo de un eje perpendicular al director. La distancia sobre la cual el director completa una revolución se denomina pitch.

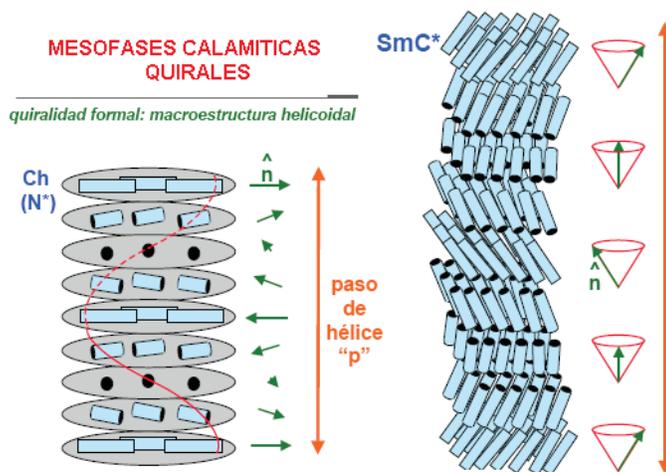


Fig. 2.1.5 Fase esméctica quiral.

También existen versiones quirales de todas las fases esmécticas inclinadas. En este caso el vector director mantiene un ángulo de inclinación constante con respecto a la normal de las placas describen una trayectoria en forma de cono, que se cruza a lo largo de la dirección de los planos normales de los planos esmécticos (Figura 2.1.5).

---

Diferentes fases esmécticas tienen orden de orientación de enlace (OOE) y un orden de orientación de posición (OP) a diferentes grados dentro del plano nemático y algunas veces los OP y OOE pueden ser de un intervalo corto (CR) como en los líquidos o un intervalo grande (RG), como el observado en cristales. Existen tres distintas combinaciones que se pueden originar, las cuales se mencionan a continuación.

1. Tanto el OOE y OP son de intervalo corto, donde las fases esmécticas pueden considerarse como fluidos esmécticos. Por ejemplo fase esméctica tipo A, B y fase colestérica.
2. El OOE presenta un intervalo grande, pero el OP es de intervalo corto. Por ejemplo la fase esméctica hexagonal, fase esméctica tipo I y F.
3. El OOE y el OP tienen intervalo grande. Estas fases son muy rígidas ya que son cristales, pero son moléculas que experimentan difusión rotacional. Ejemplo fase de cristales A, E y G.

## 2.2. Dendrímeros y Dendrones

La palabra dendrímero proviene del griego “dendros” que significa árbol y “meros” que significa segmento. Otro nombre que reciben estos materiales es el de “arborols”, del latín, por su semejanza con las raíces de los árboles o conocidos también como árboles moleculares. Sin embargo, algunas veces éstos son denotados como polímeros arborescentes o más ampliamente polímeros dendríticos. Estos pertenecen al subgrupo de polímeros hiperramificados, debido a su estructura molecular finita y bien definida, que se caracteriza por su alta ramificación y estructura 3D. La forma globular que presentan hacen que tengan un alto grado de funcionalidad y versatilidad sobre su superficie. Estas características y otras los sitúan dentro de una clase única, en el campo de los polímeros, que los hace diferentes a otras moléculas sintéticas, por lo que algunos los han considerado como los polímeros del siglo XXI.<sup>43</sup>

Por otra parte, la construcción de macromoléculas que poseen arquitectura ramificada se ha desarrollado en tres etapas. La última etapa fue el auge en la síntesis de dendrímeros. El concepto de crecimiento repetitivo con ramificaciones fue reportado por Buhleier y colaboradores, en 1978, la construcción de aminas ramificadas, bien definidas, de bajo peso molecular (método iterativo en cascada). A su vez, en forma paralela e independiente, el grupo de Tomalia y colaboradores, desarrollaron la síntesis macromolecular de la primera familia de dendrímeros. El primer artículo que usó el término dendrímero y se describe en gran detalle la preparación de poli(amidoamina) (PAMAN) se presentó en el 1ª International Polymer Conference, Society of Polymer Science, Japan (SPSJ), en 1984, y un año después fue publicado. En el mismo año, Newkome y colaboradores publicaron la síntesis de arborols, otra familia de dendrímeros. Finalmente, Hawker y Fréchet, en 1989-1990, introdujeron el método convergente para el crecimiento de dendrímeros.<sup>22, 44-46</sup>

### 2.2.1. Estructura Dendrítica

Generalmente, los polímeros convencionales están clasificados en las siguientes categorías.<sup>22, 47-50</sup>

- Polímeros lineales: Estos son polímeros de cadena lineal compuestos por un cierto número de monómeros que están vinculados hasta el final.
- Polímeros reticulados: Estos llegan a ser más densos, debido a que el número de enlaces aumenta por el entrecruzamiento, así como la fuerza de éstos.
- Polímeros ramificados: El resultado es un polímero lineal con algún número de ramificaciones.

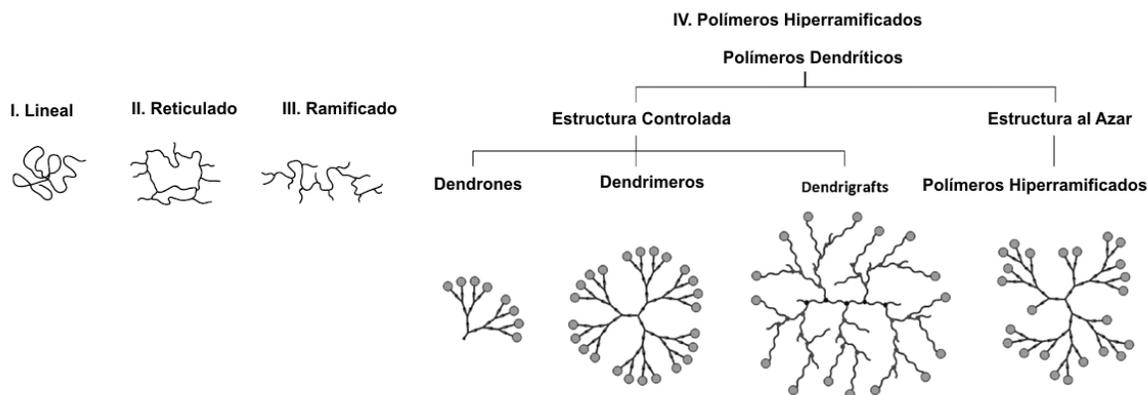


Fig. 2.2.1 Las cuatro clases principales de arquitectura molecular de polímeros sintéticos.

Extendiendo esta idea, se genera una cuarta categoría llamada polímeros hiperramificados. Propiamente, esta categoría se refiere a polímeros dendríticos, los cuales consisten en las siguientes tres subcategorías basados en el grado del control estructural (Figura 2.2.1).

- **Híperramificados al azar:** Frecuentemente, se utilizan reacciones de un sólo paso. Esta subclase de macromoléculas dendríticas se preparan por la policondensación del monómero  $AB_x$ , donde el subíndice  $x$  indica 2 o más ramificaciones originando origen a polímeros altamente ramificados, cuya estructura y el tamaño son limitados.
- **Dendrigrft:** son polímeros dendríticos que pueden ser construidos con una estructura molecular bien definida. Sin embargo, a diferencia de los dendrímeros los dendrigrfts se centran alrededor de un polímero lineal, el cual las ramificaciones consisten de cadenas de copolímeros que se adjuntan. Estos copolímeros son modificados con otros copolímeros y así sucesivamente, originando una estructura hiperramificada construida por un número finito de polímeros combinados. El dendigrft hasta cierto punto se asemeja a la estructura de una palmera.

- Polímeros dendríticos o dendrímeros: un dendrímero se define como un polímero hiperramificado ordenado, monodisperso, de alto peso molecular. Además, posee un núcleo central con espacios vacíos o cavidades, las unidades repetitivas se extienden radialmente y los grupos funcionales en las terminales abundan en la superficie. Dendrones es el término que se utiliza por la analogía de una cuña dendrítica sin núcleo, debido a la analogía que adquiere. El dendrímero se construye por acoplamiento de dos o más dendrones. Los dendrones son herramientas muy útiles en la síntesis de dendrímeros, para el acoplamiento estratégico de los segmentos (síntesis convergente). Los dendrones tipo Fréchet es una clase de dendrones que está disponible en el mercado y que se ha aplicado con gran éxito en los ensambles de enlaces covalentes y no covalentes de dendrímeros. Estas cuñas dendríticas son construidas por estructuras de poli(bencil éter) hiperramificada. Dichos dendrones han sido usados en la creación de numerosos dendrímeros con diferentes estructuras y aplicaciones.

Los polímeros dendríticos o dendrímeros se preparan utilizando una secuencia de reacciones repetitivas paso a paso que garantiza un polímero con alta monodispersidad, con una topología hiperramificada perfecta que radian desde el núcleo central y que crece de generación en generación. Los procedimientos sintéticos desarrollados para la preparación de dendrímeros permiten un control completo sobre los parámetros de diseño molecular crítico, como tamaño, forma, superficie, interior, flexibilidad y topología. Entonces, las partes que conforman la estructura dendrítica son principalmente tres (Figura 2.2.2).

- 1) Núcleo, que es la parte central de la macromolécula.
- 2) Ramificaciones o brazos que a su vez dan origen a las generaciones del dendrímero.

- 3) La periferia que es la parte exterior del dendrímero donde se encuentran los grupos terminales.

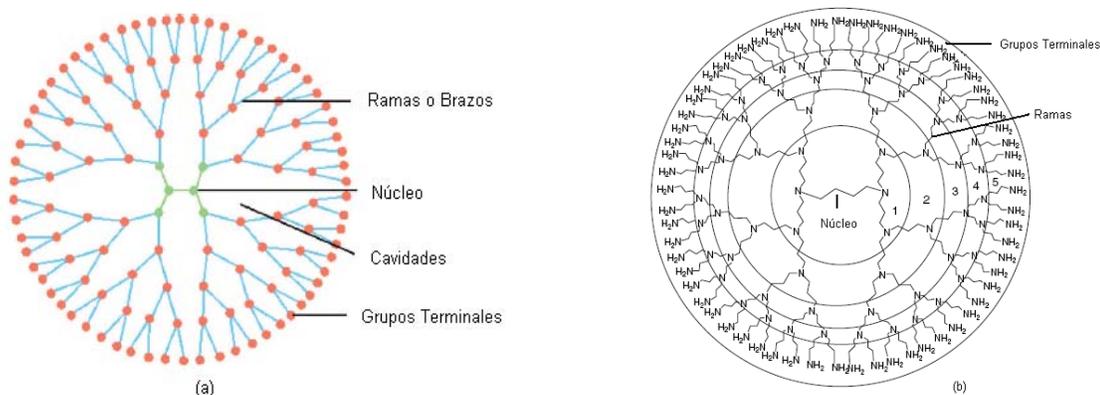


Fig.2.2.2 (a) Representación esquemática de las partes que conforman un dendrímero, aquí se presenta un dendrímero de G4. (b) dendrímero de poli(propileno imina) PPI de G5.

### 2.2.2. Comparación con polímeros lineales

Los dendrímeros presentan propiedades únicas a diferencia de los polímeros convencionales, debido a su arquitectura molecular. Además, presentan algunas propiedades químicas y físicas significativamente mejoradas si se comparan con polímeros lineales tradicionales. Una de sus características es que en solución tienen menor viscosidad que los polímeros lineales. En solución las cadenas lineales existen como ovillos flexibles. En contraste, los dendrímeros forman una bola estrechamente empaquetada. Esto tiene un gran impacto en las propiedades reológicas. Cuando el peso molecular del dendrímero aumenta, su viscosidad intrínseca llega a un máximo y en muchas ocasiones a partir de la cuarta generación empieza a decrecer, a diferencia de los polímeros lineales los cuales presentan un comportamiento casi lineal (Figura 2.2.3).

Continuando con la comparación de los dendrímeros con los polímeros convencionales. En la Tabla 2.2.1 se resumen algunas de las principales propiedades de estos materiales.

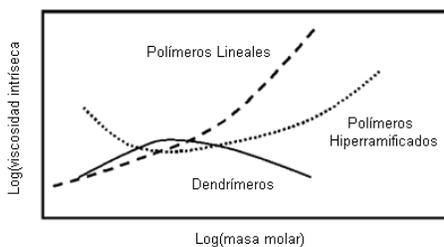


Fig. 2.2.3 Comportamiento reológico de los dendrímeros contra los polímeros lineales.

Estas moléculas hiperramificadas tienen la ventaja de ser modificadas, incorporando grupos funcionales específicos o grupos funcionales de forma multivalente. De tal forma, que se pueden mejorar significativamente sus propiedades físicas y químicas.<sup>51, 52</sup> En este capítulo se presentan los métodos de síntesis para estos materiales.

Tabla 2.2.1 Comparación de dendrímeros con polímeros lineales.

Propiedades	Dendrímeros	Polímeros Lineales
Estructura	Compacta, globular	No compacta
Síntesis	Cuidadoso y crecimiento paso a paso	Un simple paso de policondensación
Control estructural	Alto	Bajo
Arquitectura	Simétrica	No simétrica
Tamaño	Precisa y controlada	Imprecisa
Cristalinidad	No cristalino, material amorfo	Semicristalino/ cristalino
Forma	Esférica	Bobina azar
Solubilidad acuosa	Alta	Baja
Viscosidad	Baja	Alta
Reactividad	Alta	Baja
Polidispersidad	Monodispersa	Polidisperso

### 2.2.3. Síntesis de Dendrímeros

Para la síntesis de dendrímeros existen dos estrategias principales. La primera fue introducida por Tomalia llamada método divergente, donde el crecimiento del dendrímero se origina a partir de un núcleo central. El segundo método, desarrollado por Hawker y Fréchet,<sup>53</sup> en 1990, se conoce como método convergente, el cual varios dendrones reaccionan con un núcleo multifuncional para obtener el dendrímero. Empleando estas dos estrategias se han sintetizado más de 100 familias diferentes de dendrímeros, los cuales han permitido hacer más de 1000 modificaciones en la superficie química de estos materiales.<sup>22, 54, 55</sup>

### 2.2.4. Síntesis Divergente

Este nombre se refiere en la forma como el dendrímero es inducido a crecer, a partir del núcleo hacia la periferia de la unidad dendrítica (Figura 2.2.4). Generalmente, este método consta de dos pasos. El primer paso consiste en acoplar el monómero y el núcleo central funcional, que contiene al menos dos sitios ramificados protegidos, originando una especie con grupos no reactivos en la periferia (cuadros rojos). En el segundo paso, se lleva a cabo la desprotección o transformación de los grupos terminales del monómero con el fin de crear una nueva superficie reactiva. Dicha activación conduce al dendrímero de primera generación (G1), el cual tiene funcionalidades similares al núcleo original. Además, el número de sitios se van duplicado en comparación con el número de sitios del núcleo central. Subsecuentemente, estos dos pasos se repiten iterativamente para dar dendrímeros de mayores generaciones (Gn). El método divergente es ideal en la preparación de dendrímeros a gran escala. Sin embargo, los dendrímeros de mayores generaciones siempre contienen ciertos defectos estructurales. Esto es debido a que el número de sitios aumenta exponencialmente en cada generación, lo que requiere de un exceso de reactivos para forzar a que la reacción se lleve a cabo por completo.

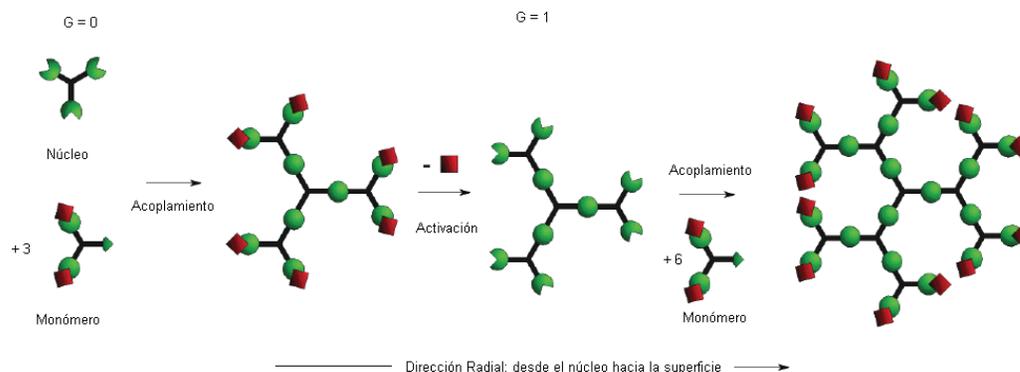


Fig. 2.2.4 Síntesis Divergente, empieza de un núcleo polifuncional y continúa radialmente hacia la periferia del dendrímero a través de pasos sucesivos de acoplamiento y activación.

Este exceso de reactivos origina que ocurran reacciones secundarias o bien que el agente activante por si solo sea capaz de iniciar un nuevo crecimiento, por lo que se necesita tomar medidas rigurosas para asegurar la remoción completa del mismo y evitar la formación de subproductos dendríticos.<sup>22, 55, 56</sup>

### 2.2.5. Síntesis Convergente

El método convergente inicia con el crecimiento de lo que será la superficie del dendrímero ( $G_0$ ) y avanza hacia el centro. Esto ocurre mediante el acoplamiento de los grupos terminales en cada rama del monómero. Después de efectuarse el acoplamiento, el único grupo funcional localizado en el punto focal del fragmento dendrítico, que tiene forma de cuña llamado dendrón, puede ser activado (cuadro rojo). El acoplamiento del dendrón activado a cada una de las funciones complementarias sobre la unidad monomérica origina un dendrón de generación más alta (Figura 2.2.5). Después de repeticiones subsecuentes de este proceso, estos dendrones pueden ser unidos a un núcleo polifuncional a través del punto focal para formar el dendrímero. De esta manera, un número pequeño de sitios activos son funcionalizados en cada paso, originando un pequeño número de reacciones secundarias en cada paso. Por lo tanto, cada generación

sintetizada de los intermediarios, debe ser purificada. Desafortunadamente, la purificación de dendrones de generación más alta se vuelve más complicada.

Por otro lado, el método convergente no permite la formación de generaciones más altas, debido a que la reacción de acoplamiento se produce en el punto focal del dendrón crecido por problemas de impedimento estérico. Por lo tanto, los rendimientos son cada vez menores. Normalmente, se han reportado dendrímeros hasta la sexta generación.

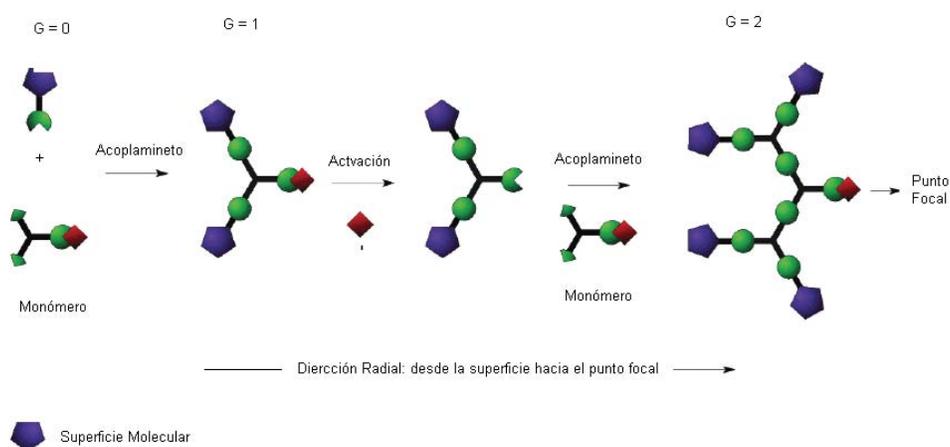


Fig. 2.2.5 Síntesis convergente, empieza desde la periferia hacia el núcleo polifuncional a través de pasos sucesivos de acoplamiento y activación.

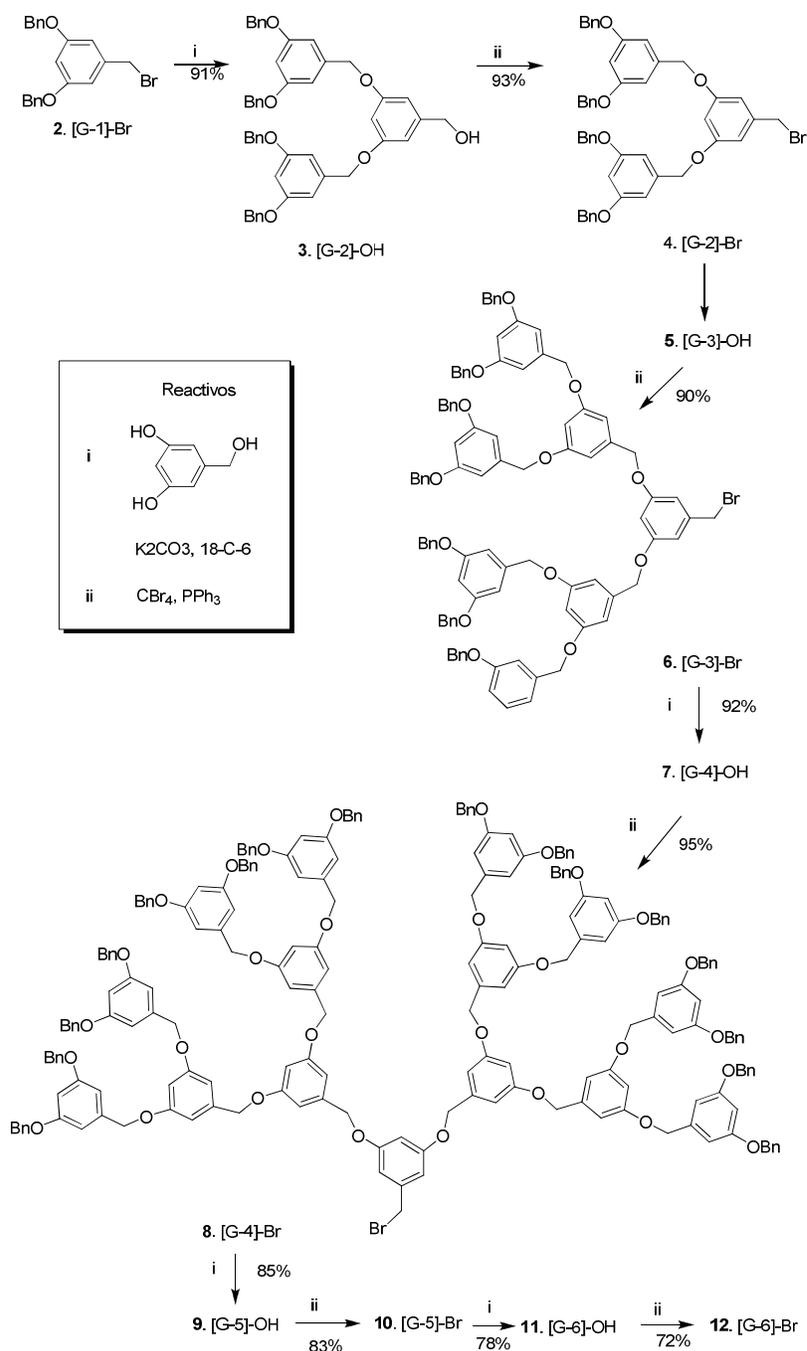
En la década pasada, se desarrollaron una gran variedad de dendrímeros usando la síntesis convergente, incorporando un amplio intervalo de funcionalidades. Mientras muchos son imaginarios, solo unos pocos han demostrado ser versátiles y eficientes para su uso consistente. Los compuestos más usados para la síntesis convergente son: poli(aril éter) desarrollado por Fréchet y colaboradores, poli(aril alquino) desarrollado por Moore y colaboradores, poli(fenileno), poli(alquil éster), poli(alquil alqueno) y poli(alquil éter) entre otros.<sup>57-63</sup>

### 2.2.6. Dendrones tipo Fréchet o poli(aril éter)

La síntesis de poli(bencil éter) hace uso del alcohol 3,5 dihidroxibencílico como unidad de construcción **1** (Esquema 2.2.1). Este compuesto se hizo reaccionar con bromuro de bencilo **2** vía una reacción de Williamson. La funcionalidad del punto focal del alcohol bencílico fue activada para el siguiente paso de reacción. La repetición subsecuente tanto del acoplamiento de Williamson y del paso de bromación, ayuda a producir dendrones de sexta generación. Esta síntesis fue diseñada para incorporar la reacción de Williamson entre un fenolato, altamente nucleofílico, y la activación de un bromuro de bencilo, que es altamente activo, lo que garantiza un rendimiento excepcional. La síntesis del dendrímero poli(bencil éter) es una de las pocas síntesis convergentes que puede producir dendrímeros y dendrones con rendimiento razonables y solo se ha logrado sintetizar hasta la sexta generación.

Frecuentemente, estos dendrones se conocen como dendrones tipo Fréchet, los cuales han sido utilizados ampliamente por un gran número de grupos de investigación, ya que ellos son relativamente fáciles de obtener. Además, exhiben buena estabilidad química asociada a los enlaces éter. La versatilidad de esta síntesis convergente tipo Williamson, puede ser precedida por un número de variaciones reportado sobre la unidad original **21** (Esquema 2.2.2). Tyler y colaboradores publicaron el uso de monómero invertido **22**. El bloque consiste de dos alcoholes bencílicos y un fenol que actúan como electrófilo y nucleófilo, respectivamente.

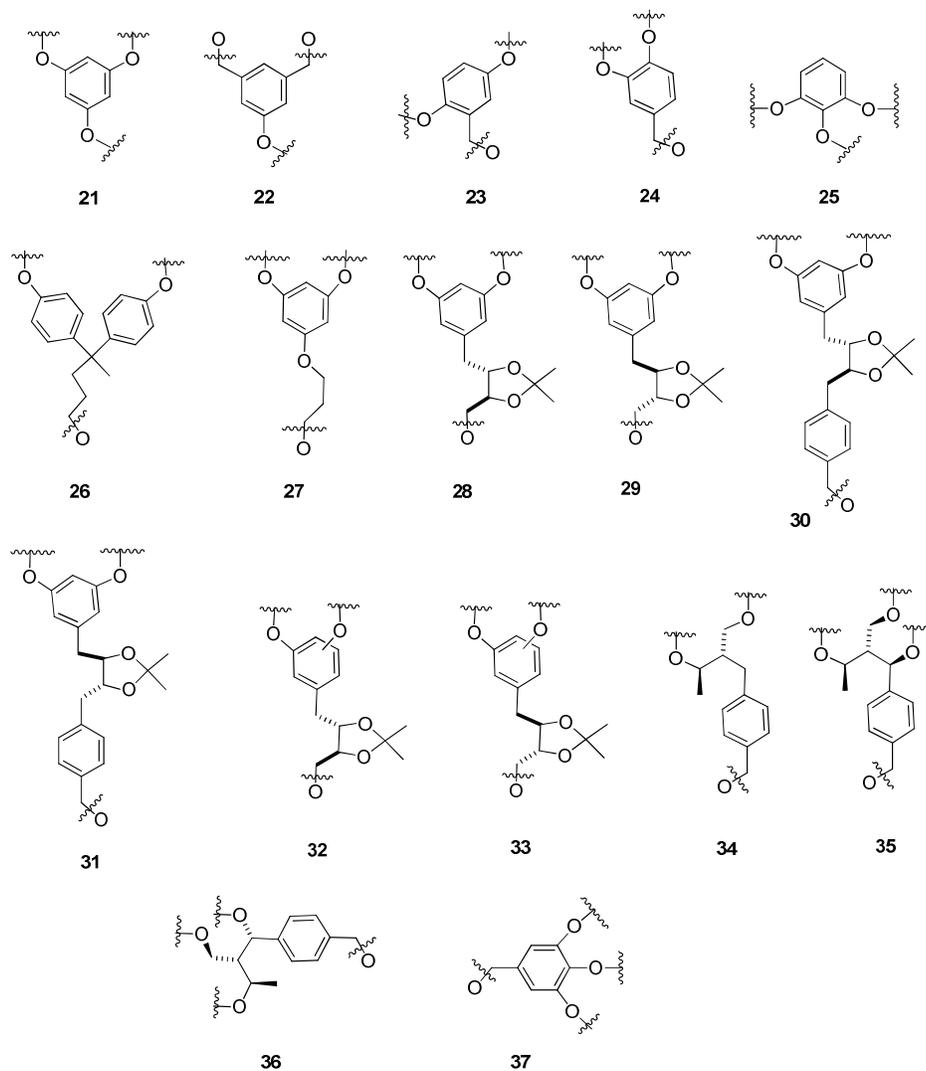
Ambos dendrones tipo Fréchet y dendrones invertidos han sido de particular interés en sistemas de amplificación de luz o captadores de luz conocido como sistema light-harvesting, debido a su comportamiento complementario en transferencia de energía a través de su estructura molecular. Un gran número de variaciones estructurales sobre la unidad original ha sido publicado, los cuales incluyen la sustitución en las posiciones **2**, **5** (**23**) y **3**, **4** (**24**) etc.



Esquema 2.2.1

Los sistemas poli(aril éter) también pueden contener grupos espaciadores. Wooley y colaboradores reportaron el uso del monómero 4,4-bis(4'-hidroxifenil)pentanol (**26**) con un procedimiento idéntico a la síntesis de Williamson y la activación se efectuó

introduciendo un átomo de bromo, diseñado para reducir la problemática del impedimento estérico durante la síntesis de dendrímeros poli(aril éter) grandes.<sup>64</sup>



Esquema 2.2.2

### 2.2.7. Enfoque acelerado

Los métodos divergente y convergente son muy utilizados para sintetizar varios dendrímeros, pero ambos tienen un problema en común, ya que son procedimientos de varios pasos laboriosos. Por lo que toman mucho tiempo en la síntesis. En general, los

rendimientos son bajos y por consiguiente son caros. Recientemente, el enfoque acelerado es usado en la síntesis de dendrímeros. El doble exponencial e híper núcleo son las técnicas más empleadas. La característica común de ambas es reducir el número de pasos en la síntesis. Esto es en gran medida para acelerar el proceso en la síntesis disminuyendo la carga de trabajo y el costo del polímero.

### 2.2.8. Híper Núcleo y Monómero Ramificado

Este método involucra uso de ambas técnicas convergente y divergente. Las especies oligoméricas sintetizadas son pre-ensambladas entre sí para dar el dendrímero deseado en pocos pasos y con buenos rendimientos. El híper núcleo y el monómero ramificado son pre-ramificaciones análogos al núcleo y al monómero, que son usadas en la síntesis de dendrímeros. Estos son sintetizados por rutas estándares para convertirse en sintones de gran alcance en la producción de dendrímeros. Aparte de los métodos de síntesis discutidos hasta el momento, convergente y divergente, existen estos y otros métodos alternativos, por lo que no se discutirán en el presente trabajo.<sup>65, 66-68</sup>

### 2.2.9. Caracterización de Dendrímeros

La caracterización de dendrímeros puede efectuarse por los métodos tradicionales empleados en la síntesis orgánica. En la tabla 2.2.2 se resumen las técnicas aplicadas en la identificación de estas estructuras.<sup>50, 51, 69-70</sup>

Tabla 2.2 Caracterización de dendrímeros por varios métodos.

Técnica	Descripción
Espectroscópicas RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .	La resonancia Magnética Nuclear es la técnica más usada en el análisis y caracterización de dendrímeros. Se usa durante la síntesis paso a paso, incluso en más avanzadas. Análisis dimensional $^1\text{H}$ , $^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H}$ , $^1\text{H}$ NOESY.

Métodos Ultravioleta visible	Se usa para monitorear la síntesis de dendrímeros. La intensidad de la banda de absorción es esencialmente proporcional al número de cromóforos presentes.
Espectroscopía de infrarrojo FT-IR y Raman	Se emplea para el análisis de la transformación química de grupos funcionales.
Espectrometría de masas	La única técnica ilimitada para determinar la masa teóricamente es MALDI-TOF. Ya que ha sido usada para caracterizar la pureza de dendrímeros, poliésteres aromáticos, PAMAN, entre otros. Se puede determinar el peso molecular absoluto con muy buena precisión.
Microscopía TEM y SEM	En microscopía de transmisión de electrones o luz, produce imágenes que amplifican la imagen original con una resolución limitada determinada por la longitud de onda de la fuente. Tanto en Microscopía de barrido como la microscopía de fuerza atómica (AFM), las imágenes son producidas por contacto táctil. Se han visualizando por microscopia óptica dendrímeros que tienen un núcleo fluorescente.
Cromatografía	Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC). Permite la separación acorde al tamaño. Un detector como un índice refractivo diferencial o un detector LLS es conectado al aparato de cromatografía de exclusión de tamaño para determinación de la polidispersidad, que es muy cercano a uno. Muchos dendrímeros han sido caracterizados por SEC, incluso dendrímeros de auto ensamble.
Reología, propiedades físicas (1) Viscosidad intrínseca	Los estudios de reología y particularmente el estudio de viscosimetría en solución diluida, pueden ser usados como prueba analítica en la estructura morfológica del dendrímero. Los dendrímeros exhiben un máximo en la dependencia de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ , sobre la generación. Esto debido a que el volumen crece más rápido con la generación que con el peso molecular para la primera generación.

DSC calorimetría diferencial de barrio	La técnica DSC se usa para detectar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que depende del peso molecular y la composición de las cadenas finales. La $T_g$ se ve afectada por la sustitución de los grupos finales y el peso molecular.
Espectroscopía dieléctrica Ds	Esta técnica da información acerca del proceso de dinámica molecular en el polímero (relajación $\alpha$ -, $\beta$ -, $\rho$ - y $\sigma$ ).
Fluorescencia	La alta sensibilidad de la fluorescencia ha sido usada para cuantificar defectos durante la síntesis de dendrímeros.

### 2.2.10. Solubilidad y Formación de Películas

Los grupos terminales de los dendrímeros pueden ser funcionalizados, con el fin de hacerlos solubles en un amplio intervalo de disolventes polares y no polares. Los dendrímeros se combinan para generar películas perfectamente uniformes y homogéneas, debido a las excelentes propiedades en solución y la monodispersidad que presentan (Figura 2.2.6).



Fig.2.2.6 Solubilidad y formación de películas.

### 2.2.11. Monodispersidad y superficie activa

En la mayoría de los polímeros comunes, es difícil de controlar el tamaño de cada cadena. La estructura de estos depende mucho del proceso y condiciones de síntesis, lo que hace que la polidispersidad no sea controlada. Por lo tanto, sea diferente de uno. Sin embargo, los dendrímeros presentan una polidispersidad de uno, monodisperso, debido a

su proceso de síntesis, explicado anteriormente y a su estructura globular. Esta última característica le confiere al dendrímero una mayor superficie activa de los grupos terminales en comparación con los polímeros lineales. Por lo tanto, la mayoría de los grupos serán aprovechados en su totalidad, presentando así mayor actividad superficial (Figura 2.2.7).

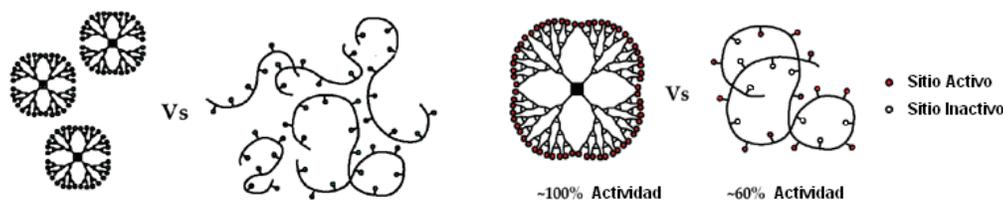


Fig. 2.2.7 Esquema de los sitios activos en dendrímeros y polímeros.

### 2.2.12. Aplicaciones

Hasta el día de hoy, hay más que 15 familias diferentes de dendrímeros y cada una de ellas ha sido diseñada en distintas aplicaciones. La versatilidad que ofrecen estos compuestos hace que puedan ser modificados en la superficie, en el interior o en el núcleo, con la finalidad de proporcionarles propiedades únicas. Aunque, muchas aplicaciones potenciales de dendrímeros se basan en su incomparable uniformidad molecular de su superficie multifuncional y la presencia de cavidades internas. Estas propiedades específicas hacen que los dendrímeros tengan una amplia variedad de aplicaciones de alta tecnología que incluyen aplicaciones biomédicas e industriales.<sup>65, 71-73</sup> Por ejemplo, una aplicación de estos materiales es el estudio en la emisión o absorción de luz de moléculas huésped en cajas dendríticas (Figura 2.2.8).<sup>74</sup>

Por otra parte, debido sus características únicas, la aplicación de estos compuestos en ciencia de los materiales es muy prometedora en el diseño de dispositivos tales como conductividad iónica, pantallas de cristal líquido flexibles, dispositivos de memoria basados en dendrímeros magnéticos, activadores (dispositivos que generan movimiento) basados en sistemas

dendríticos, cristales líquidos fotocromicos, válvulas de luz, sensores basados en unidades receptoras y catalizadores activados o desactivados por la luz, entre otras.

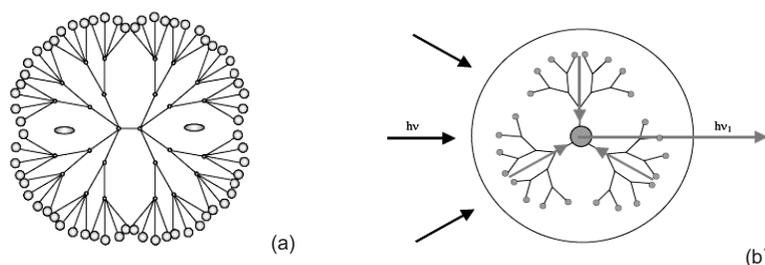


Fig. 2.2.8 (a) Modelo de contenedor dendrítico. (b) Dendrímtero acoplador de luz.

Por su parte, en biomedicina se ha encontrado gran aplicación en sistemas transportadores de fármacos o dendrímeros que posean propiedades farmacológicas. Además, en aplicaciones ingenieriles como sensores químicos y biológicos, en aditivos para plásticos industriales, en patrones para pesos moleculares etc. Por último, en aplicaciones ópticas y electrónicas, tales como sistemas captadores de luz, en electrónica molecular para almacenamiento de datos y en la elaboración de OLEDs etc.<sup>45, 51, 50,75-77</sup>

Durante las últimas décadas, la estructura dendrítica es un interesante marco donde el mesomorfismo puede ser modulado a partir de modificaciones muy sutiles de la conectividad dendrítica. Los dendrímeros líquido-cristalinos (LC) son ahora el representante de una clase importante de mesógenos con un nuevo tipo de mesofase y una morfología original. Además, han sido considerados como materiales prometedores en la fabricación y ensamble de nanoestructuras, debido a que pueden transferir información a nivel molecular desde un núcleo inicial hacia la periferia y visversa, con la expectativa de fenómenos complementarios y sinérgicos, es decir, inducción a nuevas propiedades y/o efectos cooperativos y amplificación de propiedades ya existentes. En particular, el interés de funcionalizar dichas macromoléculas con elementos mesógenos es obtener una nueva clase de materiales líquido-cristalinos. Esto da la posibilidad de descubrir nuevas mesofases con la morfología original para cristales-líquidos con

arquitectura molecular no convencional. Hoy en día la Ingeniería molecular de cristales líquidos es un tema de posibilidades para el control del proceso de auto organización y las propiedades mesomórficas. En particular, dendrímeros y dendrones son versátiles para andamios moleculares nuevos y originales.<sup>78-83</sup>

La clase más importante de dendrímeros líquido-cristalino es representada por dendrímeros con CL en la cadena lateral (Figura 2.2.9). Consiste de una cadena flexible que emana desde un núcleo inicial multivalente y unidades mesogénicas o promesogénicas unidas en la terminal de las ramificaciones.

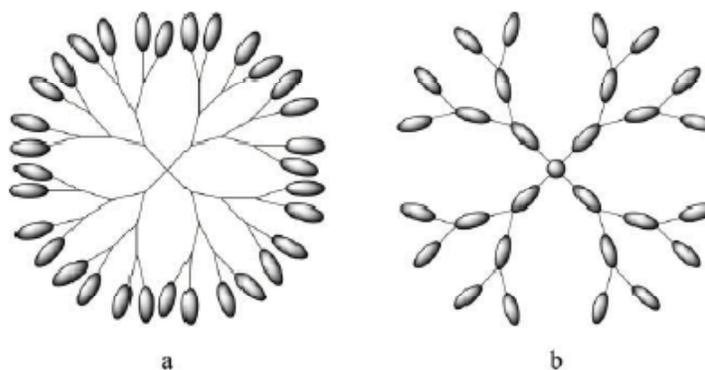


Fig. 2.2.9 Esquema de dendrímeros líquido-cristalinos (a) cadena lateral (b) cadena principal.

Los dendrímeros LC de cadena lateral se construyen por la funcionalización de la periferia de un dendrímero preformado como poli(amidoamina) PAMAN, poli(propilenimina) PPI, carbosilano, poli(siloxano) etc. con unidades que promueven la organización supramolécula que dan lugar a la mesofase. La introducción de unidades mesogénicas tales como tipo vara o disco en la periferia del dendrímero original conduce a una estructura dendrítica que exhibe propiedades líquido-cristalinas. Por otra parte, se puede elucidar la correlación definida entre la estructura química molecular y supramolécula de dendrímeros líquido-cristalinos y sus propiedades, así como predecir su tipo de mesofase. El comportamiento de dicho dendrímero bajo la acción de diferentes

campos externos tales como eléctrico, magnético, mecánico e irradiación con luz.<sup>84, 85</sup> Las propiedades mesomórficas de los dendrímeros LC (tipo de fase, T<sub>g</sub> y estabilidad termodinámica) se determinan por el balance de entropía/entalpía, el grado de incompatibilidad química de las partes constituyentes, tamaño y forma de las unidades promesogénicas.

## 2.3. Azobencenos

### 2.3.1. Fotoquímica del azobenceno

Los azobencenos son cromóforos fotocromicos bien conocidos, debido a que exhiben isomerización *trans-cis* al ser irradiados con luz linealmente polarizada en el intervalo del UV-vis. Su fotoisomerización puede ser estudiada mediante espectroscopia de absorción, si la molécula presenta un momento dipolar de bajo a moderado. La isomerización de un azobenceno no sustituido es un movimiento fotoinducido que involucra una inversión de la configuración sobre el grupo azo (N=N), produciendo un cambio estructural, el cual se refleja en el momento dipolar y en el cambio de geometría. La distancia entre los átomos extremos de la molécula, al pasar del isómero *trans* al *cis*, decrece de 9 a 5.5 Å y el momento dipolar aumenta de 0 a 3 D, respectivamente. Por otra parte, el isómero *trans* es más estable y la diferencia de energía con el isómero *cis* es 50 kJ/mol. El mecanismo de isomerización no está perfectamente aclarado. De los datos disponibles hasta ahora sugieren que la isomerización se efectúa por dos mecanismos posibles. El mecanismo de rotación (Figura 2.3.1A) implica la rotura del doble enlace, formando una estructura resonante coplanar con un estado fuertemente dipolar. Este mecanismo produce una transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$ . El mecanismo de inversión ocurre mediante la inversión de unos de los enlaces N-C con un estado semi lineal e híbrido (Figura 2.3.1B). El par de electrones no enlazantes de cada átomo de nitrógeno puede dar una transición electrónica  $n \rightarrow \pi^*$ . Generalmente, es aceptado que el mecanismo de

inversión es involucrado en la isomerización térmica del grupo aromático azo y ambos mecanismo son posibles en el proceso de isomerización fotoquímica.

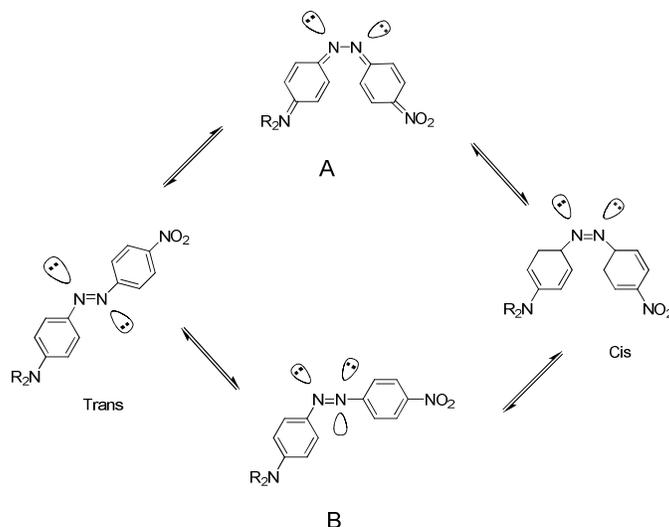


Fig. 2.3.1 Mecanismo de isomerización *trans-cis* del azobenceno. (A) rotación y (B) inversión

## 2.3.2. Movimientos Fotoinducidos

### 2.3.2.1. Fotoisomerización *trans-cis*

Los cromóforos de azobenceno se caracterizan por la unión de dos grupos fenilo mediante un doble enlace  $-N=N-$ . La incorporación de estos grupos a una estructura polimérica da origen a los azopolímeros, que son materiales que presentan 3 movimientos fotoinducidos. El primer movimiento fotoinducido es la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno, la cual puede promoverse por irradiación con luz UV o bien térmicamente. Ambos isómeros del azobenceno presentan dos bandas de absorción a  $\lambda_{\max} = 350$  nm y  $\lambda_{\max} = 436$  nm, debidas a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  del grupo azobenceno, respectivamente (Figura 2.3.2). No obstante, la primera banda es más intensa en el isómero *trans* y la segunda en el isómero *cis*. El azobenceno *cis* puede regresar a la forma *trans* por irradiación con luz visible o térmicamente en la oscuridad, debido a que el

isómero *trans* es más estable. La velocidad de conversión del isómero *cis* al *trans* depende de los sustituyentes presentes en el azobenceno, el cual produce un cambio en el espectro de absorción. H. Rau<sup>86</sup> clasificó a los azobencenos en tres categorías de acuerdo a su comportamiento fotoquímico.

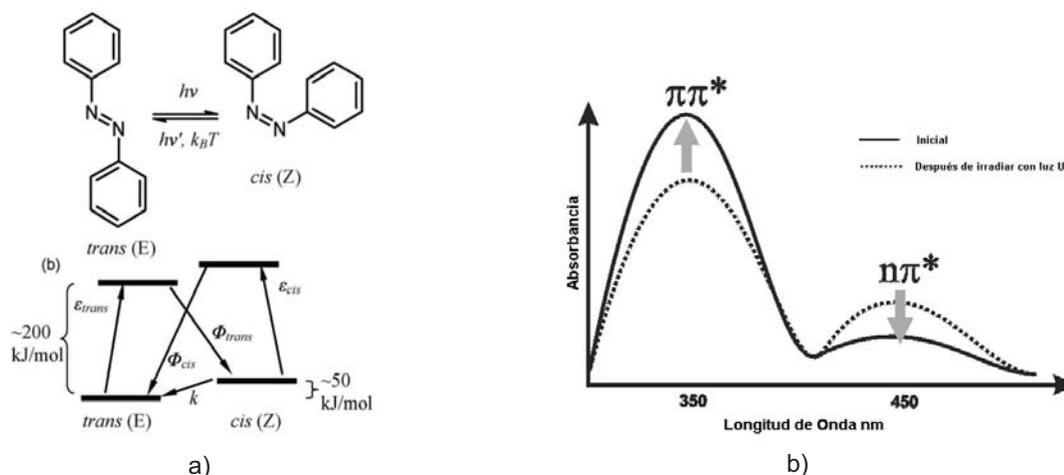


Fig. 2.3.2.a) Isomerización del azobenceno *trans-cis* y *cis-trans* por radiación con luz UV o térmicamente. b) Espectro UV-vis del cromóforo azobenceno no sustituido.

A los azobencenos que pertenecen a la primera categoría se les denomina “azobencenos” e incluye azobencenos de bajo momento dipolar. Estos presentan una sobreposición relativamente pobre de las bandas  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  y el tiempo de vida media del isómero *cis* es relativamente largo, hasta dos horas en la oscuridad. La segunda categoría se denomina “amino azobencenos” e incluye azobencenos sustituidos en las posiciones orto o para, con un grupo donador de electrones, comúnmente un grupo amino ( $\text{NH}_2$ ). En estas moléculas existe una sobreposición apreciable de las bandas  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  y el tiempo de vida media del azobenceno *cis* es más corto. Por último, los azobencenos que pertenecen a la tercera categoría se les denomina “pseudostilbenos” y se caracterizan por una fuerte asimetría de la distribución de los electrones, debida a la sustitución de las posiciones 4 y 4' con un grupo electro-donador y uno electro-aceptor respectivamente, también llamados sustituyentes push/pull (Figura 2.3.3).

Las bandas  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  están invertidas en la escala de energía y se superponen de manera que se observa una sola banda en el espectro de absorción. El tiempo de vida media del isómero *cis* es muy corto, del orden de segundos a picosegundos, lo que le permite fotoisomerizarse continuamente *trans-cis-trans* con luz polarizada. Debido a esta respuesta rápida, los azobencenos del tipo “pseudostilbena” han sido propuestos para el diseño de materiales con propiedades ópticas no lineales NLO.<sup>86-90</sup>

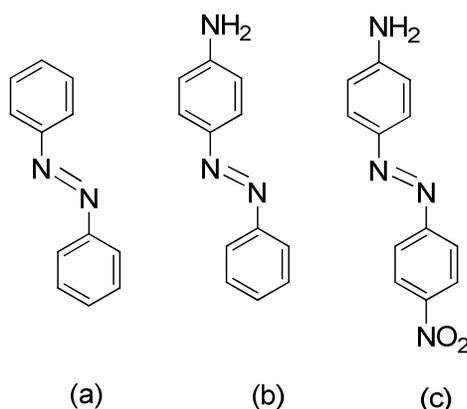


Fig. 2.3.3. Ejemplos de azobencenos sustituidos. a) azobenceno no sustituido. b) amino-azobenceno. c) pseudostilbena.

### 2.3.2.2. Fotoalineamiento a nivel dominios

Los azobencenos se alinean uniformemente en presencia de un campo eléctrico o al irradiarlos con luz linealmente polarizada, originando dicroísmo, anisotropía en el espectro de absorción y birrefringencia o anisotropía en el índice refractivo; ambos fenómenos son medibles. Al incidir luz lineal polarizada UV-vis sobre una película con dispersión de unidades de azobencenos o una película de azopolímero. Las unidades de azobenceno se fotoisomerizan *trans-cis* de manera reversible y continua. Al mismo tiempo, las unidades de azobenceno cambian paulatinamente su posición y cuando caen perpendiculares al eje de polarización de la luz se vuelven inertes y dejan de moverse. Después de cierto tiempo se alcanza un estado estacionario donde prácticamente todos

los grupos azobenceno están orientados de manera perpendicular al eje de polarización de la luz; este fenómeno se conoce como fotoalineamiento.<sup>91</sup>

Por otra parte, existe la posibilidad de eliminar el alineamiento o anisotropía de las moléculas usando luz circular polarizada. De tal modo, que se puede restaurar la orientación al azar inicial de las unidades de azobenceno, borrando así la birrefringencia. Este material ha sido propuesto como modulador óptico.

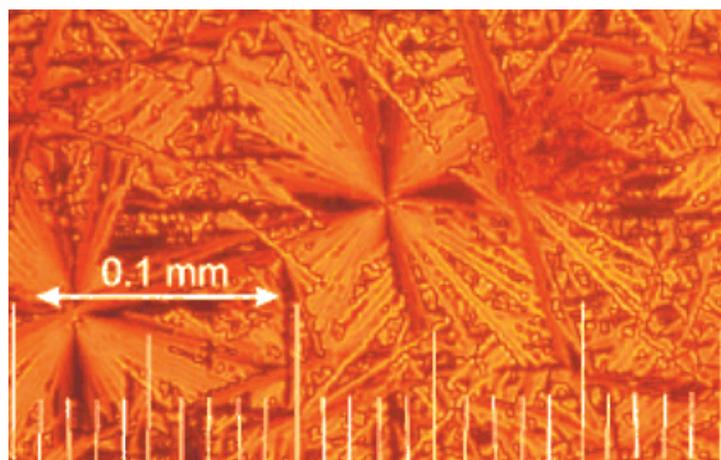


Fig. 2.3.4 Muestra de azobenceno fotoalineada birrefringente.

El segundo movimiento fotoinducido ocurre a nivel de dominios, casi a escala nanométrica. Requiere como principal condición, que los cromóforos estén unidos en la cadena principal de un polímero, así como de otros factores como que el polímero sea parte de una estructura firmemente ordenada ya sea líquido-cristalina, orientado en multicapas Langmuir-Blodgett o en películas tipo monocapa, o bien que la matriz polimérica tenga algún grado de orden intrínseco. Este mismo fenómeno también ha sido observado en azopolímeros con propiedades líquido-cristalinas, debido a que las unidades de azobenceno presentan una doble función: son anisotrópicos y rígidos, es decir, actúan como mesógenos y como unidades fotoactivas; las cuales pueden ser excitadas o modificadas estructuralmente al ser irradiadas. En el sistema líquido cristalino (LC) la fotoisomerización de los grupos azobenceno adquiere un nuevo carácter; puede

---

controlarse la fase LC y la fotoorientación puede emplearse para reorientar el director LC. Incluso cuando se dispersa una pequeña cantidad de azobenceno en una matriz LC, la orientación de los mesógenos azoicos puede ser controlada en la muestra.

Cuando los cromóforos se fotoalinean forman una estructura ordenada. Los azobencenos tienen un rendimiento cuántico alto para la fotoisomerización y la fuerza motriz para la selección a lo largo de la orientación perpendicular es muy fuerte, dando lugar a una reorientación completa de los dominios cristalinos o líquido-cristalinos en la dirección perpendicular al eje de polarización de la luz. Esto se conoce como movimiento cooperativo y es muy común en materiales ordenados. El parámetro de orden dentro del dominio no cambia, pero una reorientación completa de todos los dominios ocurre y por ello se crea una orientación total fuerte, mucho más fuerte que en polímeros amorfos. Cuando una muestra con una orientación no preferencial de grupos azobencenos se ilumina con luz lineal polarizada se obtiene una muestra fotoalineada birrefringente, la cual se puede apreciar por microscopía de luz polarizada, ya que los dominios esmécticos formados (estructura líquido-cristalina donde los mesógenos están orientados en dos dimensiones) presentan una apariencia similar a una estrella (Figura 2.3.4).

### **2.3.2.3. Movimiento de cantidades masivas de material**

El tercer movimiento fotoinducido es el transporte de masa que resulta de la fuerza que ejerce el gradiente de intensidad de la luz lineal polarizada, sobre la superficie de la película y la formación de estructuras periódicas con un solo haz de iluminación. Esto da lugar a la autoreorganización del material para disipar energía mediante la difracción, lo cual da origen a relieves grabados de superficie fotoinducidos. Dichos grabados no son borrables ópticamente al ser irradiados con luz circularmente polarizada, pero es posible escribir sobre ellos conservando los grabados iniciales (Figura 2.3.5). Sin embargo, este tercer tipo de movimiento ocurre a una escala mucho mayor, es decir, a nivel

macroscópico. También se requiere que el cromóforo esté unido a un polímero. Para explicar este fenómeno, se puede hacer una analogía entre un azopolímero y un tren.

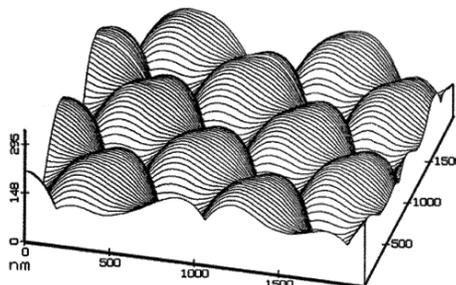


Fig. 2.3.5 Relieve grabado de superficie fotoinducido.

En este caso, las unidades de azobenceno, que son los únicos grupos móviles fotoquímicamente, actúan como las locomotoras, mientras el resto del polímero actúa como los vagones que se mueven en concierto arrastrados por los mesógenos móviles. Los volúmenes afectados por este tipo de movimiento son hasta del orden de micrones cúbicos.

### 2.3.3. Transiciones de Fase Fotoinducidas

Los cristales líquidos presentan un estado intermedio de la materia entre el estado sólido cristalino y el estado líquido ordinario o isotrópico, en un determinado intervalo de temperaturas. La fase liquido-cristalina también se denomina mesofase, debido a la naturaleza intermedia que presentan. La secuencia de la formación de las fases es la siguiente: en un inicio se forma la fase cristalina, al ir calentando continuamente se forma la fase esméctica, después la fase nemática y por último el compuesto pasa a la fase líquida o isotrópica. Sin embargo, se ha demostrado que otra manera de inducir la transición de fase, es mediante la irradiación con luz linealmente polarizada. Este fenómeno fue observado cuando pequeñas cantidades relativas de azobenceno (1%) inducen la transición nemática→isotrópica bajo iluminación a temperaturas justo abajo de la temperatura de transición  $T_{LC-I}$  y esto se atribuye al cambio en la geometría asociada

con la isomerización fotoinducida *trans-cis*, debido a las propiedades de las unidades de azobenceno que actúan como mesógenos y como unidades fotoactivas. Incluso en cantidades pequeñas de azobenceno pueden interrumpir la fase ordenada líquido cristalina, Mientras, cambia su forma mesogénica *trans* a una forma doblada *cis*. Este fenómeno se conoce como isotropización por luz inducida o transición de fase isotérmica, y ha sido explorada en sistemas poliméricos.

## 2.4 Dendrímeros Fotosensibles

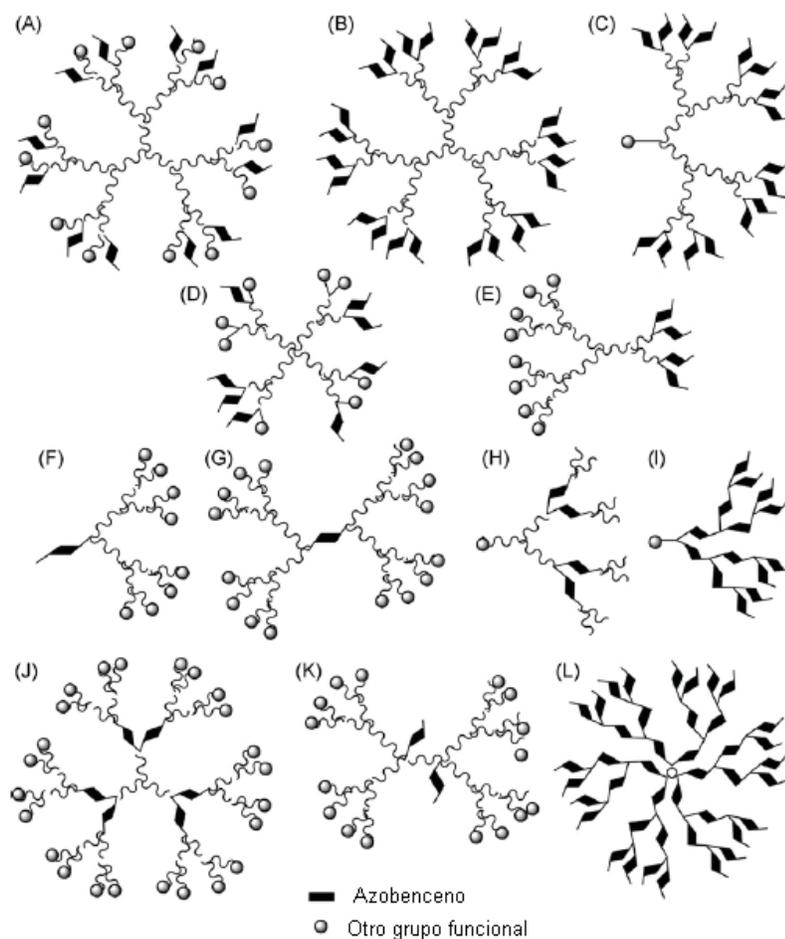


Fig. 2.4.1 Esquema de dendrímeros (A, B, D, E, G, J, K, L) y dendrones (C, F, H, I) con unidades azobenceno.

Anteriormente, se mencionó que los azobencenos y sus análogos son moléculas fotosensibles que al ser irradiadas con luz lineal polarizada o a través de calentamiento, estas pueden ser isomerizados de la forma *trans* (E) a la forma *cis* (Z). Principalmente, si estas moléculas son incorporadas en una matriz polimérica se han observado diferentes fenómenos, que han dado origen a una infinidad de materiales fotoactivos. Por otra parte, los dendrímeros y dendrones son una nueva clase de materiales que permiten soportar moléculas fotoactivas. De una manera, análoga a los materiales poliméricos se esperaría que estos puedan presentar un comportamiento similar.

En general, la síntesis convergente y divergente permite la obtención de estos compuestos, la versatilidad y las reacciones paso a paso permiten incorporar moléculas fotoactivas en las diferentes partes de la arquitectura dendrítica. En la literatura se ha descrito una gran variedad de dendrímeros y dendrones con unidades de azobencenos, que han sido incorporado en toda la estructura dendrítica, cuyas propiedades físicas y químicas ya han sido publicadas (Figura 2.4.1).<sup>26, 93, 94</sup>

El primer dendrímero fotoisomerizable o “fotointerruptor” con seis unidades de azobenceno en la periferia fue publicado por el grupo de investigación de Vögtle.<sup>94, 95</sup> La síntesis de este dendrímeros se logró exitosamente, la cinética de la fotoisomerización *trans-cis* fue estudiada. El “interruptor” reversible completo de todos los azobencenos en este dendrímero se logró exitosamente (Figura 2.4.2).

El primer dendrímero con azobenceno en el núcleo fue sintetizado por McGrath, Aida y colaboradores respectivamente, en 1997.<sup>94, 96, 97</sup> Ambos grupos de investigación reportaron dendrones tipo Fréchet con unidades de azobenceno como núcleo central. Además, observaron que al irradiar con luz infrarroja a  $1597\text{ cm}^{-1}$  a  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la isomerización de la configuración Z a la conformación E es 260 veces más rápida. El efecto antena de todas las unidades aril éter de los dendrones tipo Fréchet es responsable de este fenómeno. Estos grupos absorben y acumulan la energía, la cual es transferida a la

unidad focal del azobenceno. Los parámetros termodinámicos así como la energía de activación de la isomerización térmica *trans-cis* del azodendrímico fueron comparados con un azobenceno de bajo peso molecular (Figura 2.4.3).

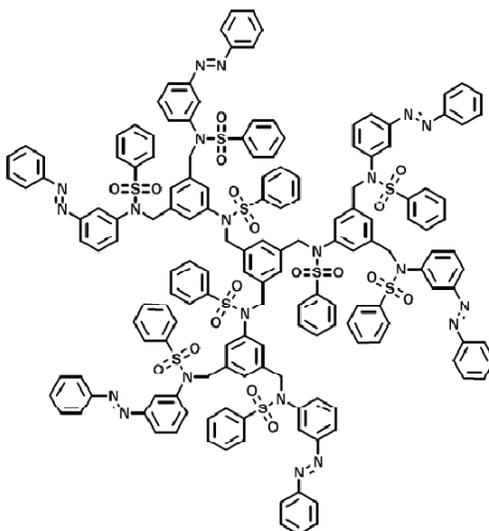


Fig. 2.4.2 Estructura química del dendrímico fotosensible con seis unidades de azobencenos en la periferia.

Posteriormente, en 1999, el mismo grupo de investigación de McGrath,<sup>94, 98</sup> incorporó 3 unidades azobenceno en el interior de una estructura dendrítica, como núcleos, y usó como unidades ramificadas dendrones tipo Fréchet de segunda y cuarta generación. Estos se unieron covalentemente, donde cada uno de los tres grupos azobenceno puede adoptar la configuración E o Z. Entonces, los dendrímeros existen en cuatro estados isoméricos diferentes, *EEE*, *EEZ*, *EZZ*, *ZZZ*. Algunas de las propiedades físicas, tales como el momento dipolar y el espectro de absorción cambian debido a la isomerización de los azobencenos. Gracias a estas combinaciones, los cuatro estados se pudieron detectar mediante espectroscopía de RMN <sup>1</sup>H y por cromatografía en capa fina. En este contexto es remarcable que la isomerización de los grupos azobenceno cercanos al núcleo, incluso en un dendrímico con dendrones tipo Fréchet de cuarta generación, causa tales modificaciones físicas globales, que afecta significativamente la retención durante la cromatografía (Figura 2.4.4).

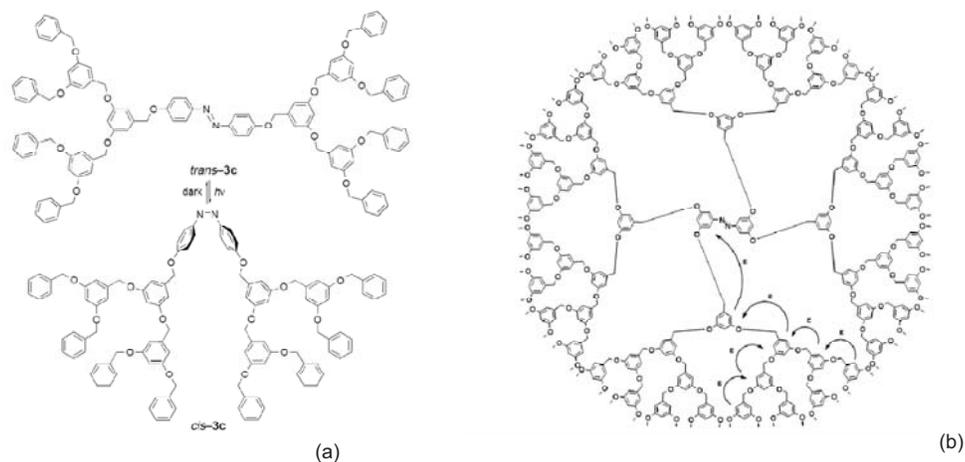


Fig. 2.4.3 Dendrimero reportado por (a) McGrath y (b) Aida.

Dendrímeros de poli(propilenimina) PPI, que ahora son productos comerciales, fueron funcionalizados con 4, 8, 16, 32 unidades de meta o para azobenceno en la periferia por el grupo de investigación Vögtle y colaboradores.<sup>99</sup> Las propiedades de las unidades de azobenceno se mantienen en los dendrímeros funcionalizados, lo que sugiere la ausencia de una fuerte interacción o apilamiento estérico entre éstas. Los azobencenos pueden ser fotoisomerizados reversiblemente y el rendimiento cuántico de la fotoisomerización para cada unidad son independientes de la generación del dendrimer. Es decir, aun para un elevado número de azobencenos sobre la periferia, los efectos de quenching no ocurren y las unidades fotointerruptores muestran las mismas propiedades como el derivado de azobenceno base. Balzani y Berg y colaboradores, respectivamente examinaron estas propiedades fotoquímicas. Para este propósito, depositaron capas finas de los dendrímeros de una solución de cloroformo sobre un soporte de vidrio y observaron que los dendrímeros de azobenceno meta sustituidos de segunda o de mayor generación son adecuada para material holográfico de datos ópticos con una eficiencia del 20%. Además, por medio de microscopia de fuerza atómica observaron también que la superficie de estos dendrímeros emerge como relieves. La formación de relieves grabados de superficie por luz inducida es bien conocida para polímeros funcionalizados con azobenceno (Figura 2.4.5).

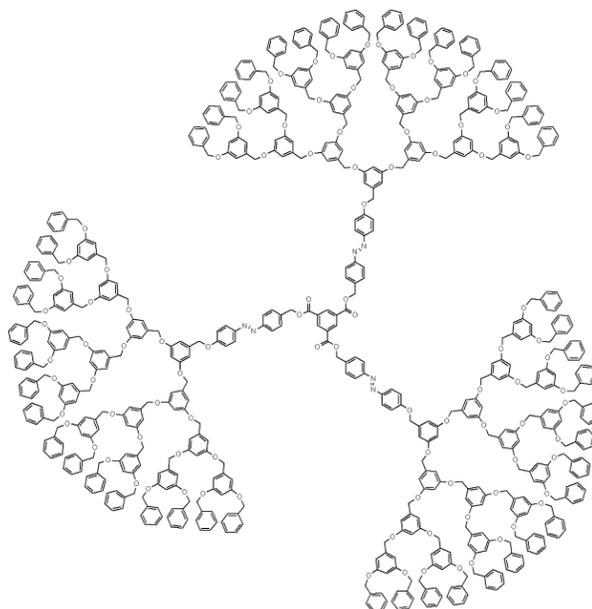


Fig. 2.4.4 Dendrímtero con 3 unidades de azobenceno.

Una aplicación potencial de los dendrímeros es su capacidad para actuar como anfitrión de pequeñas moléculas huésped. Las cajas dendríticas son de particular interés, debido a que pueden ser abiertas o cerradas por un pulso externo. La fotoisomerización limpia y reversible de las unidades de azobenceno da lugar a una reorganización estructural importante y por esta razón puede ser usada para cajas dendríticas fotointerruptores.

Las investigaciones realizadas por Balzani, De Cola y colaboradores<sup>100, 101</sup> respectivamente revelaron que las moléculas de colorante Eosina (Y) pueden ser encapsuladas en la cavidad del dendrímero. En presencia del dendrímero la fluorescencia de la molécula de Eosina (Y) se apagó. Esto puede ser explicado por la inserción del Eosina (Y) dentro del esqueleto del mismo. Ya que los grupos aminos terciarios pueden ser considerados como apagadores, por el interruptor de las unidades de azobencenos. La eficiencia con que los dendrímeros encapsulan las moléculas de huésped puede variar. Los dendrímeros en configuración Z suprimen la fluorescencia del Eosina (Y).

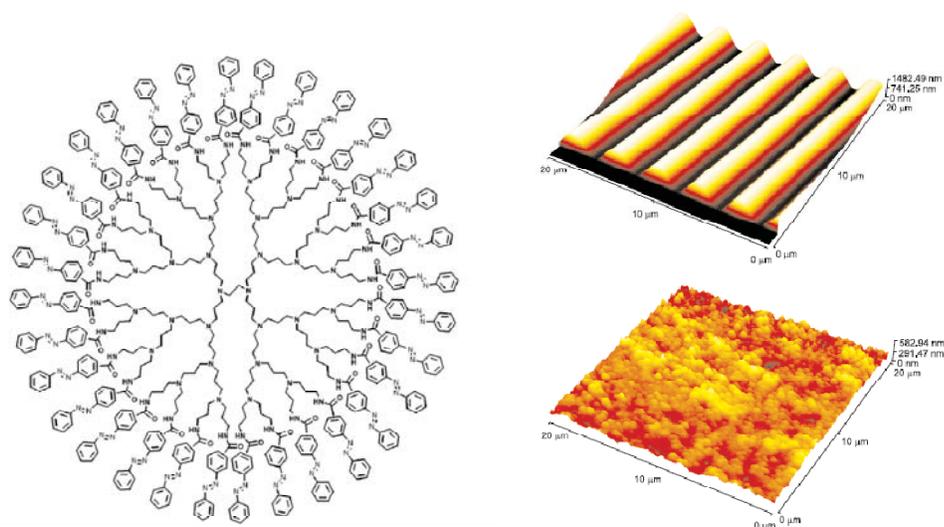


Fig. 2.4.5 Dendrímero PPI y película holográfica.

Además, la molécula huésped influye en la velocidad de fotoisomerización de los azobencenos, el cual la Eosina (Y) actúa como sensibilizador en las reacciones de fotoisomerización E/Z y Z/E de las unidades de azobenceno vía un mecanismo de transferencia de energía triplete-triplete. Mientras, en su estado más bajo singulete, la fluorescencia en estado excitado puede ser apagada por las aminas presentes en el núcleo del dendrímero (Figura 2.4.6).

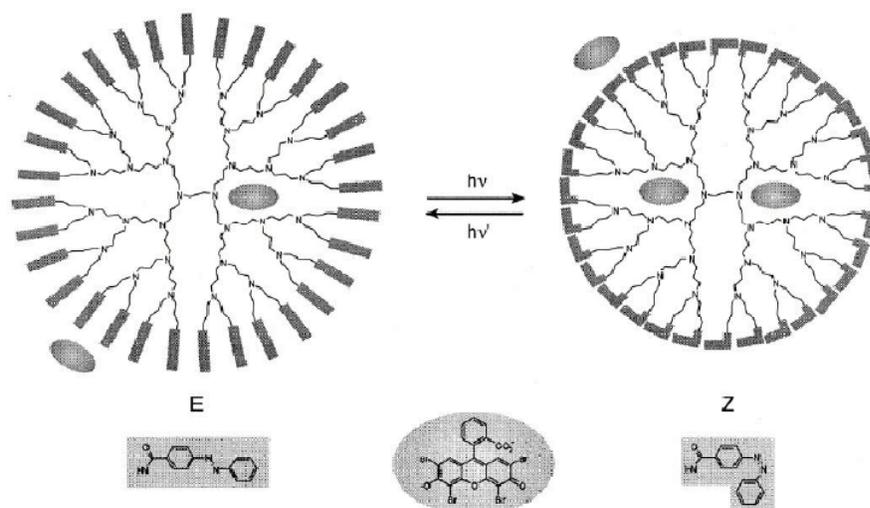


Fig. 2.4.6 Esquema de dendrímero anfitrión-huésped.

Advincula y colaboradores reportaron la síntesis de dendrones y dendrímeros con unidades de azobencenos en toda la arquitectura dendrítica.<sup>102</sup> Las propiedades fotoquímicas fueron evaluadas, dichas propiedades no se ven alteradas durante la isomerización *trans-cis*. De igual forma que las cajas dendríticas, estos materiales son candidatos potenciales para el transporte de fármacos, que puede ser controlado mediante la irradiación con luz ultra violeta (Figura 2.4.7).

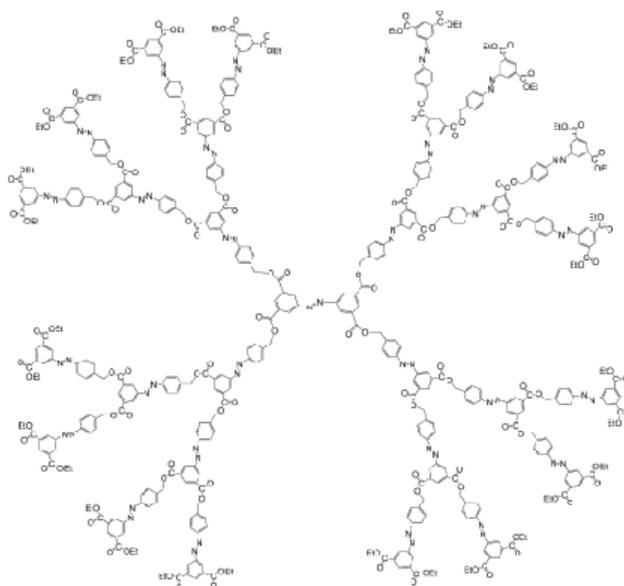


Fig. 2.4.7 Azodendrímero con unidades azobenceno en toda la estructura.

Una serie de dendrímeros poli(aril éter) funcionalizados con unidades de azobencenos fueron sintetizados por Jayaraman.<sup>103</sup> Las propiedades en solución y película fueron reportadas. Aunque, el comportamiento fotoquímico del azodendrímero en solución indica que las unidades azobenceno se comportan de forma independiente muy similar a la de la unidad de azobenceno. Las propiedades en película delgada fueron muy diferentes, mostrando una banda de absorción y de emisión desplazada hacia el rojo, característica de agregados J. La fluorescencia en estado sólido a temperatura ambiente mostró características estructurales que facilitan la formación de agregados. Además, el azobenceno también fluoresce en sus fases líquido-cristalina e isotrópica, siempre que se mantenga en su geometría *trans* (Figura 2.4.8).

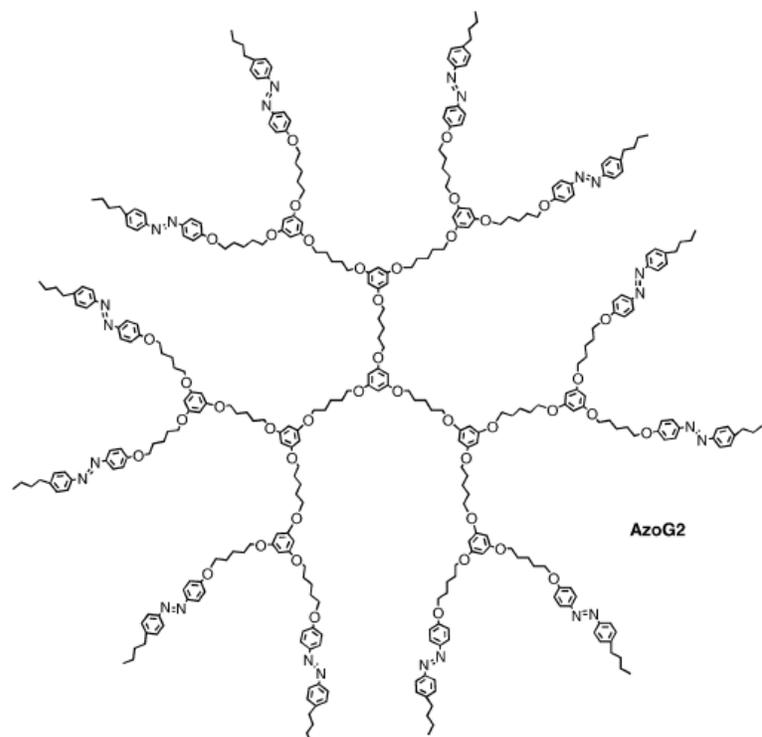


Fig. 2.4.8 Dendrímtero de segunda generación por Jayaraman.

La síntesis y caracterización de dendrones basados en ácido 3,5-dihidroxibenzoico fue reportado por Entezami y colaboradores.<sup>104</sup> Las propiedades líquido-cristalinas de dendrímeros con unidades de azobenceno en la periferia de tercera generación fueron preparados vía puentes de hidrógeno entre grupos ácido y piridílo. El complejo dendrítico exhibió fase nemática y esméctica, las cuales fueron corroboradas por microscopía óptica de luz polarizada. Estas propiedades líquido-cristalinas en dendrímeros ensamblados vía puente de hidrógeno, son de interés en el campo de dispositivos interruptores, almacenamiento de datos ópticos y opto-electrónica (Figura 2.4.9).

Otra serie de dendrímeros con unidades azobenceno con diferente momento dipolar en la periferia fueron desarrollados por Wang y colaboradores.<sup>105</sup> El comportamiento de SRG fue estudiado en película.

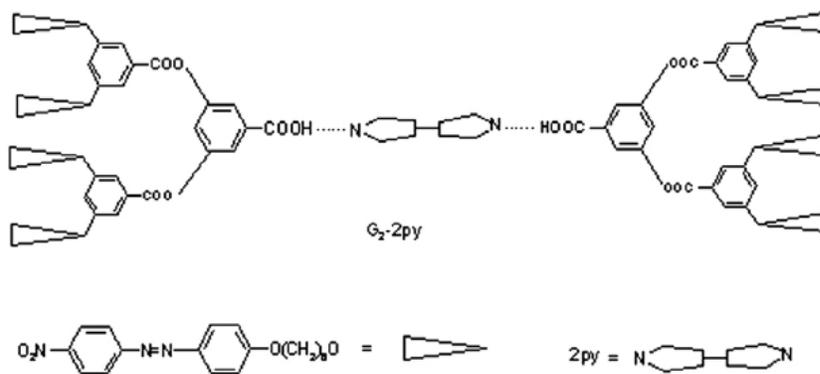


Fig. 2.4.9 Dendrmero con unidades azobenceno en la periferia.

La velocidad de inscripción y propiedades térmicas dependen de la estructura del dendrmero y del momento dipolar de los azobencenos presentes en la periferia. Estos materiales pueden usarse como materiales fotosensibles (Figura 2.4.10).

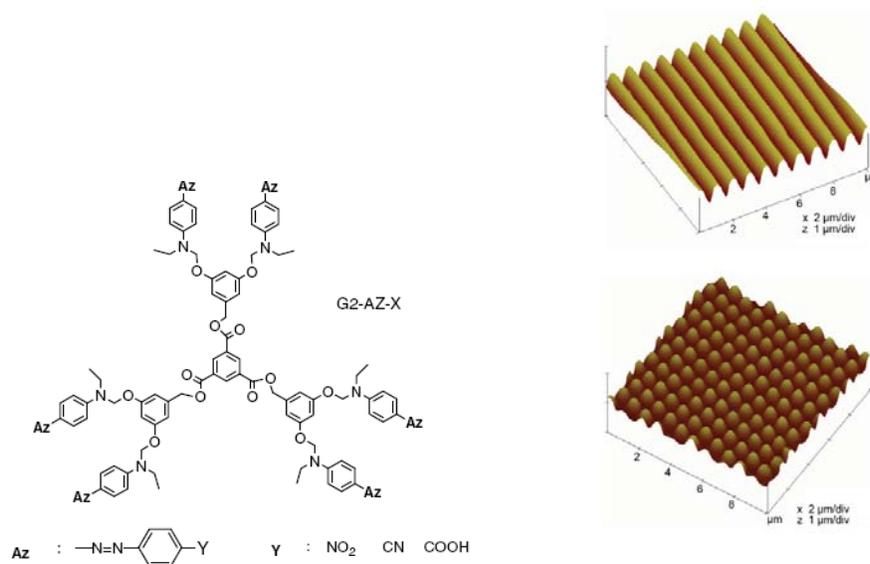


Fig. 2.4.10 Dendrmero sintetizado por Wang.

---

## Objetivos del proyecto

### Objetivo General

- Sintetizar dendrones de primera y segunda generación funcionalizados en la periferia con unidades de azobenceno de alto y bajo momento dipolar para estudiar sus propiedades ópticas y las transiciones de fase.

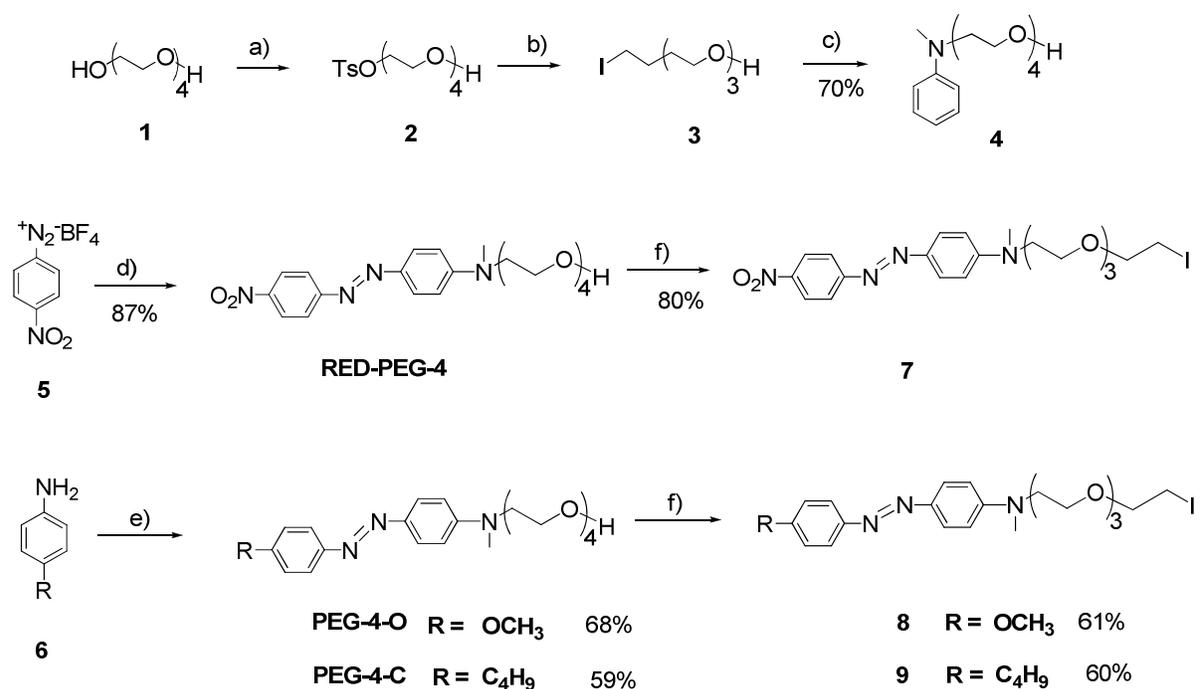
### Objetivos Particulares

- Sintetizar azobencenos con diferentes sustituyentes en la posición 4' del anillo bencénico con unidades de tetraetilenglicol. Caracterizar sus estructuras químicas mediante espectroscopias FTIR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .
- Sintetizar dendrones de primera y segunda generación por el método convergente con las unidades de azobenceno previamente sintetizadas. Caracterizar sus estructuras químicas mediante espectroscopias FTIR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y espectrometría de masas MALDI-TOF.
- Estudiar la formación de fases líquido-cristalinas en los dendrones sintetizados mediante microscopía de luz polarizada en función de la temperatura.
- Estudiar las propiedades ópticas de los dendrones obtenidos por espectroscopía UV-vis en solución y en estado sólido.

## Resultados y Discusión

### 4.1. Síntesis de azobencenos

Dendrones tipo Fréchet modificados de primera y segunda generación, G1-OH y G2-OH, que contienen mesógenos tipo vara en la periferia fueron sintetizados. Para dicho fin, se prepararon tres azobencenos de diferente momento dipolar, los cuales contienen espaciadores flexibles de tetraetilenglicol. Estos fueron incorporados en la periferia de la arquitectura dendrónica tipo Fréchet.<sup>53</sup> La notación utilizada en la identificación de cada dendrón fue la siguiente: En forma general, **Gn-R**, n indica el número de generación del dendrón y R es la clave del azobenceno.



Esquema 4.1

Reactivos y condiciones para la obtención de los azobencenos. (a) TsCl, piridina, 0 °C. (b) NaI, acetona anhidra a reflujo. (c) *N*-metilanilina, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF anhidro a 80 °C. (d) **4**, AcCOOH/H<sub>2</sub>O, 0 °C. (e) **4**, solución de HCl al 30%, NaNO<sub>2</sub>, 0 °C. (f) Imidazol, PPh<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C.

La síntesis de los azobencenos se realizó de acuerdo a la metodología descrita por Rivera y colaboradores.<sup>106</sup> La serie **RED-PEGM-n** se llevo de acuerdo a la siguiente secuencia de reacciones (Esquema 4.1). En la primera etapa de síntesis se realizó la reacción de tosilación, adicionando **1** eq de tetraetilenglicol (**1**) y **1** eq de cloruro de tosilo en piridina, como disolvente. Para dar así el compuesto tosilado (**2**). El grupo tosilo es un buen grupo saliente. Sin embargo, en la segunda etapa de reacción se decidió intercambiar el grupo saliente por el átomo de yodo, debido a que es mejor grupo saliente que el tosilado de metilo, esto se realizó con finalidad de mejorar el rendimiento. En esta reacción se adicionó **1** eq de NaI y **1** eq del compuesto tosilado en acetona anhidra, como disolvente. El producto final se filtró y se concentró a presión reducida. Para dar así el intermediario yodado (**3**). En la siguiente etapa de síntesis, **1** eq del intermediario yodado (**3**) se hizo reaccionar con **1** eq de N-metilanilina y **4** eq de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en DMF anhidra, como disolvente. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna. Para dar así el compuesto (**4**). El azobenceno amino nitro sustituido se obtuvo mediante la reacción de copulación entre el compuesto (**4**) y la sal de diazonio tetrafluoroborato de 4-nitrobencendiazonio (**5**) en una solución de ácido acético al 30%. La reacción se llevó a la temperatura de 0 °C, debido a que la sal de diazonio es inestable a temperatura ambiente. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna con mezcla de disolvente hexano/acetato de etilo. Para obtener así el azobenceno amino-nitro sustituido **RED-PEG-4**. Por otra parte, el compuesto (**4**) se utilizó para obtener los otros dos azobencenos propuestos, ya que la longitud de la cadena de tetraetilenglicol se mantuvo constante. Sin embargo, las sales de diazonio de estos azobencenos no son comerciales, por lo que se realizó a forma la sal de diazonio correspondiente *in situ*. El azobenceno amino-metóxi sustituido se obtuvo a partir del reactivo p-anisidina (**6**) en una solución de HCl al 30%. La reacción se llevó a la temperatura de 0 °C. Después de alcanzar la temperatura indicada se adicionó el compuesto (**4**) gota a gota, la cual se mantuvo en agitación constante. La reacción fue por 4 h. Después de ese tiempo la reacción se neutralizó con una solución de NaOH al 5%. La adición se realizó gota a gota hasta llegar a un pH neutro. El producto

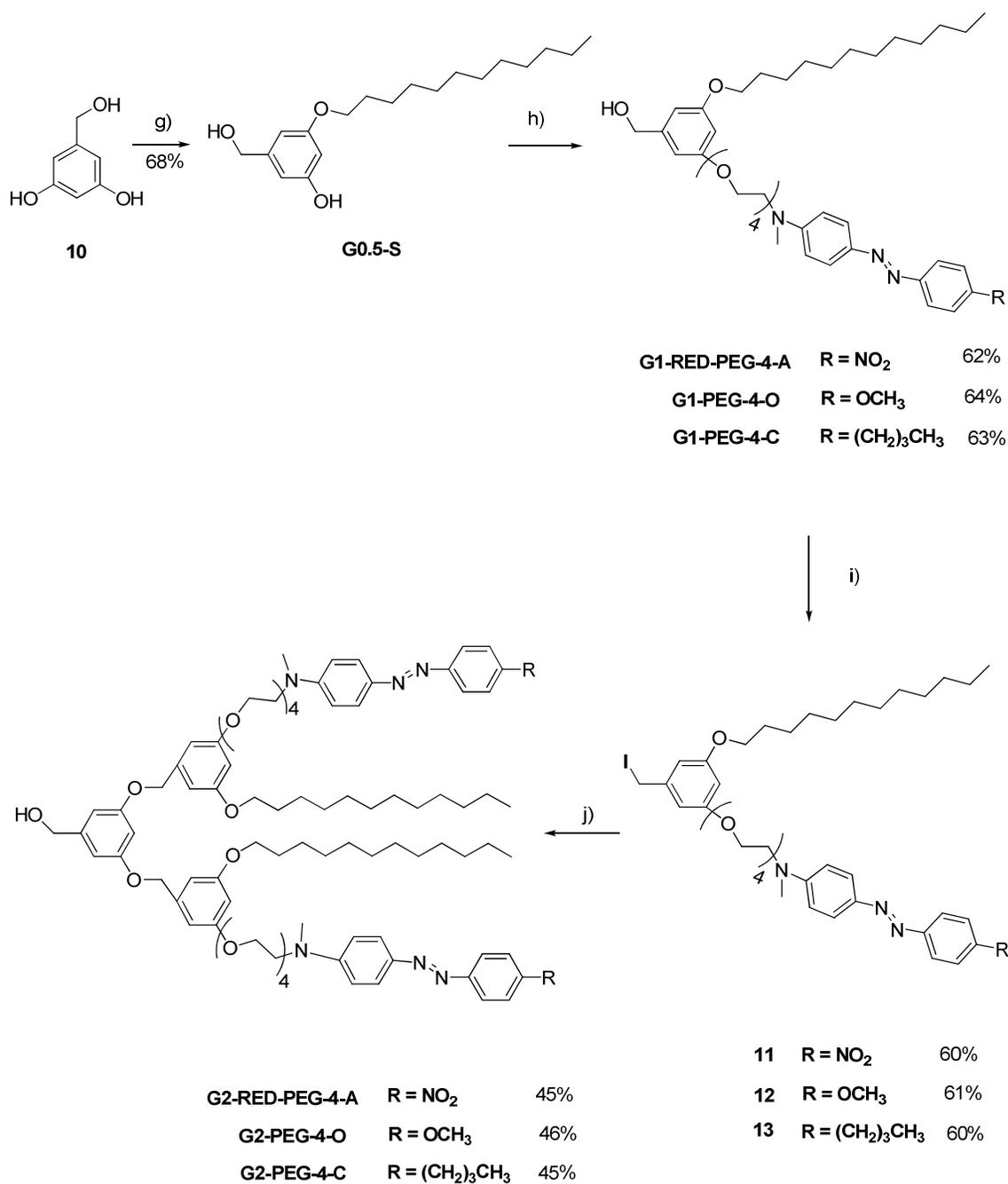
crudo se extrajo con cloroformo. La fase orgánica se lavó varias veces con agua. El producto se secó con  $\text{MgSO}_4$ . Después se filtró y se concentró a presión reducida. El producto se purificó por cromatografía en columna utilizando mezcla de disolvente hexano/acetato de etilo. Para obtener así el azobenceno amino-metóxi sustituido **PEG-4-O**. Por último, el azobenceno amino-butílo sustituido propuesto se realizó bajo las mismas condiciones de reacción descritas para el azobenceno amino-metóxi sustituido. Sin embargo, para formar la sal de diazonio correspondiente a este azo se utilizó el reactivo 4-butilanilina (**6**). Para así obtener el azobenceno amino-butílo sustituido **PEG-4-C**. Los tres azobencenos fueron caracterizados por espectroscopias de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y FTIR.<sup>107</sup>

116

## 4.2. Síntesis de dendrones

Una vez obtenidos los azobencenos propuesto se procedió a sintetizar los dendrones correspondientes, los cuales se llevó de acuerdo a la metodología desarrollada por Fréchet que consiste en hacer reacciones repetitivas de alquilación de Williamson. (Esquema 4.2). La construcción de los dendrones de primera y segunda generación se utilizó como unidad constructiva el reactivo alcohol 3,5-dihroxibencílico (**10**).

De acuerdo al esquema de síntesis de los dendrones propuestos. Primero se obtuvo el pseudodendrón indicado como la generación **G0.5-S**. Esta notación utilizada indica que solo un grupo hidroxilo del alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**10**), situado en la posición meta con respecto al  $\text{CH}_2\text{OH}$  del bencilo, se llevo acabó la reacción de alquilación de Williamson. Entonces, se hizo reaccionar **1** eq del alcohol 3-5-dihidroxibencílico (**10**), **4** eq de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y **1** eq de 1-bromododecano en acetona anhidra, como disolvente. A la reacción se le adicionó una pequeña cantidad catalítica de éter 18-Corona-6 (18-C-6). La reacción se efectuó a alta disolución. La reacción final se filtró y se concentró a presión reducida.



Esquema 4.2

Reactivos y condiciones para la obtención de los dendrones de primera y segunda generación. (g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1-BrC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, 18-C-6, acetona anhidra a reflujo. (h) **7** o **8** o **9**, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 18-C-6, DMF anhidro a 80 °C. (i) Imidazol, PPh<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C. (j) **10**, **11** o **12** o **13**, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 18-C-6, acetona anhidra a reflujo.

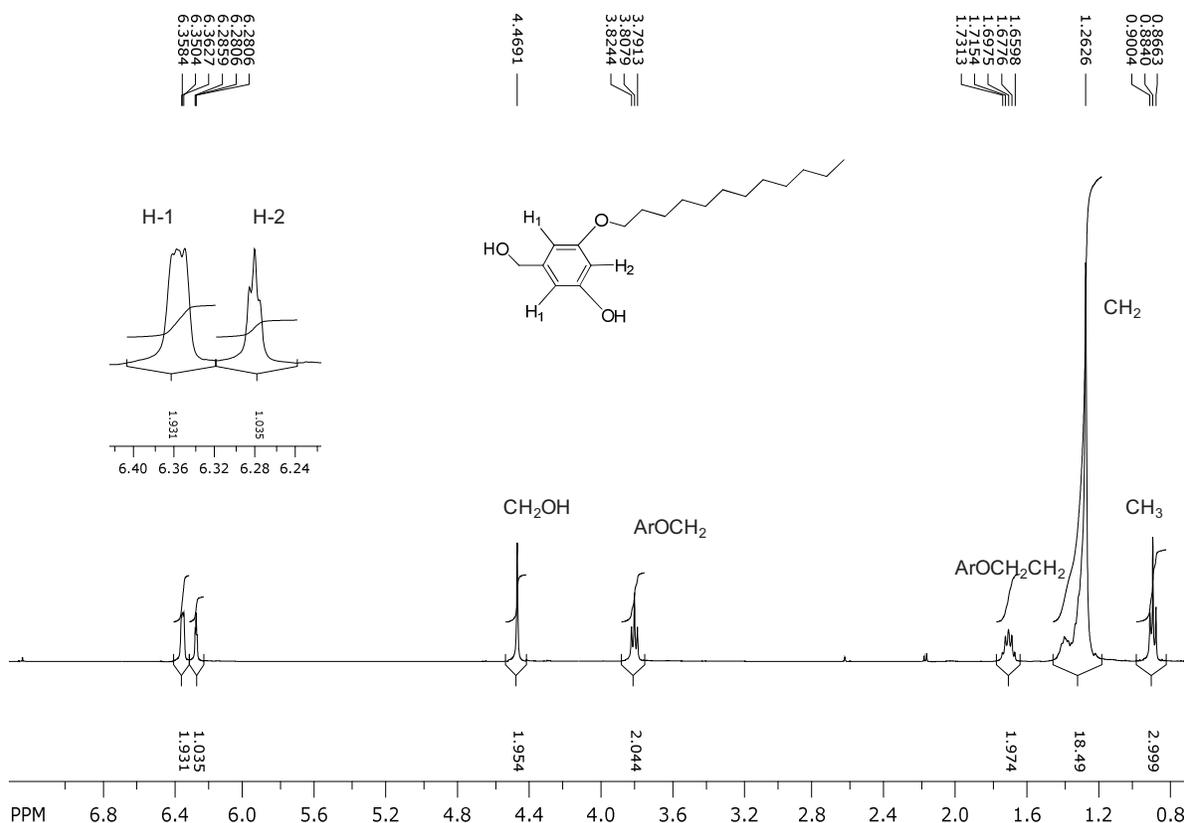


Fig. 4.1 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del dendrón G0.5-S.

El producto crudo se purificó por cromatografía en columna. El dendrón se obtuvo con un rendimiento del 68%. El producto final se caracterizó por espectroscopias de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y FTIR.

En la zona aromática del espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 4.1) se observa dos señales dobles en 6.35 y 6.27 ppm, debido a los protones H-1 y H-2, respectivamente. Estas tienen una constante de acoplamiento meta a 4 enlaces  $^4J = 2$  Hz. Por otra parte, en la región alifática se observan las señales de la cadena alifática: En 4.46 ppm se observa una señal simple, que corresponde a los protones CH<sub>2</sub>OH del bencilo. Además, se observan dos señales triples en 3.80 y 0.88 ppm, debido a los protones ArOCH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> de la cadena alifática, respectivamente. Además, una señal múltiple entre 1.78-1.66 ppm,

debido a los protones  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ . Finalmente, se observa una señal múltiple entre 1.38-1.26 ppm, que corresponde al resto de los protones  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática.

Por otra parte, en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 4.2). En la zona aromática se observa 6 señales en: 160.4(C-b), 157.1(C-d), 142.7(C-f), 106.3(C-e), 105.5(C-a), 101.3(C-c) ppm, debido a los carbonos del grupo bencilo. Por último, en la zona alifática se observan los  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática en: 68.1( $\text{ArOCH}_2$ ), 64.9( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 31.9( $\text{ArO}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2$ ), 29.6-29.1( $\text{CH}_2$ ), 26.0( $\text{ArO}(\text{CH}_2)_3$ ), 22.6( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 14.1( $\text{CH}_3$ ) ppm.

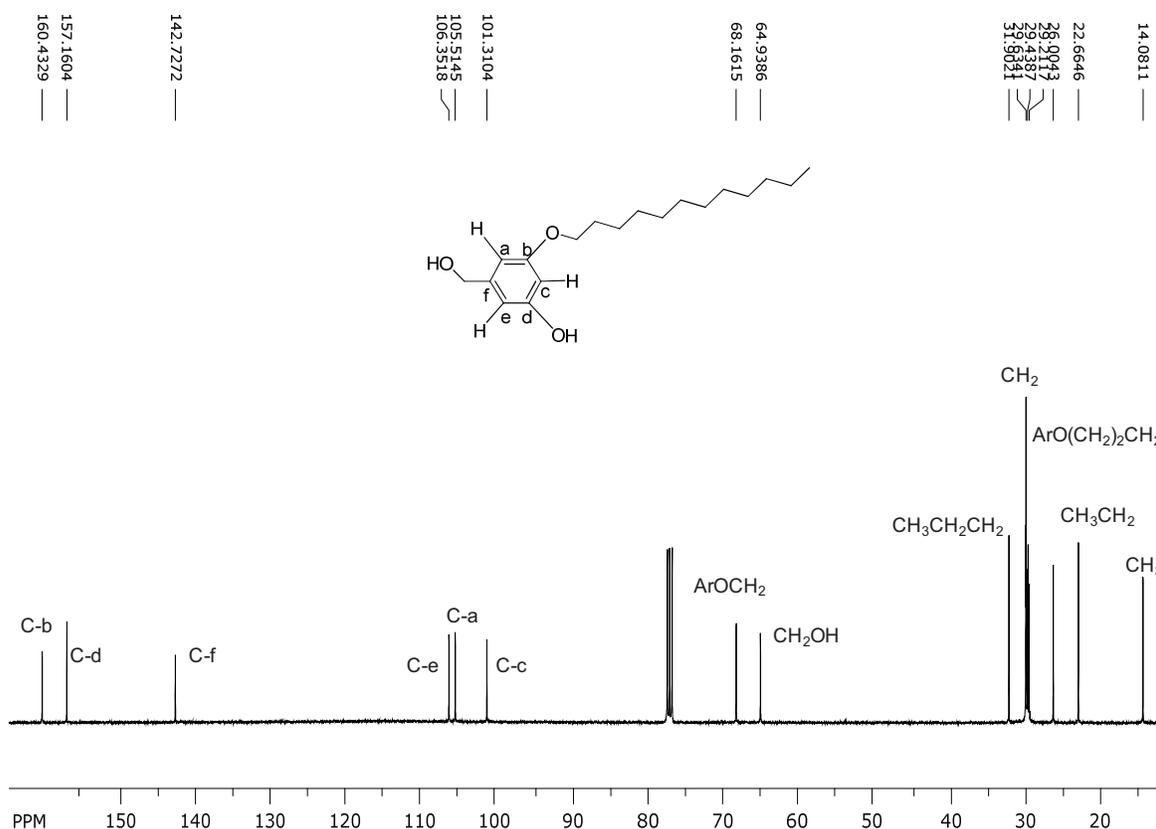


Fig. 4.2 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del dendrón G0.5-S.

Por otra parte, en el espectro de FTIR (Ver anexo) se observa la banda vibracional del alcohol en  $3375\text{ cm}^{-1}$ . En  $2913$  y  $2847\text{ cm}^{-1}$  las bandas vibraciones C-H del metilo y metileno, respectivamente. Por último, se observa las bandas vibraciones del C=C del

anillo aromático en 1595 y 1469  $\text{cm}^{-1}$ . Este pseudodendrón es la base para la construcción los dendrones de primera generación con los diferentes azobencenos propuestos.

#### 4.2.1. Síntesis de dendrones con azobenceno amino-nitro sustituidos

Para llevar a cabo la reacción de Williamson. Primero, se hizo la reacción de halogenación. En nuestro caso, los azobencenos amino-nitro, amino-metóxi y amino-butílo sustituidos fueron yodados bajo las mismas condiciones de reacción (Esquema 4.1). Entonces, se adicionaron 1.3 eq de yodo, imidazol y trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidro, después de 1 minuto se adicionó 1 eq del azobenceno amino-nitro sustituido (**REG-PEG-4**). La reacción se llevo a cabo en atmosfera inerte. La reacción se realizó a temperatura ambiente por 6 h. El producto crudo se filtró y se concentró a presión reducida. La purificación del compuesto yodado se hizo por cromatografía en columna flash. Para obtener así el intermediario yodado (**7**). Este compuesto se obtuvo con un rendimiento del 67%. Este compuesto se identificó por FTIR, debido a que la reacción se efectuó sobre el grupo hidroxilo ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), ya que esta banda es fácil de identificar en el espectro de FTIR. La banda vibracional del hidroxilo del azobenceno **RED-PEG-4** se observa en 3040  $\text{cm}^{-1}$  (Ver anexo). Una vez realizada la reacción de yodación la banda indica anteriormente ya no se observa. Sin embargo, se puede observar una nueva banda vibracional en 1254  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde al enlace C-I. Por su parte, los azobencenos amino-metóxi y amino-butílo sustituidos se emplearon las mismas condiciones estándares de reacción descritas anteriormente. La identificación espectroscópica se realizó por FTIR. Estos compuestos presentan la misma banda vibracional en 1256 (C-I)  $\text{cm}^{-1}$ .

El dendrón de primera generación con azobenceno amino-nitro sustituido **G1-RED-PEG-4-A** se obtuvo bajo las condiciones de reacción de alquilación de Williamson. Entonces, se adicionó 1 eq del intermediario yodado (**7**) y 1 eq del pseudodendrón **G0.5-S**,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , como base, en DMF anhidra. Además, se adicionó una cantidad catalítica de

18-C-6. Para obtener así el dendrón **G1-RED-PEG-4-A**. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna utilizando mezcla de disolvente hexano/acetato de etilo. Todos los dendrones de primera y segunda generación se caracterizaron por espectroscopias de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y FTIR. Por último, la estructura química se confirmó por espectrometría de masas MALDI-TOF.

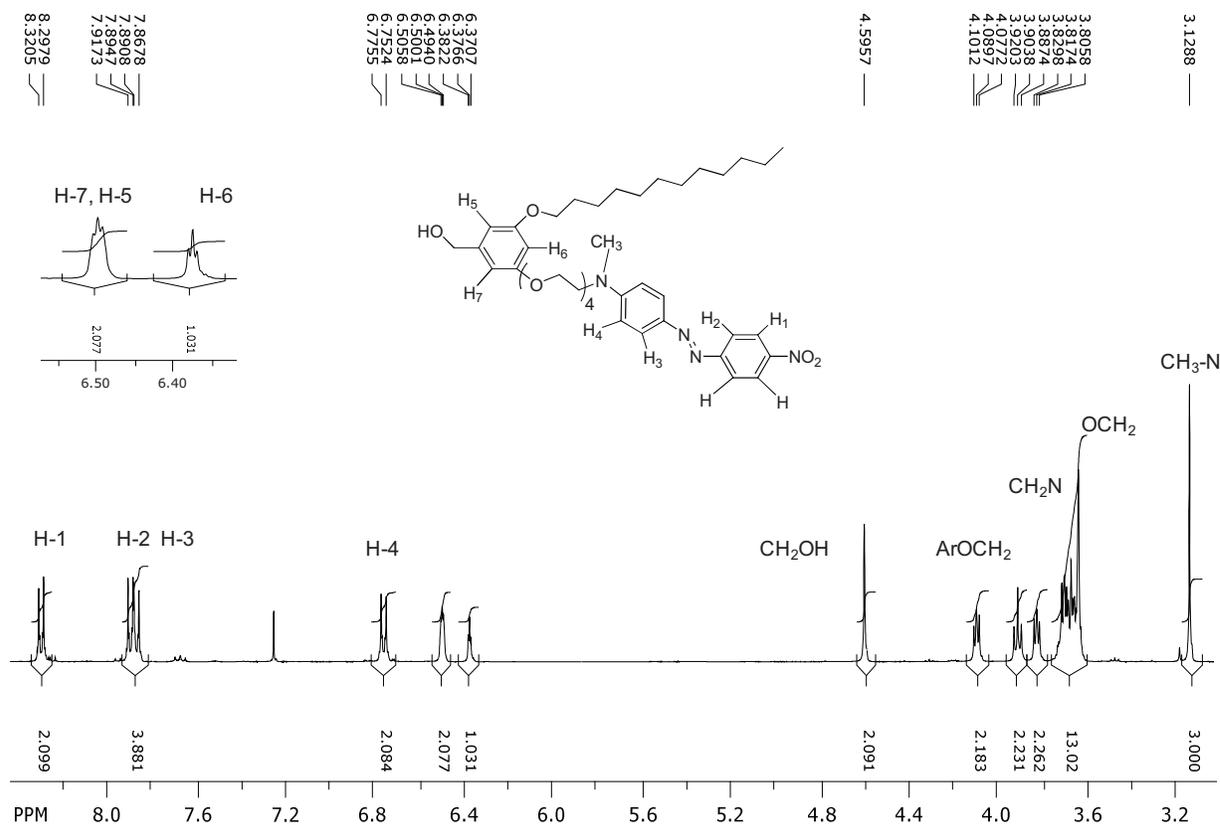


Fig. 4.3 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del dendrón **G1-RED-PEG-4-A**.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del azodendrón **G1-RED-PEG-4-A** se observan que las señales de la cadena alifática no sufren ningún desplazamiento químico cuando se incorpora el azobenceno amino-nitro **RED-PEG-4** (Ver anexo). Entonces, sólo se presenta parte del espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 4.3). En la región aromática se observa 4 señales dobles que corresponden a los protones H-1, H-2, H-3 y H-4 de los anillos bencílicos. Estos presentan una constante de acoplamiento orto a 3 enlaces  $^3J = 9$  Hz. Además, se

observan dos señales dobles en 6.49 y 6.37 ppm, que corresponden a los protones H-1 y H-2, respectivamente. Estos hidrógenos tienen una constante de acoplamiento meta a 4 enlaces  $^4J = 2$  Hz.

Por otra parte, en la región alifática se observan los protones del  $\text{CH}_2\text{OH}$  y de la cadena de tetraetilenglicol. En 4.5 ppm se observa una señal simple, debido al  $\text{CH}_2\text{OH}$ . En 4.03 y 3.75 ppm se observan dos señales triples que corresponden a los protones  $\text{ArOCH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{N}$ , respectivamente. Por último, se observa un multiplete entre 3.64-3.57 ppm, debido a los protones  $\text{OCH}_2$  de la cadena de tetraetilenglicol.

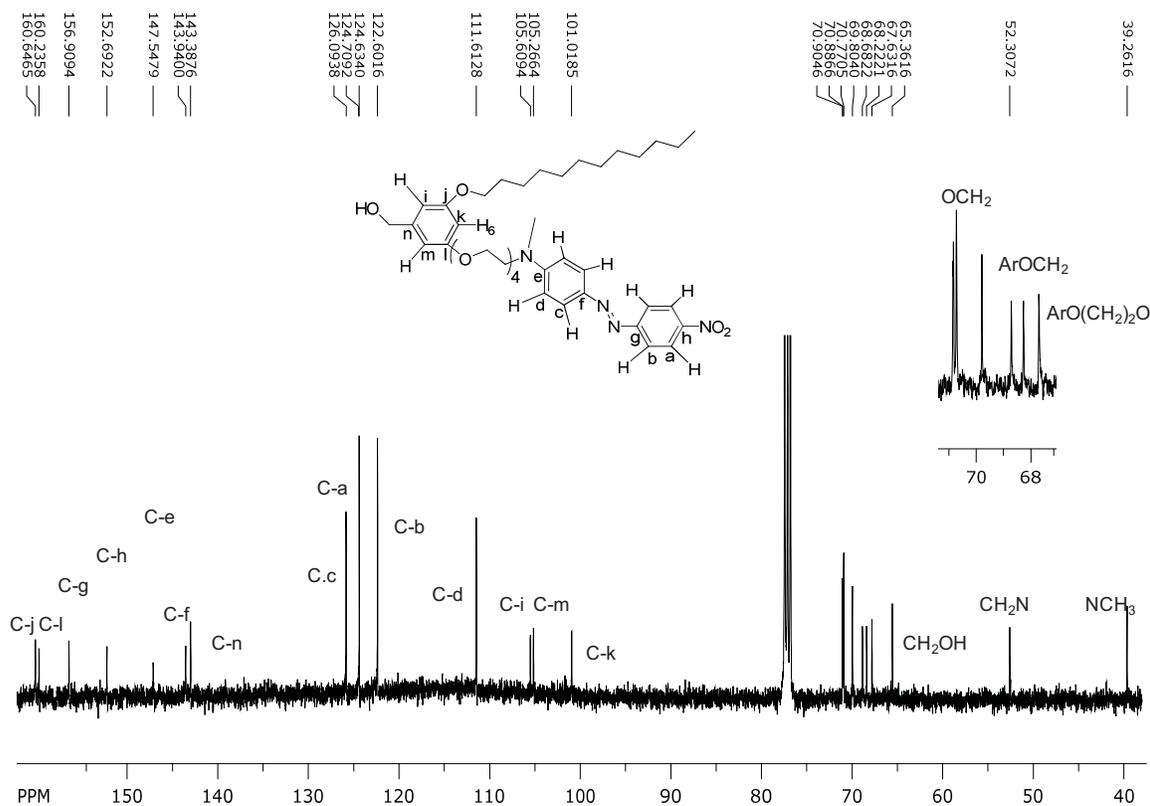


Fig. 4.4 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del dendrón G1-RED-PEG-4-A.

Por otra parte, en el espectro de de RMN  $^{13}\text{C}$  (Ver anexo) se espera que se observen las señales de los fenilos del grupo azo, ya que anteriormente en el espectro

del pseudodendrón **G0.5-S** se observan 6 señales en la parte aromática. Entonces, al incorporar el azobenceno el número de señales se incrementaría. En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 4.4) se observa 8 bandas adicionales que corresponde a los carbonos del los dos grupo fenilos del azobenceno en: 156.9(C-g), 152.7(C-h), 147.5(C-e), 143.9(C-f), 126.1(C-c), 124.6(C-a), 122.6(C-b), 111.6(C-d) ppm. Por su parte, en la región alifática se observan bandas adicionales. Entre 70.9- 67.6 ppm se observan los carbonos  $\text{OCH}_2$  de la cadena de tetraetilenglicol. Por último, las señales de los carbonos  $\text{CH}_2\text{N}$  y  $\text{CH}_3\text{N}$  en 52.3, 39.3 ppm, respectivamente. En el espectro de FTIR (Ver anexo) se observa las bandas vibracionales del  $\text{NO}_2$  y del grupo azo  $\text{N}=\text{N}$  en 1340 y 1455  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Además, la banda del OH en 3452  $\text{cm}^{-1}$ . Con el análisis de estos espectros se confirma la estructura del dendrón de primera generación con azobenceno amino-nitro sustituido. Por último, la estructura deseada se confirmó por espectrometría de MALDI-TOF. El ión molecular encontrado es de 722.47 m/z que corresponde al peso molecular calculado 722 uma (Ver anexo).

La síntesis del dendrón de segunda generación se siguió empleando las mismas condiciones de reacción. Para esto primero se realizó la reacción de yodación, la cual se continuó con la misma estrategia empleada para los azobencenos iniciales. Esta reacción se empleó para los dendrones con azobencenos amino-metóxi y amino-butílo sustituido. Entonces, los dendrones de primera generación se hizo reaccionar con **1.3** eq de yodo, imidazol y trifenilfosfina en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidro. Posteriormente, se adicionó **1** eq del dendrón **G1-RED-PEG-4-A**. La purificación de los compuestos se realizó por cromatografía flash. El dendrón se obtuvo con un rendimiento del 60%. La identificación del producto puro se realizó por FTIR, debido que es una técnica que permite identificar grupos funcionales. La banda vibracional del alcohol no se observa. Sin embargo se observa una nueva banda vibracional en 1254  $\text{cm}^{-1}$ . Una vez caracterizado el intermediario yodado (**11**) se procedió a realizar la reacción de Williamson bajo las condiciones descritas anteriormente. Entonces, **2** eq del intermediario yodado se hizo reaccionar con **1** eq del alcohol 3,5-

dihidroxibencílico (**10**) en acetona anhidra. Para dar así el dendrón **G2-RED-PEG-4-A**. El dendrón de segunda generación se caracterizó por espectroscopias de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y FTIR.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Ver anexo) se observan que al ser incorporado al dendrón de primera generación al dendrón de segunda generación no se observan cambios en los desplazamientos químicos en la región alifática.

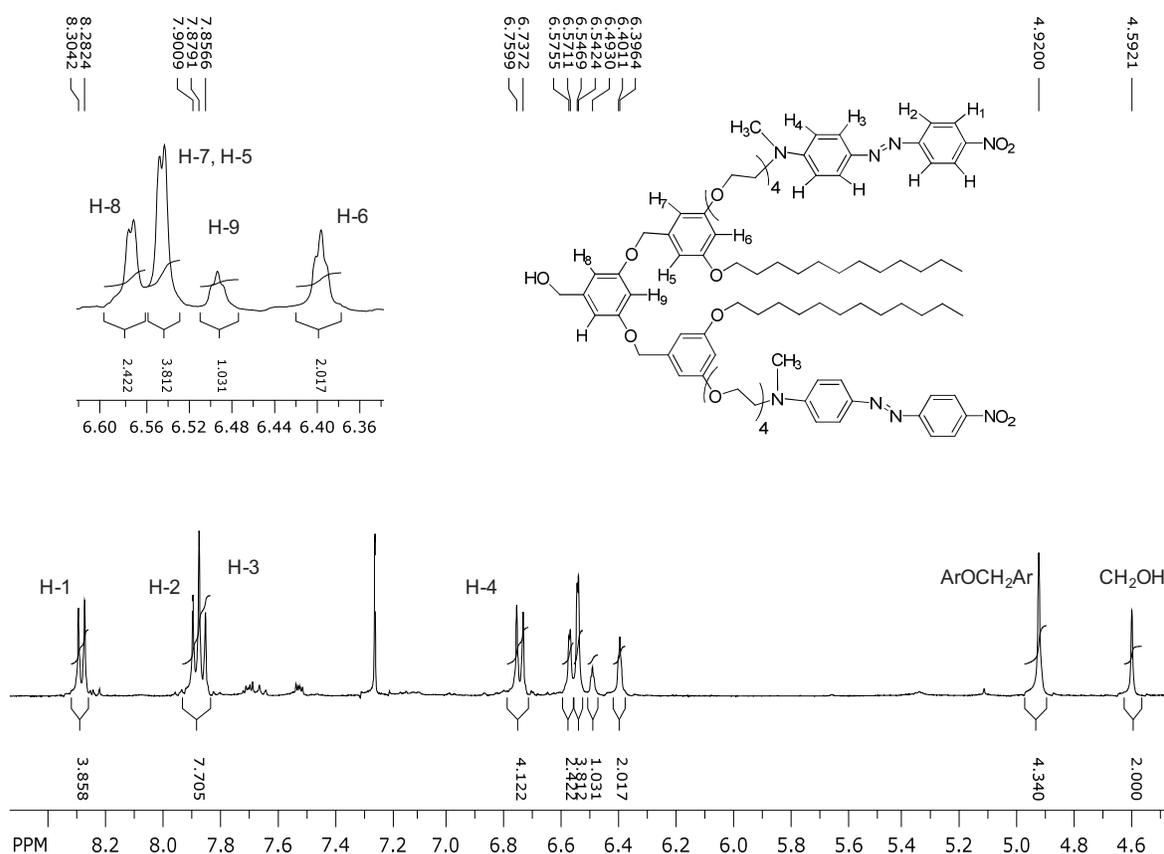


Fig. 4.5 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del dendrón G2-RED-PEG-4-A.

Sin embargo, los valores de las integrales de estas señales se han duplicado, debido a que se ha incrementado el número de hidrógenos presentes, ya que ahora se tiene dos cadenas alifáticas y dos cadenas de tetraetilenglicol. En la zona aromática (Figura 4.5) se observa 4 señales dobles en 8.29, 7.89, 7.86 y 6.74 ppm, debido a los

protones H-1, H-2, H-3 y H-4, respectivamente. Los valores de las integrales de éstas señales se han duplicado. Entonces, los valores de estas integrales indican que cada señal doble integra para 4 protones.

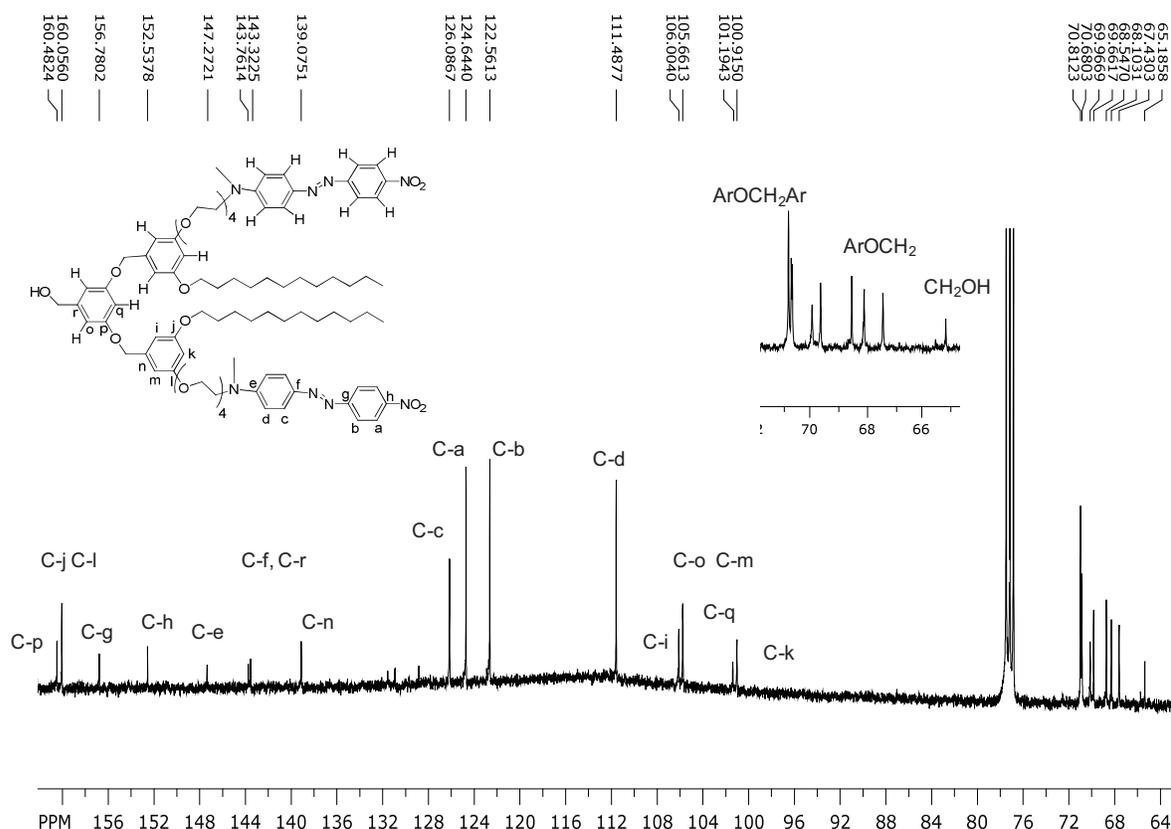


Fig. 4.6 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del dendrón G2-RED-PEG-4-A.

No obstante, entre la región de 6.57-6.39 ppm se observa la adición de 2 señales dobles. La relación entre estas es de 2:4 y 1:2. Estas señales confirman la incorporación del bencilo y los anillos aromáticos de los dos dendrones de primera generación. Entonces, se observa una señal doble en 6.57 ppm que corresponden a los protones H-8; en 6.54 ppm una señal doble más intensa con una relación 4:2 con respecto a la señal anterior, debido a los protones H-7 y H-5, la cual integra para 4 protones. Además, en 6.49 y 6.39 ppm se observan dos señales dobles, que corresponden a los protones H-9 y

H-6 respectivamente. Estas presentan una constante de acoplamiento meta a 4 enlaces  $^4J = 2$  Hz. Por último, en 4.92 y 4.59 ppm se observan dos señales simples, debido a los protones  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}$  y  $\text{CH}_2\text{OH}$ , respectivamente. La segunda señal integra para dos hidrógenos que es punto focal del dendrón de segunda generación ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

Por otra parte, en el espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 4.6) solo se presenta una parte del espectro, debido a que las señales de la cadena de tetraetilenglicol y alifática no presentan cambios en su desplazamiento químico. Entonces, en la región aromática se espera que se observen señales adicionales que indiquen la incorporación del anillo bencílico. En esta zona se observan un total de 16 señales. Anteriormente, en el dendrón de primera generación se observaron un total de 14 señales. Ahora, en este dendrón solo se observa la adición de 2 señales. Sin embargo, hay un par de carbonos que presentan el mismo desplazamiento químico 160.1 (C-j, C-l) y 105.6 (C-o, C-m) ppm y se puede ver que tienen una relación de 2:1. Las señales adicionales se observan en 160.5, 143.5 y 101.3 ppm que corresponden a los carbonos C-p, C-r y C-q, respectivamente. Por otra parte, en la zona alifática se puede observar dos señales adicionales en 70.8 y 65.2 ppm, debido a los carbonos  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}$  y  $\text{CH}_2\text{OH}$ , respectivamente. En resto de las señales ya han sido asignadas, las cuales corresponden a los carbonos de la cadena alifática y tetraetilenglicol (Ver anexo). Por otra parte, en el espectro de FTIR se observan que no hay cambios en las bandas vibracionales con respecto a las bandas del dendrón de primera generación. Sin embargo, es importante indicar las bandas del  $\text{NO}_2$  y del grupo azo  $\text{N}=\text{N}$  en 1333 y 1445  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Además, la banda del OH en 3452  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, esta estructura se confirmó por espectrometría de MALDI-TOF. El ión molecular encontrado es de 1548.19 m/z, la cual corresponde al peso molecular calculado 1548 uma (Ver anexo).

#### 4.2.2. Síntesis de dendrones con azobenceno amino-metóxi sustituidos

La síntesis de estos azodendrones de primera y segunda generación se empleó la misma estrategia utilizada para los dendrones amino-nitro sustituidos. Primero, se hizo la

reacción de yodación. La identificación de este compuesto yodado (**8**) se realizó por espectroscopía de FTIR. Una vez purificado se hizo reaccionar **1** eq del intermedio yodado (**8**) con **1** eq del pseudodendrón **G0.5-S** bajo las condiciones descritas anteriormente. Para obtener así el dendrón de primera generación con azobenceno amino-metóxi sustituido **G1-PEG-4-O**. Este compuesto se obtuvo con un rendimiento del 64%.

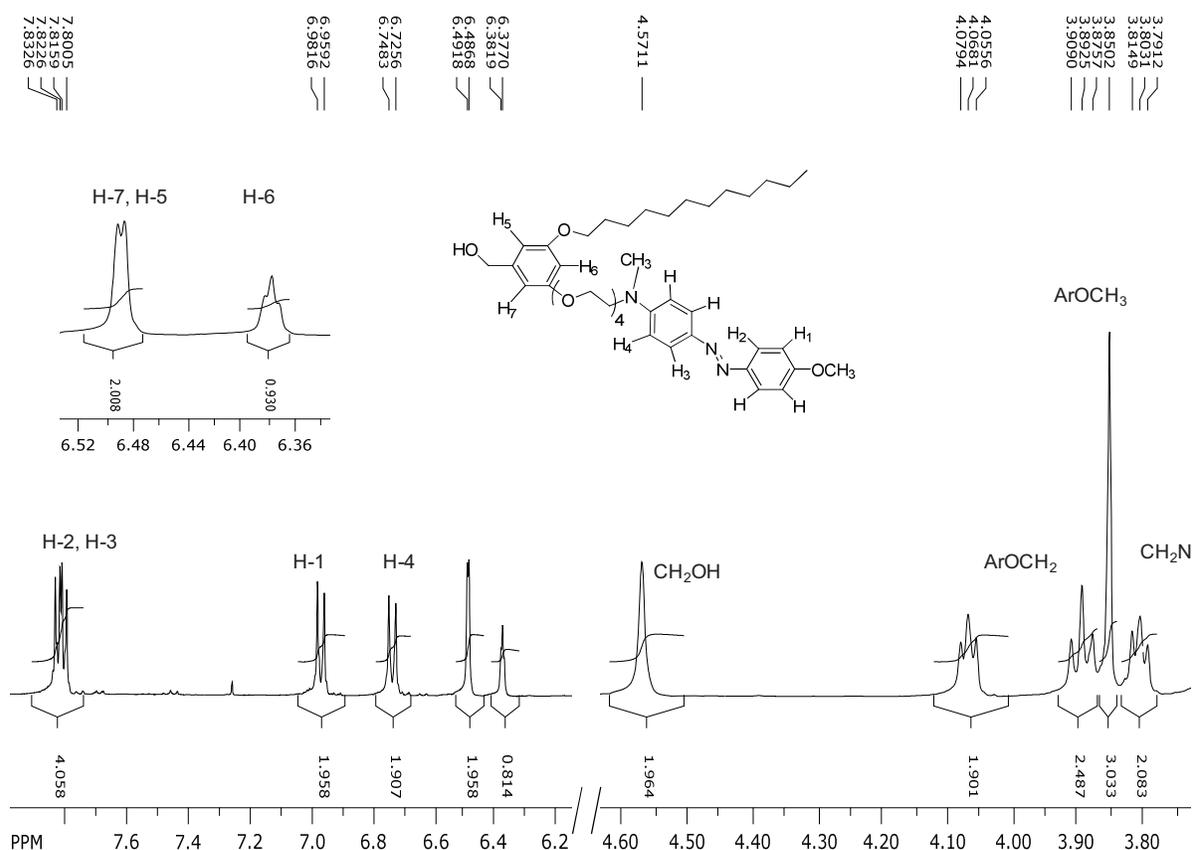


Fig. 4.7 Espectro de RMN <sup>1</sup>H del dendrón G1-PEG-4-O.

Por su parte, el dendrón de segunda generación se obtuvo siguiendo la misma estrategia indicada anteriormente. Entonces, la reacción de yodación del dendrón **G1-PEG-4-O** se obtuvo con un rendimiento del 61%. Posteriormente, se hizo reaccionar **2** eq del dendrón yodado (**12**) con **1** eq del reactivo alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**10**) en

acetona anhidra, como disolvente. La reacción se llevo a cabo bajo las condiciones descritas anteriormente para el dendrón amino-nitro sustituido. De esta forma, se obtuvo el dendrón de segunda generación con azobenceno amino-metóxi sustituido **G2-PEG-4-O**. Este dendrón se obtuvo con un rendimiento del 46%. Estos dendrones se caracterizaron por espectroscopias de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y FTIR.

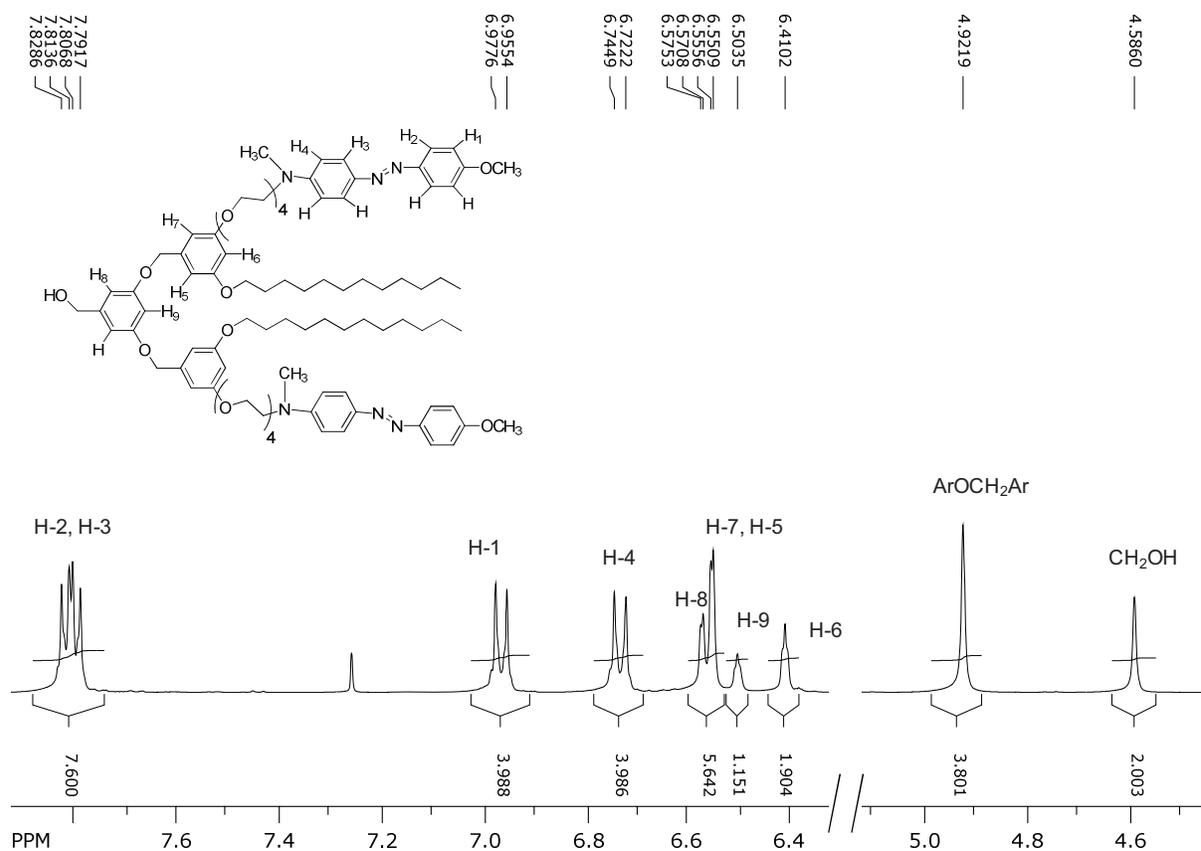


Fig. 4.8 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del dendrón **G2-PEG-4-O**.

Aquí solo se muestra parte del espectro de RMN  $^1\text{H}$  del dendrón **G1-PEG-4-O**, debido a que las señales de la cadena alifática no presentan desplazamientos químicos al ser incorporado el azobenceno (Ver anexo). En la zona aromática (Figura 4.7) se observa 4 señales dobles en 7.83, 7.73, 7.26 y 6.76 ppm, que corresponden a los protones H-2, H-3, H-1 y H-4, respectivamente. Estas presentan una constante de acoplamiento orto a 3

enlaces  ${}^3J = 9$  Hz. Además, se observan una señal doble y una señal triple en 6.48 y 6.37 ppm, que corresponden a los protones H-7, H-5 y H-6, respectivamente, las cuales tienen una constante de acoplamiento meta a 4 enlaces  ${}^4J = 2$  Hz. Por su parte, en la zona alifática se observa una señal simple en 4.60 ppm, debido al protón  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Además una señal simple en 3.87 ppm, el cual corresponde a los protones del grupo metilo  $\text{ArOCH}_3$ . Por último, se observa dos señales triples en 4.08 y 3.82 ppm, que corresponden a los protones  $\text{ArOCH}_2$  de las cadenas de tetraetilenglicol y alifática, respectivamente.

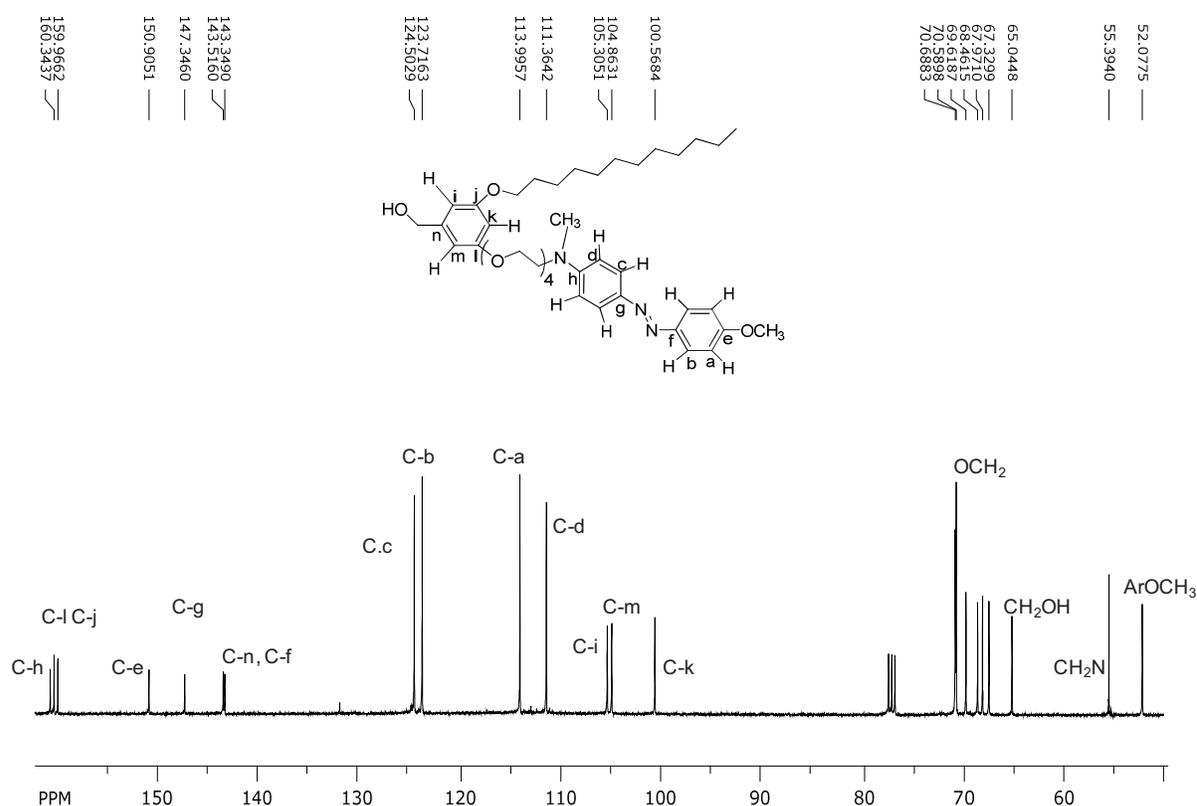


Fig. 4.9 Espectro de RMN  ${}^{13}\text{C}$  del dendrón G1-PEG-4-O.

Por otra parte, en el espectro de de RMN  ${}^1\text{H}$  (Figura 4.8) del dendrón de segunda generación **G2-PEG-4-O** se observa los protones de los señales de los fenilos del azobenceno, las cuales no hay cambio en sus desplazamientos químicos. El valor de la integral se ha duplicado, debido a que sean incorporadas las dos unidades de

azobenceno en el dendrón de segunda generación, cuyo valor de la integral de cada señal doble es para 4 hidrógenos. Sin embargo, se observan la adición de dos señales: una señal doble en 6.57 ppm, debido a los protones H-9. El valor de la integral es para 2 hidrógenos. Después se observa otra señal doble en 6.55 ppm que corresponde a los protones H-7 y H-5, el valor de la integral es para 4 hidrógenos. Además, dos señales dobles en 6.50 y 6.41 ppm, debido a los protones H-9 y H-6, respectivamente. Estas presentan una constante de acoplamiento meta a 4 enlaces  ${}^4J = 2$  Hz. Por su parte, en la zona alifática se observa una señal simple en 4.92 ppm debido a los protones  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}$  y los protones  $\text{CH}_2\text{OH}$  se observa una señal simple en 4.58 ppm.

Por otra parte, en el espectro de de RMN  ${}^{13}\text{C}$  (Figura 4.9) se observan 14 señales que corresponden a los fenilos del grupo azo en 160.7(C-h), 150.9(C-e), 147.3(C-g), 143.4(C-f), 124.5(C-c), 123.7(C-b), 114.0(C-a) y 111.4(C-d) ppm. Los 6 carbonos restantes corresponden al anillo bencílico del dendrón **G0.5-S**, el cual la asignación ya ha sido indicada. Por otra parte, en la zona alifática se observa la adición de una señal en 52.1 ppm, debido al carbón  $\text{ArOCH}_3$ . Además, en 65.0 ppm se observa la señal del carbón  $\text{CH}_2\text{OH}$ . La asignación del resto de las señales en esta zona corresponde a los carbonos de la cadena de tetraetilenglicol y alifática, las cuales ha sido discutidas en el espectro de RMN  ${}^{13}\text{C}$  del dendrón con el azobenceno amino-nitro sustituido **G1-RED-PEG-4-A**, debido a que presentan los mismos desplazamientos químicos.

Por otra parte, en el espectro de RMN  ${}^{13}\text{C}$  (Figura 4.10) del dendrón **G2-PEG-4-O** se observan 16 señales. De la misma forma, que el dendrón **G2-RED-PEG-4** se observan el mismo número de señales, el cual ha sido discutido anteriormente, Las señales de los carbonos del bencilo se observan en 160.5, 143.5, 106.0 y 101.3 ppm que corresponden a los carbonos C-p, C-r, C-q, y C-o, respectivamente. El resto de los señales corresponden a los fenilos del grupo azo y del dendrón de primera generación. Por su parte, en la zona alifática se observan dos señales adicionales en 70.8 y 68.1 ppm, debido a los carbonos  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}$  y  $\text{ArOCH}_2$  respectivamente. El resto de las señales corresponde

a las cadenas de tetraetilenglicol y alifáticas, las cuales ya han sido asignadas en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del dendrón **G2-RED-PEG-4-A**, debido a que no presentan cambios en los desplazamientos químicos. El análisis de estos espectros se ha podido confirmar las estructuras de los dendrones con azobenceno amino-metóxi sustituido.

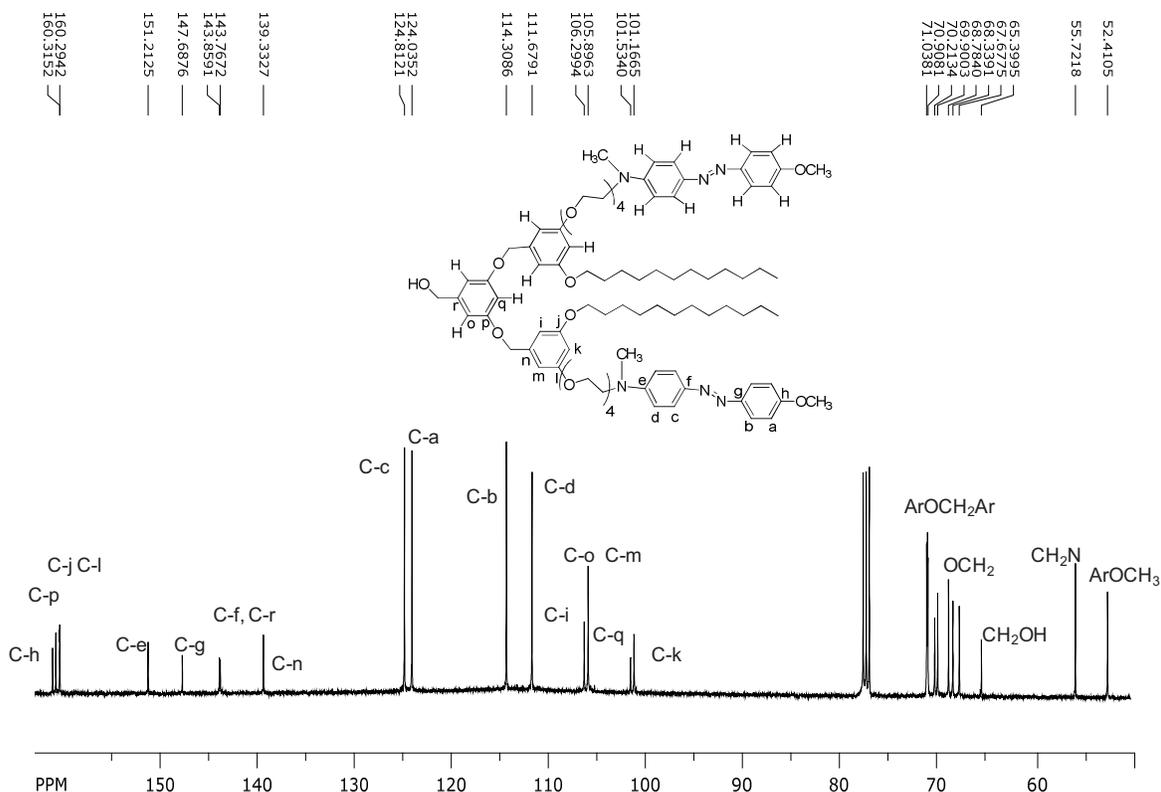


Fig. 4.10 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del dendrón G2-PEG-4-O.

Por otra parte, en el espectro de FTIR no se observan cambios en las bandas vibracionales de los dendrones de primera y segunda generación. Es importante indicar las siguientes bandas que confirman la estructura del dendrón; la banda vibracional del grupo hidroxilo OH en  $3426\text{ cm}^{-1}$ . Así como las bandas del C=C en  $1514$  y  $1517\text{ cm}^{-1}$ . Además, la banda vibracional del grupo azo N=N en  $1447\text{ cm}^{-1}$ . Por último, las estructuras de ambos dendrones fueron confirmadas por espectrometría de masas MALDI-TOF. Los iones moleculares de los dendrones **G1-PEG-4-O** y **G2-PEG-4-O** se observaron en

707.41 y 1518.14 m/z que corresponden al peso molecular calculado 707 y 1518 uma, respectivamente (Ver anexo).

#### 4.2.3. Síntesis los azodendrones con azobenceno amino-butílo sustituidos

La síntesis de estos dendrones de primera y segunda generación se obtuvo bajo las mismas condiciones de reacción que fueron empleados para los dendrones con azobencenos amino-nitro y amino-metóxi sustituidos. Entonces, la reacción de yodación se hizo con las condiciones descritas anteriormente. El compuesto yodado (**9**) se empleó para la siguiente reacción. Entonces, **1** eq del pseudodendrón **G0.5-S** se hizo reaccionar con **1** eq del intermedio yodado (**9**) empleado las condiciones de Williamson. Para obtener así, el dendrón con amino-butílo sustituido **G1-PEG-4-C**. Este compuesto se obtuvo con un rendimiento del 63%. Una vez caracterizado se procedió a realizar la reacción de yodación bajo las mismas condiciones empleadas para los otros dendrones. El intermedio yodado (**13**) se caracterizó por espectroscopía de FTIR. Entonces, en el siguiente paso de reacción se hizo reaccionar **2** eq del intermedio yodado (**13**) con **1** eq del reactivo alcohol 3,5-dihidroxobencílico (**10**). Para dar así el dendrón de segunda generación con azobenceno amino-butílo sustituido **G2-PEG-4-C**. Este compuesto se obtuvo con un rendimiento del 45%. Ambos dendrones se caracterizaron por espectroscopias de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y FTIR.

En la zona aromática del espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 4.11) del dendrón de primera generación **G1-PEG-4-C** se observa 4 señales dobles en 7.75, 7.67, 7.19 y 6.67 ppm, debido a los protones H-2, H-3, H-1 y H-4, respectivamente. En la misma zona se observa dos señales dobles que corresponden a los protones H-5, H-7 y H-6 del anillo bencílico, que tienen constante de acoplamiento meta a 4 enlaces  $^4J = 2$  Hz. Así como una señal simple en 4.48 ppm que corresponden a los protones  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Por otra parte, en la zona alifática se observan las señales de las cadenas alifática y del tetraetilenglicol, las cuales ya han sido asignadas, debido a que presentan los mismos desplazamientos químicos.

Sin embargo, se observan señales adicionales que corresponden a la cadena butílica. Entonces, se observa 2 señales triples en 2.65, 0.87 ppm que corresponden a los protones,  $\text{ArCH}_2$ ,  $\text{Ar}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ , respectivamente y una señal múltiple en 1.66-1.59 ppm debida al protón  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2$ .

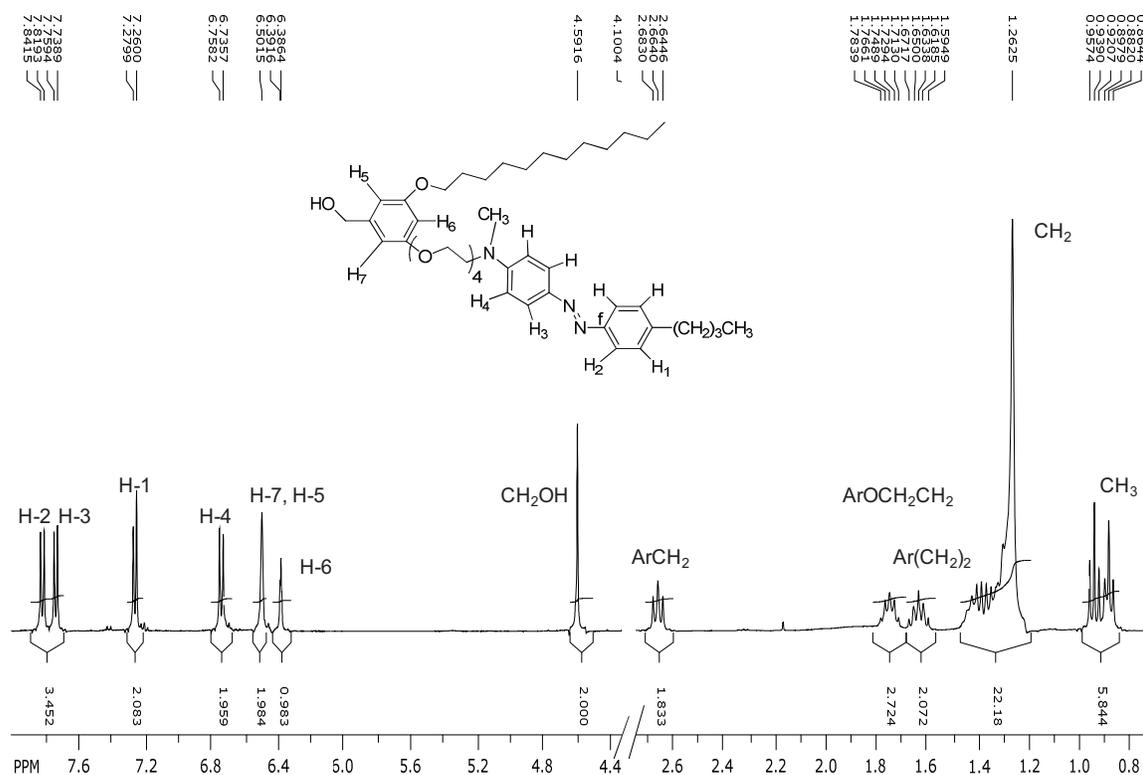


Fig. 4.11 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del dendrón G1-PEG-4-C.

Mientras, en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de segunda generación **G2-PEG-4-C** (Figura 4.12) se observa las mismas señales de la zona aromática tanto como de las cadenas alifáticas y del tetraetilenglicol, las cuales los valores de las integrales integran para el doble de los protones. De la misma forma, que los dendrones de segunda generación se observa la adición de señales en la zona aromática que corresponden a los protones H8, H-9, H-7, H-5 y H-6. La relación de éstas ha sido indicada anteriormente. Estas presentan una constante de acoplamiento meta a 4 enlaces  $^4J = 2$  Hz. Por último, se observan dos

señales simples en 4.85 y 4.52 ppm, que corresponden a los protones ArOCH<sub>2</sub>Ar y CH<sub>2</sub>OH, respectivamente.

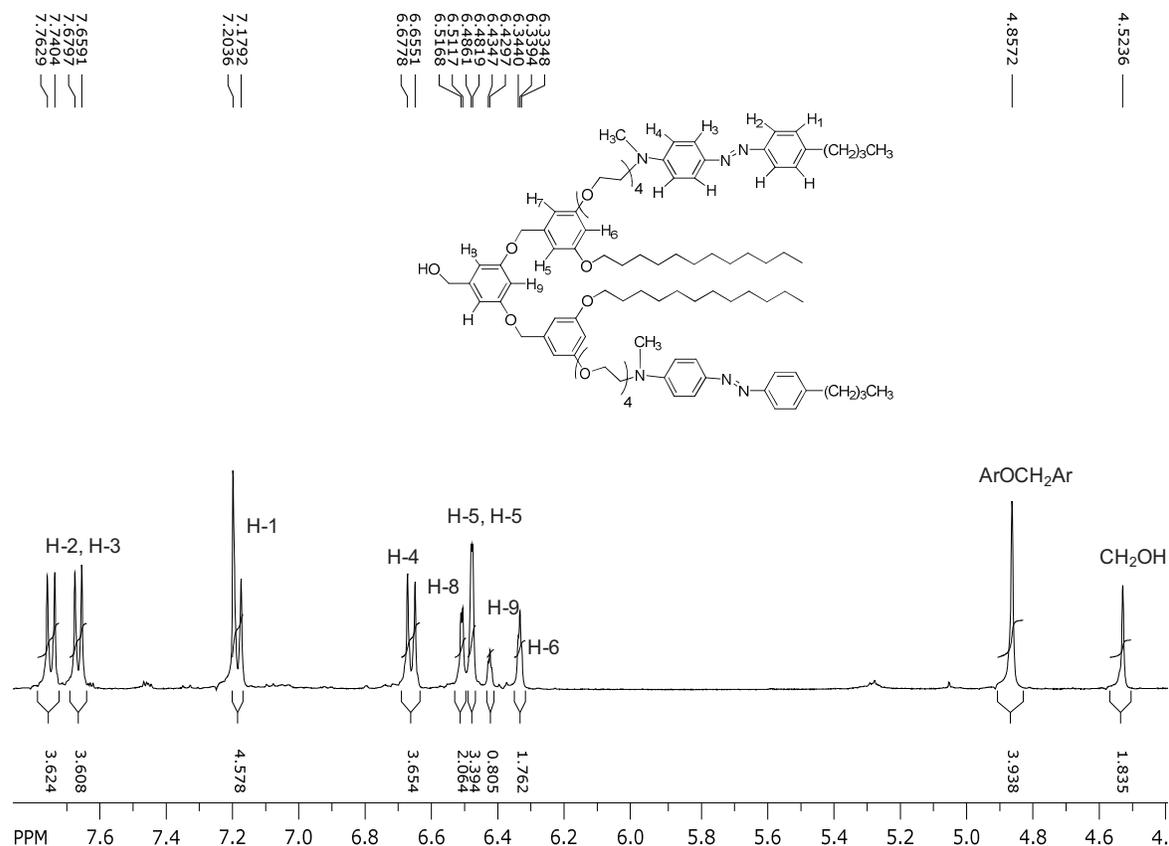


Fig. 4.12 Espectro de RMN <sup>1</sup>H del dendrón G2-PEG-4-C.

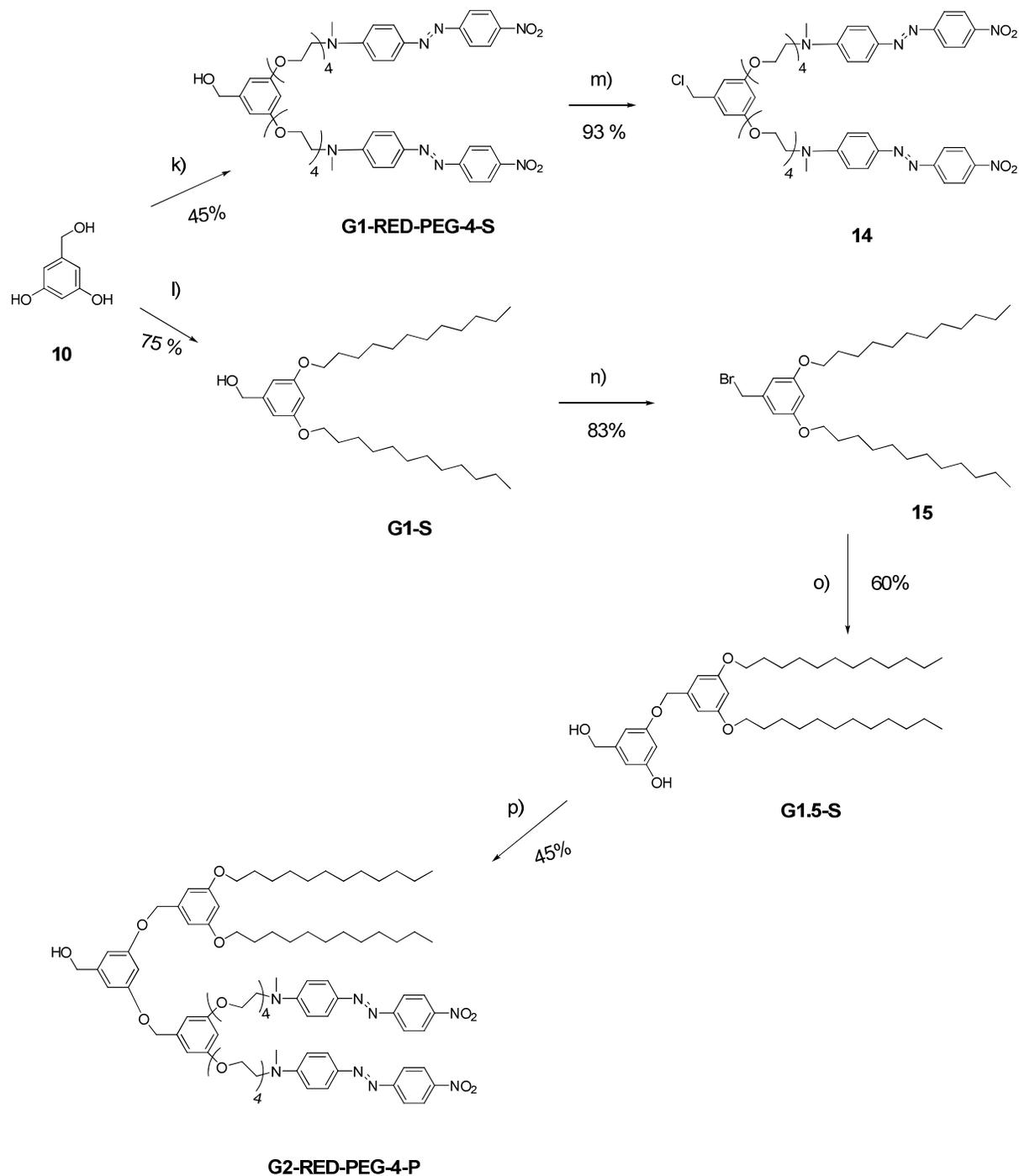
Por otra parte, en el espectro de RMN <sup>13</sup>C del dendrón **G1-PEG-4-C** (Ver anexo). En la zona aromática, se observan 8 señales adicionales con respecto a las observadas por el dendrón **G0.5-S**, que corresponden a los fenilos del azobenceno en: 151.4(C-h), 151.2(C-f), 144.7(C-e), 143.7(C-g), 128.9(C-a), 124.8(C-c), 122.1(C-b), 111.4(C-d) ppm. Por otra parte, las señales de las cadenas alifáticas y del tetraetilenglicol presentan los mismos desplazamientos químicos, las cuales ya han sido asignadas. En cambio, se observan la adición de bandas en dicha región debido a los carbonos de la cadena

butílica en 35.5, 33.5, 22.3 y 13.89 ppm, que corresponden a los carbonos  $\text{ArCH}_2$ ,  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{Ar}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $\text{Ar}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ , respectivamente.

Por otra parte, en la zona aromática del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Ver anexo) del dendrón **G2-PEG-4-C** se observan en mismo número de señales que los dendrones anteriores (**G2-RED-PEG-4-A** y **G2-PEG-4-O**), las cuales ya han sido asignadas. La adición de las bandas corresponde al anillo bencílico en: 160.5, 105.6, 139.1 y 101.7 ppm, debido a los carbonos C-p, C-o, C-r y C-q, respectivamente. Mientras, en la zona alifática se observan las bandas de los carbonos  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}$  y  $\text{ArOCH}_2$  en 70.8 y 68.1 ppm, respectivamente. El resto de las bandas no presentan cambios en el desplazamiento químico, las cuales ya han sido asignadas. Por otra parte, en el espectro de FTIR se observa las bandas vibracionales del grupo hidroxilo OH y del grupo azo  $\text{N}=\text{N}$  en 3420 y 1447  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Los dendrones **G1-PEG-4-C** y **G2-PEG-4-C** fueron confirmados por espectrometría de masas MALDI-TOF. Los iones moleculares se observaron en 733.54 y 1571.22 m/z, que corresponde al peso molecular de los dendrones **G1-PEG-4-C** y **G2-PEG-4-C**, respectivamente (Ver anexo).

#### 4.2.4. Síntesis del dendrón segunda generación con azobencenos amino-nitro sustituidos

La síntesis paso a paso en el diseño de dendrímeros permite situar cromóforos y/o grupos funcionales en sitios específicos dentro de la arquitectura dendrítica. En este proyecto se planteo generar el mismo dendrón de segunda generación con el azobenceno amino-nitro sustituido en la periferia, pero manteniendo el dendrón de primera generación con los dos sustituyente iguales. La finalidad de sintetizar éste dendrón con azobenceno amino-nitro sustituido es observar si hay una implicación directa en las propiedades cuando los cromóforos están en otra posición en la periferia del dendrón. Solo se decidió aplicar con el azobenceno amino-nitro sustituido, debido a que tiene alto momento dipolar y pueden ser empleado en el diseño de dispositivos de óptica no lineal.



Esquema 4.3

Reacciones y condiciones para la obtención del dendrón de segunda generación con azobenceno amino-nitro sustituidos. (k) **7**,  $K_2CO_3$ , 18-C-6, DMF anhidro a 80 °C. (l) 1- $BrC_{12}H_{25}$ ,  $K_2CO_3$ , 18-C-6, acetona anhidra a reflujo. (m)  $SOCl_2$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $Et_3N$ , 25 °C. (n)  $PPh_3$ ,  $CBr_4$ , THF, 25 °C. (o) **10**,  $K_2CO_3$ , 18-C-6, acetona anhidra a reflujo. (p) **14**,  $K_2CO_3$ , 18-C-6, acetona anhidra a reflujo.

La síntesis del dendrón con azobenceno amino-nitro sustituido se realizó de acuerdo a la siguiente ruta de síntesis (Esquema 4.3).

El dendrón **G0.5-S** se obtuvo al ser reaccionar **1** eq del reactivo alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**10**) con **1** eq de 1-bromododecano en acetona anhidra. En cambio, el dendrón **G1-S** se obtuvo al ser reaccionar **2** eq de 1-bromododecano con **1** eq de alcohol 3,5-dihidroxibencílico en 50 mL de acetona anhidra. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna. Para dar así el dendrón **G1-S**. Este dendrón se obtuvo un sólido blanco. La reacción de halogenación se empleó **1.3** eq de CBr<sub>4</sub> y trifetilfosfina (PPh<sub>3</sub>) en THF anhidro. El producto crudo se purificó por cromatografía flash. Para obtener así el compuesto bromado (**15**). Este compuesto se obtuvo con rendimiento del 83%. Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de Williamson bajo las condiciones descritas anteriormente. Entonces, **1** eq del intermediario bromado (**15**) se hizo reaccionar con **1** eq de alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**10**) en acetona anhidra. La reacción se efectuó a alta dilución. Para dar así el dendrón **G1.5-S**. Este dendrón se obtuvo con un rendimiento del 60%.

De manera similar, se sintetizó el dendrón de primera generación con azobenceno amino-nitro sustituidos. Entonces, **1** eq de alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**10**) se hizo reaccionar con **2** eq del intermediario yodado (**7**) en DMF anhidro. El producto crudo se purificó por cromatografía. Este producto se obtuvo con un rendimiento del 45%. En la siguiente etapa de reacción se halogenó el grupo hidroxilo. Sin embargo, la reacción dio muy bajo rendimiento empleando las condiciones de reacción de yodación. Para afrontar este problema se procedió a realizar la reacción de halogenación con cloruro de tionilo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidro. El intermediario clorado (**14**) se purificó por cromatografía por flash. La caracterización espectroscópica se realizó de la misma manera que las dendrones anteriores por FTIR. El dendrón se obtuvo con un rendimiento del 93%. Entonces, **1** eq del intermediario clorado (**14**) se hizo reaccionar con **1** eq del dendrón **G1.5-S** en acetona anhidra por 48 h. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna. Para dar así

el dendrón **G2-RED-PEG-4-P**. Este producto se obtuvo con un rendimiento del 45%. La caracterización de estos dendrones se realizó por espectroscopias de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y FTIR.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del dendrón **G1-S** (Ver anexo) se observan las mismas señales observadas por dendrón **G0.5-S**, la cual la asignación de las señales ha sido asignada. Sin embargo, el valor de la integral de cada señal integra para el doble de protones. Por otra parte, en la región aromática se observa con claridad la proporción 2:1 que hay entre los hidrógenos H-1 y H-2, debido a que tienen los mismos sustituyentes en la posición meta al  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Lo que no se observó con los dendrones anteriores, las cuales tienen una cadena alifática y en la otra posición la cadena de tetraetilenglicol. Estos hidrógenos tienen una constante de acoplamiento meta a 4 enlaces  $^4J = 2 \text{ Hz}$ .

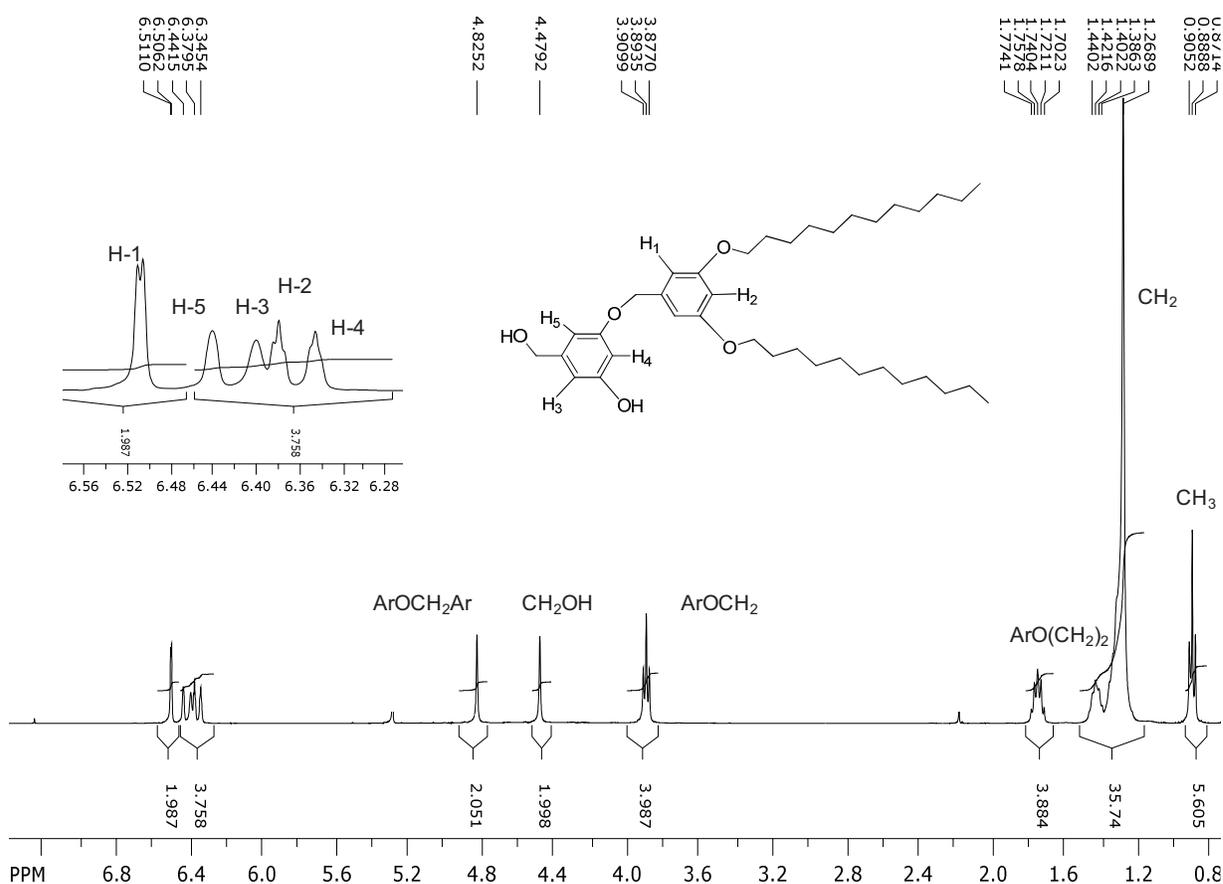


Fig. 4.13 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del dendrón G1.5-S.

Por otra parte, en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del dendrón **G1.5-S** (Figura 4.13) se observa dos señales simple en 4.82 y 4.47 ppm que corresponde a los protones  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}$  y  $\text{CH}_2\text{OH}$ , respectivamente. Por su parte, en la región aromática se observa la adición de señales: En 6.50 ppm se observa una señal doble, que corresponde a los hidrógenos H-1. Mientras, en 6.44 y 6.40 ppm se observan dos señales simples, debido a los protones H-5 y H3, respectivamente. Por último los hidrógenos H-2 y H-4 se observan en 6.37 y 6.34 ppm, respectivamente. Estas presentan una constante de acoplamiento meta a 4 enlaces  $^4J = 2 \text{ Hz}$ .

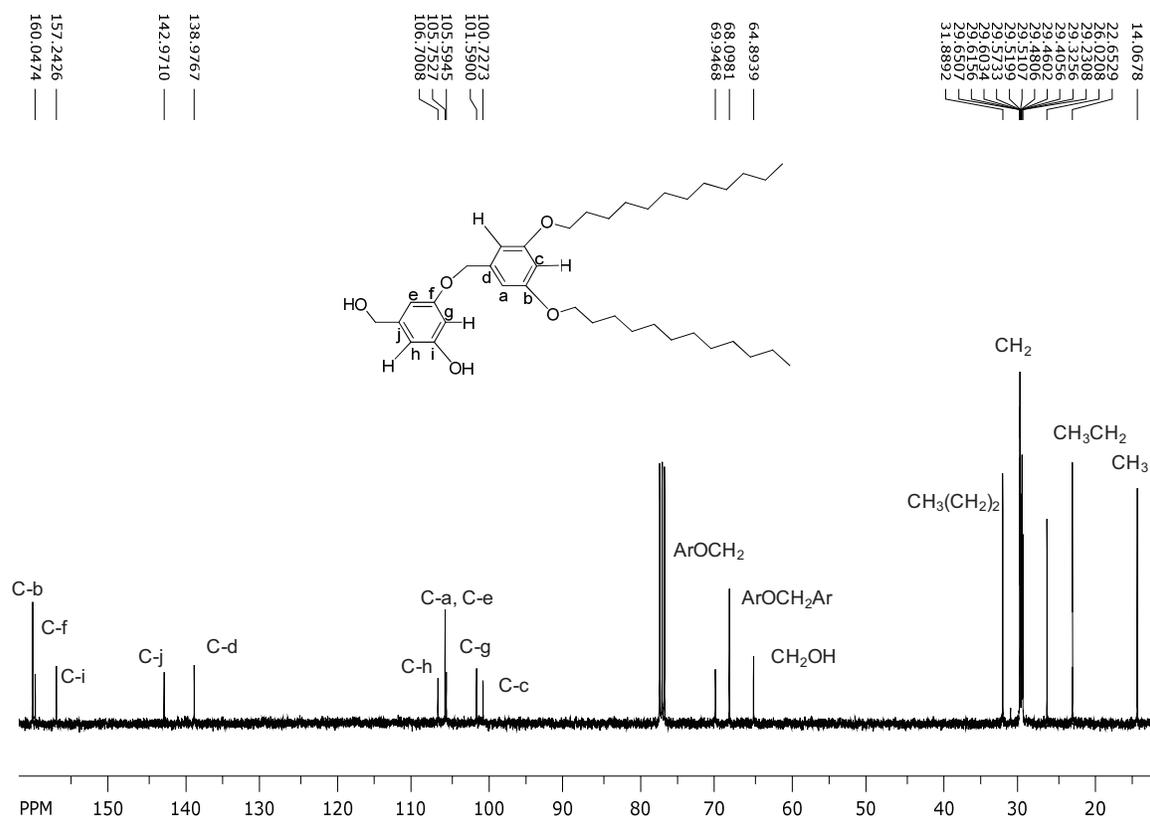


Fig. 4.14 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del dendrón G1.5-S.

Por otra parte, en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Ver anexo) del dendrón **G1-S** se observan 4 señales del anillo bencílico. Entonces, las señales en 160.5, 143.2, 105.0 y 100.5 ppm, corresponden a los carbonos C-b, C-d, C-a y C-c, respectivamente. Por su

parte, en la zona alifática, se observa el mismo número de señales que el dendrón **G0.5-S**, las cuales ya han sido asignadas. La señal en 65.5 ppm corresponde al carbono  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Por otra parte, en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 4.14) del dendrón **G1.5-S** se observan 6 señales adicionales con respecto a las señales observadas por el dendrón **G1-S**. Entonces, las señales de los carbonos del anillo bencílico se observan en: 160.0, 157.2, 143.0, 106.7, 105.6 y 101.6 ppm, que corresponden a los carbonos C-f, C-i, C-j, C-h, C-e y C-g, respectivamente. Entonces, con el análisis de los espectros de RMN se confirma que sólo un dendrón **G1-S** se incorporó en una de las posiciones meta al  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

Por otra parte, en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Ver anexo) del dendrón **G1-RED-PEG-4-S** se observan 4 señales dobles en 8.27, 7.87, 7.85 y 6.74 ppm, debido a los protones H-1, H-2, H-3 y H-4, respectivamente. Estas tienen una constante de acoplamiento orto a 3 enlaces  $^3J = 9$  Hz. Mientras que en 6.36 ppm se observa una señal doble, que corresponde al protón H-5. Por su parte, el protón H-6 se observa una señal triple en 6.36 ppm. Estas presentan una constante de acoplamiento meta a 4 enlaces  $^4J = 2$  Hz. Por último, en la zona alifática se observan las señales de la cadena de tetraetilenglicol, las cuales no presentan cambio en su desplazamiento químico, ya que estas han sido discutidas por el dendrón **G1-RED-PEG-4-A**.

Por otra parte, en la región aromática del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Ver anexo) se observan 12 señales que son las esperadas para esta estructura en: 156.0, 156.7, 152.5, 147.2, 143.6, 143.4, 126.1, 124.6, 122.5, 111.5, 105.3 y 100.8 ppm que corresponden a los carbonos C-g, C-j, C-e, C-h, C-f, C-l, C-c, C-b, C-a, C-d, C-i y C-k, respectivamente. Mientras, en la región alifática se observan las señales del  $\text{ArOCH}_2$  y  $\text{OCH}_2$  en 68.5 y 67.4 ppm, respectivamente. Por otra parte, en el espectro de FTIR se identifican las bandas vibracionales del  $\text{NO}_2$  y del grupo azo  $\text{N}=\text{N}$  en 1340 y 1445  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. La estructura de dendrón propuesto se confirmó por espectrometría de masas. El ión

molecular del dendrón se encontró en 965.5 m/z, la cual corresponde al peso molecular del dendrón **G1-RED-PEG-4-S** (Ver anexo).

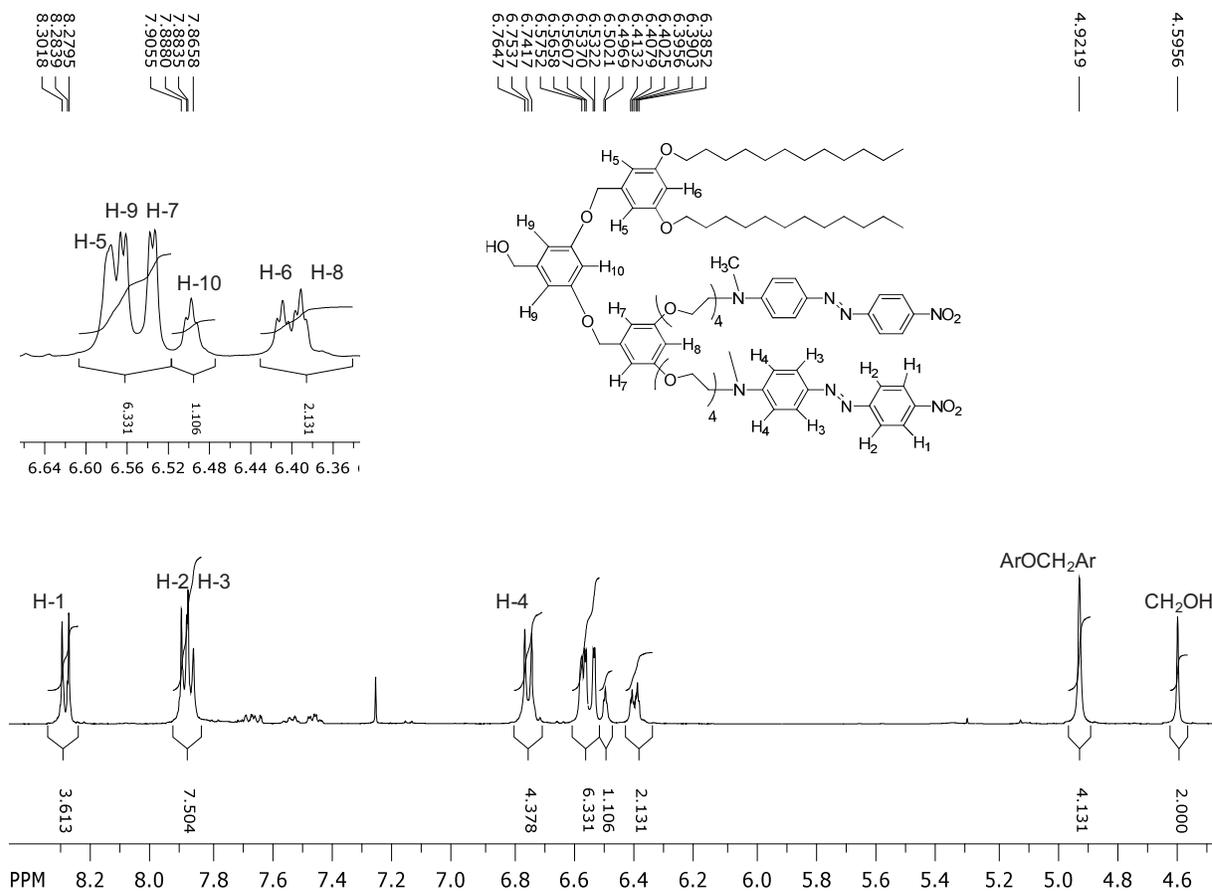


Fig. 4.15 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del dendrón **G2-RED-PEG-4-P**.

Por otra parte, en el espectro RMN  $^1\text{H}$  (Figura 4.15) del dendrón **G2-RED-PEG-4-P**, en la zona aromática, se observan 4 señales dobles que corresponden a los protones del fenilo del grupo azo. Además, se observa un conjunto de señales en la misma zona. En 6.57 ppm se observa una señal múltiple, que corresponde al protón H-5. En 6.56 y 6.53 ppm se observan dos señales dobles, debido a los protones H-9 y H-7, respectivamente. Además, se observan tres señales triples en 6.49, 6.41 y 6.39 ppm, debido a los protones H-10, H-6 y H-8. Estos protones presentan una constante de acoplamiento

meta a 4 enlaces  $^4J = 2$  Hz. En la zona alifática, se observan dos señales simples en 4.84 y 4.52 ppm, que corresponde a las señales  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}$  y  $\text{CH}_2\text{OH}$ , respectivamente. El resto de señales de las cadenas alifáticas y de la cadena de tetraetilenglicol han sido asignadas por el dendrón **G2-RED-PEG-4-A**, ya que no presentan cambios en los desplazamientos químicos.

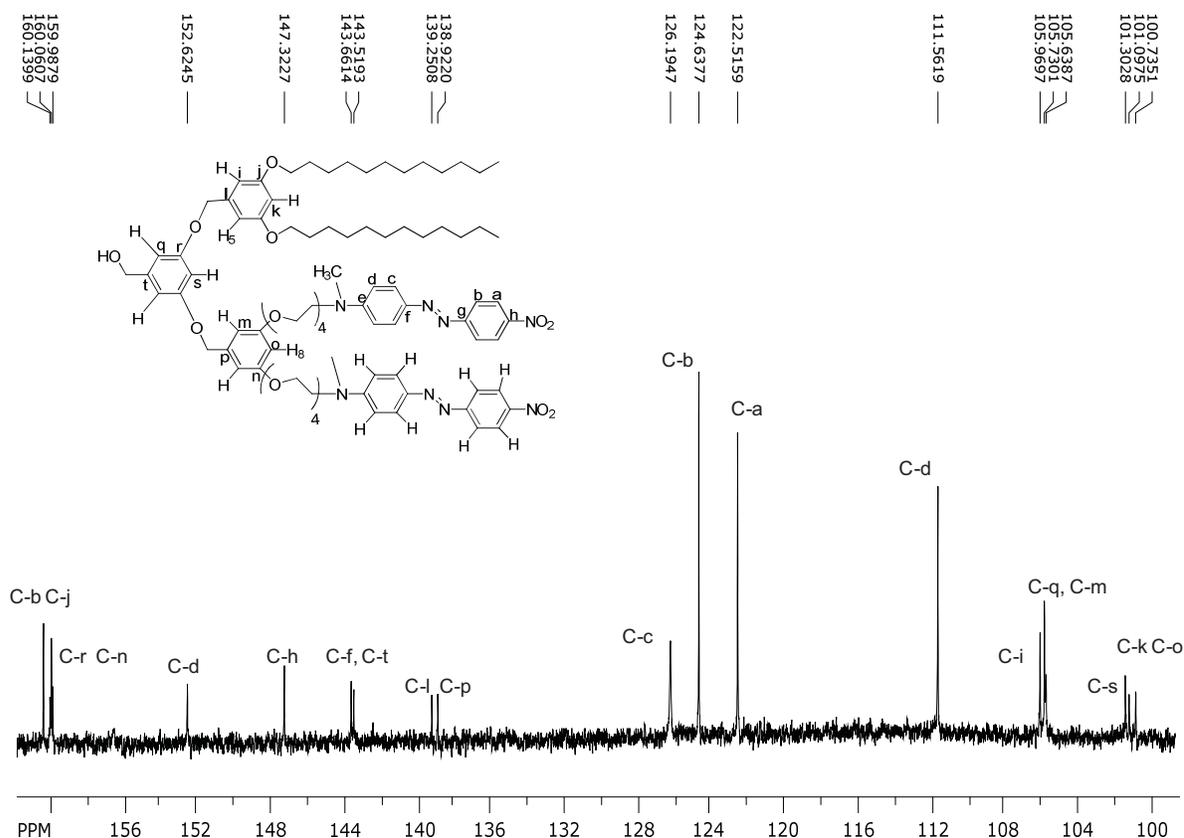


Fig. 4.16 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del dendrón G2-RED-PEG-4-P.

Por otra parte, en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Ver anexo) se observan el mismo número de señales en la región alifática, por lo que solo se muestra el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de la zona aromática (Figura 4.16), ya que el número de señales aumentó con respecto a las señales mostradas por el dendrón **G2-RED-PEG-4-A**, debido a que los sustituyentes de los dendrones de primera generación son diferentes.

Entonces, en la zona aromática se observan 20 señales, las cuales 4 señales corresponden al anillo bencílico del alcohol 3,5-dihidroxibencílico en: 160.1, 143.5, 105.7 y 101.3 ppm, que corresponde a los carbonos C-r, C-t, C-q y C-s, respectivamente. El número de señales esperadas confirman la obtención del dendrón, debido a la simetría del anillo. El resto de las señales corresponde a los dendrones de primera generación. La señales del dendrón con azobenceno amino-nitro sustituido se observan en: 160.5, 160.0, 152.6, 147.3, 143.7, 138.9, 126.2, 124.6, 122.5, 111.6, 105.6, 100.7 ppm, debido a los protones C-b, C-n, C-e, C-h, C-f, C-p, C-c, C-b, C-a, C-d, C-m y C-o, respectivamente. Por su parte, en la zona alifática se observan las señales de los carbonos  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}$  y  $\text{CH}_2\text{OH}$  en 78.8 y 65.2 ppm, respectivamente.

Por otra parte, en el espectro de FTIR se observan las bandas vibracionales de los grupos OH, C=C, N=N y  $\text{NO}_2$  en 3442, 1594 y 1514, 1445 y 1336  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. La estructura propuesta del dendrón **G2-RED-PEG-4-P** se confirmó con espectrometría de masas MALDI-TOF. El ión molecular encontrado es 1548.48 m/z, el cual corresponde al peso molecular calculado (Ver anexo).

### 4.3. Análisis termogravimétrico de los dendrones

La estabilidad térmica de los azodendrones de primera y segunda generación fueron estudiadas por análisis termogravimétrico, TGA, es decir, se calculo la pérdida de masa (% peso) en función de la temperatura. En las curvas TGA se incluye la primera derivada (curva DTGA), la cual se puede conocer el número de etapas que se llevan a cabo durante el proceso de descomposición. Sólo se presenta la Curva DTGA de los dendrones de segunda generación, ya que en algunos casos los dendrones de primera generación presentan el mismo número de etapas. En la tabla 4.1 se presentan los valores obtenidos por el análisis termogravimétrico. Esta contiene los valores de  $T_{10}$ , el intervalo de las temperaturas iniciales de descomposición y el porcentaje de peso residual

Tabla 4.1 Propiedades Térmicas de los Azodendrones.

Dendrones	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>di</sub> (°C)	T <sub>df</sub> (°C)	% P <sub>R</sub>
PEG-4-C	175	138	516	10.68
G1-PEG-4-C	219	135	468	12.06
G2-PEG-4-C	192	109	470	19.22
PEG-4-O	188	153	474	10.73
G1-PEG-4-O	324	282	474	14.00
G2-PEG-4-O	305	278	483	11.58
RED-PEG-4	256	229	488	7.75
G1-RED-PEG-4-A	302	276	571	24.91
G2-RED-PEG-4-A	295	264	524	16.63
G2-RED-PEG-4-P	284	273	555	27.85

T<sub>10</sub>= Temperatura al cual el azodendrón ha perdido el 10% de su peso original

T<sub>di</sub>= Temperatura de descomposición inicial

T<sub>df</sub>= Temperatura de descomposición final

% P<sub>R</sub>= Porcentaje de peso residual

El azobenceno **PEG-4-C** y los azodendrones correspondientes a esta serie presentan buena estabilidad térmica. El azobenceno **PEG-4-C** muestra un valor de T<sub>10</sub> = 175 °C (TGA no mostrado). Mientras, los azodendrones de primera y segunda generación muestran valores de T<sub>10</sub> = 219 °C y T<sub>10</sub> = 192 °C, respectivamente (Figura 4.17). Así mismo, se observa que al incorporar el azobenceno en el dendrón tipo Fréchet de primera generación la estabilidad térmica se incrementó un 20%. Caso contrario por lo observado por el azodendrón de segunda generación. La estabilidad térmica disminuyó el 12% con respecto al valor mostrado por el azodendrón **G1-PEG-4-C**. Esto se puede atribuir a la poca fuerza de cohesión que hay entre los mesógenos.<sup>1, 3</sup> En relación con la curva DTGA del azobenceno **PEG-4-C** (No mostrado) y sus correspondientes dendrones, muestran el mismo número de etapas en el proceso de descomposición. Sin embargo, el mecanismo y los intermediarios formados son diferentes para cada compuesto.

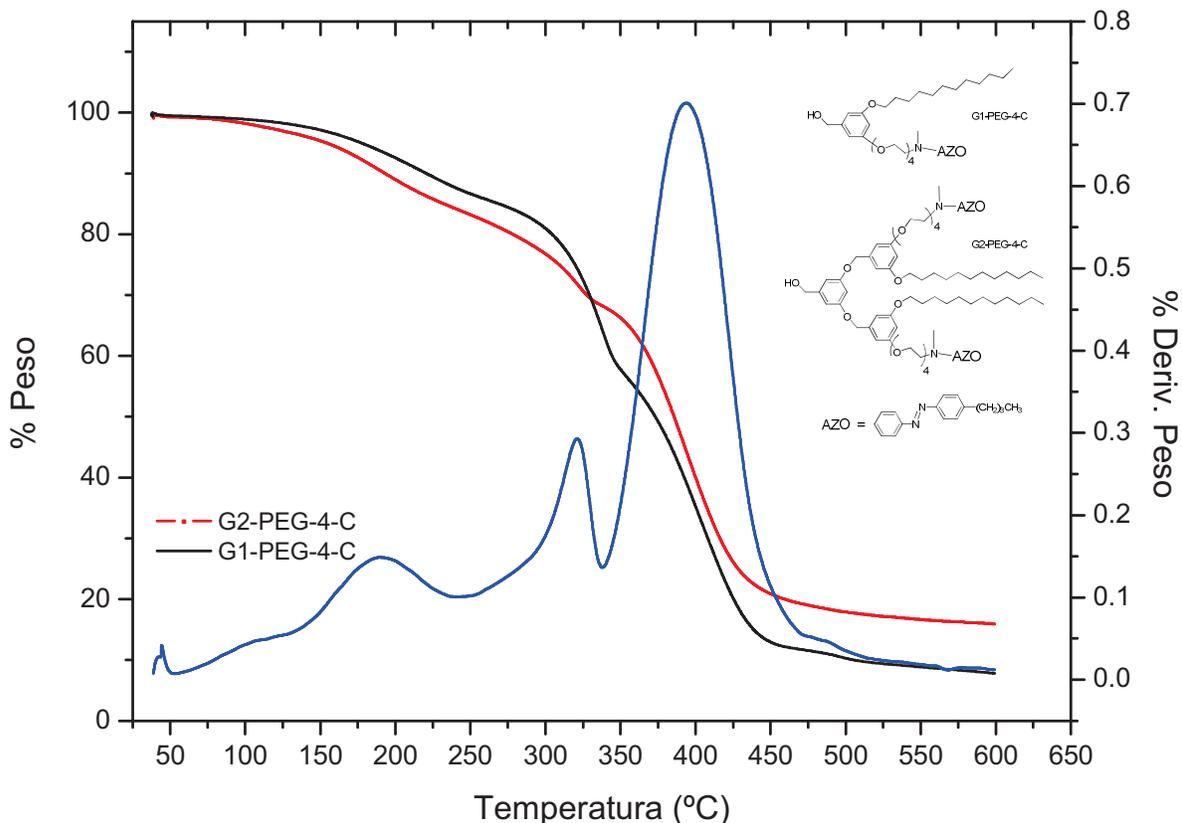


Fig. 4.17 Curva TGA de los dendrones con azobenceno amino-butílo sustituidos.

La siguiente serie de azodendrones con azobenceno amino-metóxi sustituido se observa que presentan mayor estabilidad térmica que los azodendrones anteriores. El azobenceno **PEG-4-O** muestra un valor  $T_{10} = 188\text{ }^{\circ}\text{C}$  (TGA no mostrado). Mientras que los dendrones de primera y segunda generación presentan valores de  $T_{10} = 324\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $T_{10} = 305\text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivamente (Figura 4.18). El comportamiento térmico de este azodendrón presenta el mismo comportamiento que el azodendrón anterior; al incorporar el azobenceno al dendrón tipo Fréchet de primera generación la estabilidad térmica se incrementó un 41%. De la misma forma, el dendrón **G2-PEG-4-O** presenta menor estabilidad térmica que el dendrón **G1-PEG-4-O**. Además, en la primera etapa se observa una mayor pendiente entre  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La velocidad de descomposición es rápida en esta etapa. Por otra parte, se observa que durante el proceso de descomposición se efectúa en dos etapas, de acuerdo con la curva DTGA (Figura 4.18).

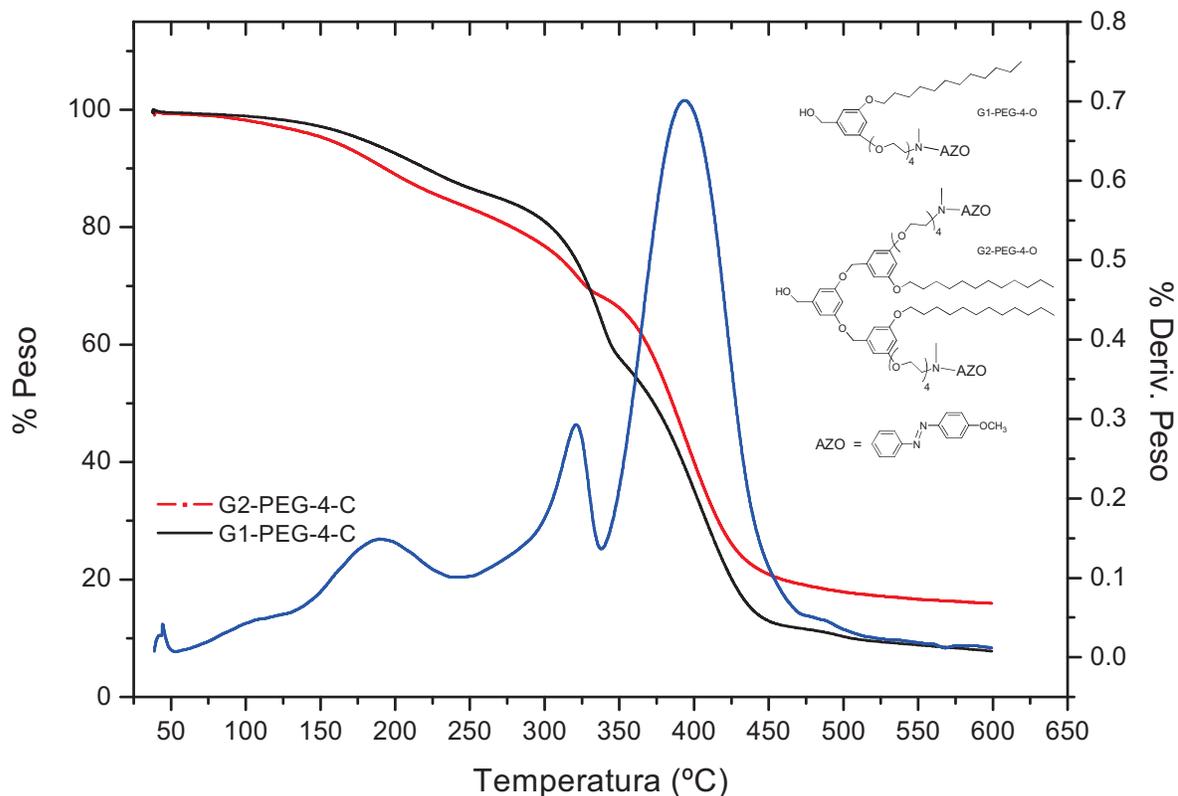


Fig. 4.18 Curvas TGA de los dendrones con azobenceno amino-metóxi sustituidos.

Por último, se presenta la serie con azobencenos amino-nitro sustituidos. El azobenceno **RED-PEG-4** muestra un valor de  $T_{10} = 256\text{ }^{\circ}\text{C}$  (TGA no mostrado). Se observa que este azobenceno muestra mayor estabilidad térmica que los azobencenos anteriores. Además, presenta una sola etapa de descomposición, la cual es rápida entre el intervalo de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de acuerdo con la curva DTGA. De igual forma, los azodendrones anteriores presenta el mismo comportamiento, al ser incorporado el azobenceno al dendrón de primera generación la estabilidad térmica se incrementó; mostrando un valor de  $T_{10} = 302\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 4.19). Mientras que los dendrones de segunda generación la estabilidad térmica disminuye. Entonces, los azodendrones **G2-RED-PEG-4-A** y **G2-RED-PEG-4-P** presentan valores de  $T_{10} = 295\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $T_{10} = 284\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Además, presentan una descomposición rápida desde  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $352\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por otra parte, todos los

azodendrones con las cadenas alifáticas presentan dos etapas de descomposición, de acuerdo con la curva DTGA.

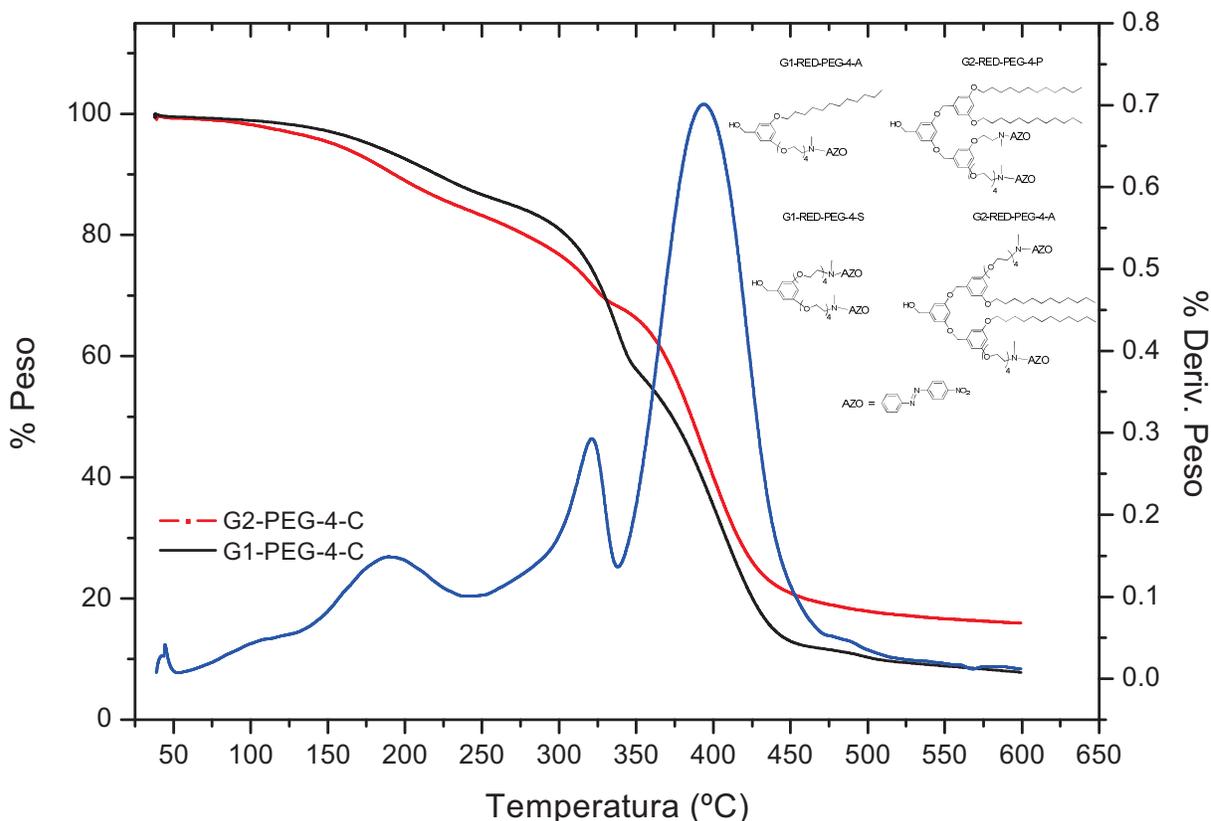


Fig. 4.19 Curvas TGA de los dendrones con azobencenos amino-nitro sustituidos.

### 4.3. Carácter liquido-cristalino de los dendrones con azobencenos amino-nitro sustituidos

#### 4.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis termotrópico de los azobencenos y sus correspondientes azodendrones de primera y segunda generación se estudiaron por DSC. Las curvas DSC del 2º ciclo de calentamiento (1) y el 1º ciclo de enfriamiento (2) son mostradas. Las temperaturas de las transiciones de las fases se tomaron del pico máximo de la curva y los cambios de entalpia ( $\Delta H$ ) fueron calculadas. En la tabla 4.2 se presentan los resultados. Las

transiciones de fases observadas por los colorantes azóicos y los azodendrones están indicadas por la siguiente notación: cristal (Cr), esméctico (Sm) e Isotrópico (I).

Tabla 4.2 Propiedades Termotrópicas.

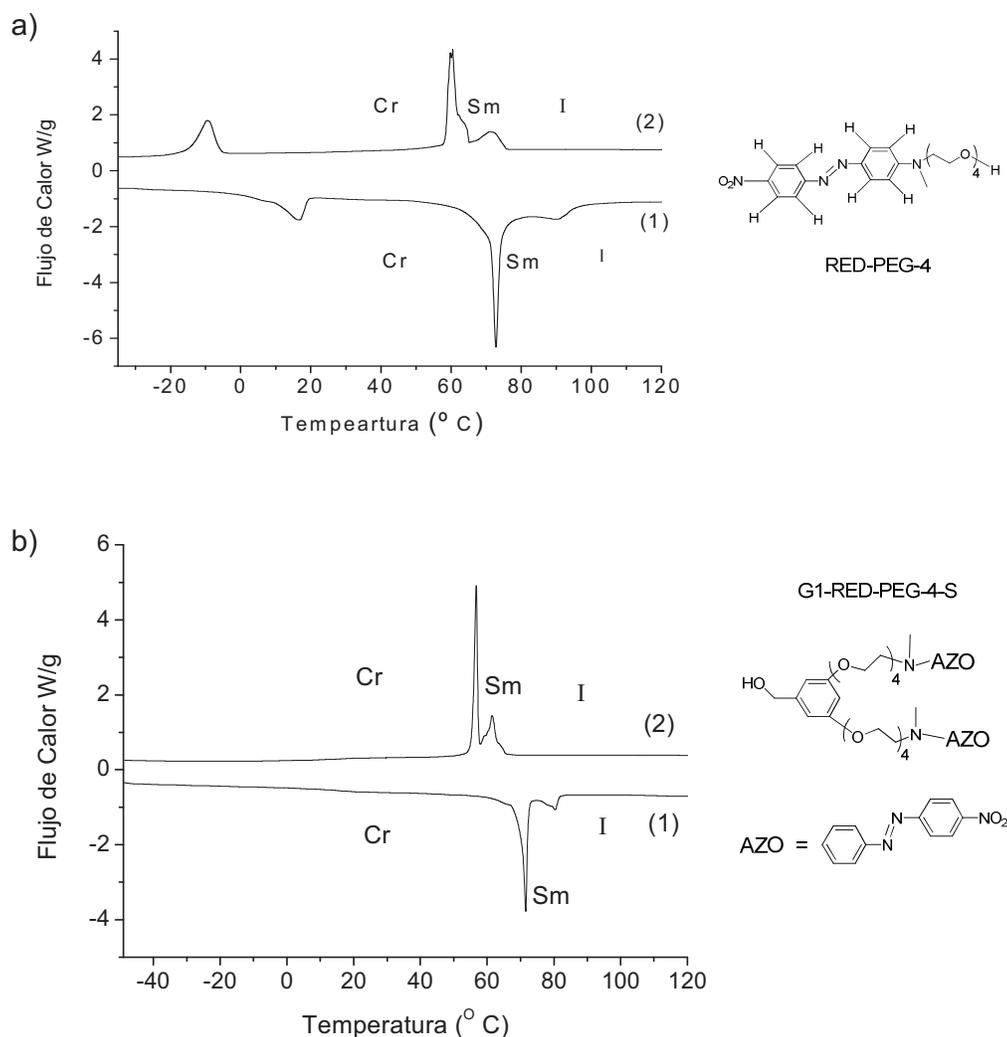
azodendrones	Ciclo de		$\Delta H$ (kJ/mol)	Ciclo de		$\Delta H$ (kJ/mol)
	Calentamiento	$T$ °C		Enfriamiento	$T$ °C	
	Mesofase y $T_m$		Mesofase y $T_m$			
RED-PEG-4	Cr→Cr	16.9	2.93	I→Sm	72.2	2.16
	Cr→Sm	72.8	10.36	Sm→Cr	60.5	7.90
	Sm→I	91.2	1.46	Cr→Cr	-9.7	5.61
G1-RED-PEG-4-S	Cr→Sm	71.6	19.36	I→Sm	61.6	7.84
	Sm→I	80.5	2.7	Sm→I	56.8	16.64
G1-RED-PEG-4-A	Cr→Sm	24.2	3.68	I→Sm	23.3	0.64
	Sm→I	39.8	9.81	Sm→I	19.0	2.67
G2-RED-PEG-4-A	Cr→I	27.9	15.48	I→Cr	16.7	13.62
G2-RED-PEG-4-P	Cr→I	48.6	16.71	I→Cr	22.0	17.02
G2-RED-PEG-4-S	Cr→I	68.1	30.6	I→Cr	45.5	38.96

T= Temperatura, Cr= Fase Cristal; Sm= Fase Esméctica; I= Fase Isotrópica,  $T_m$ =Temperatura de Fusión

La identificación y asignación de la mesofase cristal-líquido se realizó comparando los cambios en las entalpías de cada fase mostrada por la curva DSC con los reportados por la literatura. En general, las mesofases líquido-cristalino presentan valores de entalpía de 10 a 15 veces menores que las transiciones cristal-isotrópico (Cr→I).<sup>109, 110</sup> De acuerdo a la literatura el valor de la entalpía de la transición isotrópica esméctica (I→Sm) excede de 2.93 kJ/mol. Por su parte, la transición isotrópica nemática (I→N) tiene valores de entalpía de 0.084 kJ/mol.

En la curva DSC del ciclo de calentamiento del azobenceno **RED-PEG-4** se observan 3 picos endotérmicos de fusión ( $T_m$ ) en 16 °C (2.93 kJ/mol), 72.8 °C (10.36

kJ/mol) y  $91\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1.46 kJ/mol). Estas fases se identificaron por las siguientes transiciones  $\text{Cr}\rightarrow\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}\rightarrow\text{Sm}$  y  $\text{Sm}\rightarrow\text{I}$ , respectivamente. En el proceso reversible se observan tres picos de solidificación exotérmicos ( $T_s$ ) a  $72.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $60.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2.16 kJ/mol) y  $-9.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  (7.90 kJ/mol), que corresponden a las siguientes transiciones de fase  $\text{I}\rightarrow\text{Sm}$ ,  $\text{Sm}\rightarrow\text{Cr}$  y  $\text{Cr}\rightarrow\text{Cr}$ , respectivamente (Figura 4.20a). El resultado mostrado por las curvas DSC se observa que el azobenceno **RED-PEG-4** exhibe comportamiento líquido-cristalino esméctico enantiotrópico.



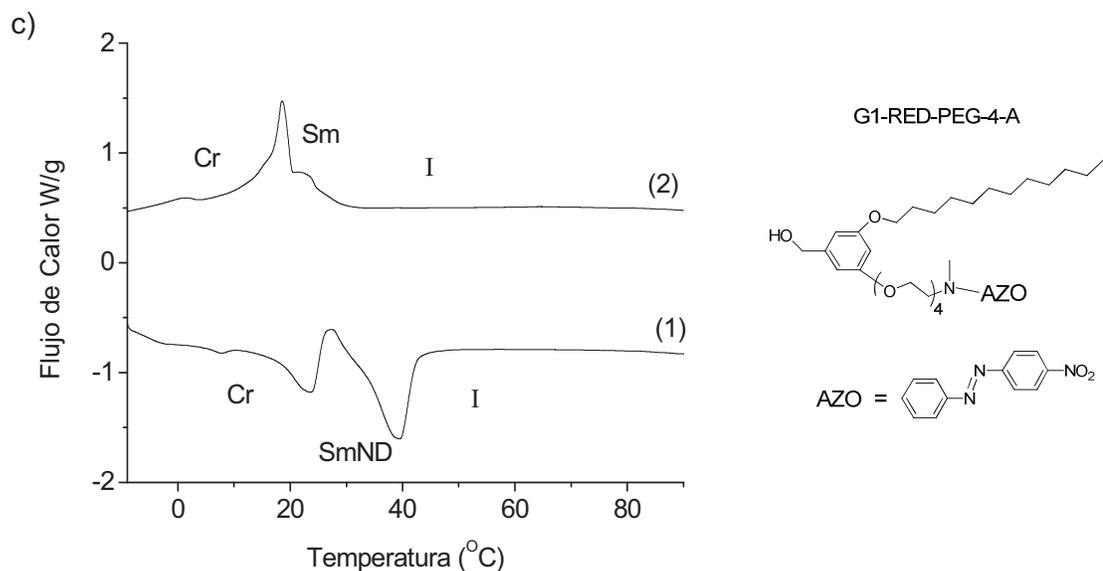


Fig.4.20 Curvas DSC de los dendrones con amino-nitro sustituido a) RED-PEG-4, b) G1-RED-PEG-4-S y c) G1-RED-PEG-4-A.

Por otra parte, en la curva DSC de calentamiento del azodendrón **G1-RED-PEG-4-S** se observan 2 picos endotérmicos de fusión ( $T_m$ ) en  $71\text{ }^\circ\text{C}$  ( $19.36\text{ kJ/mol}$ ) y  $80\text{ }^\circ\text{C}$  ( $2.7\text{ kJ/mol}$ ), que corresponden a las transiciones Cr $\rightarrow$ Sm y Sm $\rightarrow$ I, respectivamente (Figura 4.20b). La temperatura de transición Cr $\rightarrow$ Sm no muestra ningún cambio en la estabilidad térmica con respecto a la temperatura de la transición Cr $\rightarrow$ Sm mostrada por el azobenceno **RED-PEG-4**. Sin embargo, la temperatura de transición de la mesofase Sm $\rightarrow$ I disminuyó un 12% con respecto a la temperatura mostrada por el **RED-PEG-4**. Este comportamiento es debido a la alta flexibilidad del espaciador de olioetilenglicol.<sup>111-113</sup> Esto fue confirmado por los valores calculados de entropía de la mesofase Sm $\rightarrow$ I. Los compuestos **RED-PEG-4** y **G1-RED-PEG-4-S** tienen cambios de entropía de  $\Delta S = 4 \times 10^{-3}$  y  $\Delta S = 7 \times 10^{-3}\text{ kJ/mol K}$ , respectivamente. El resultado muestra que la entropía de la mesofase Sm $\rightarrow$ I del azodendrón **G1-RED-PEG-4-S** aumentó, es decir, que termodinámicamente el grado de desorden de la mesofase ha crecido. Por otra parte, en el ciclo de enfriamiento se observan dos picos de solidificación exotérmicos ( $T_s$ ) en  $61.6\text{ }^\circ\text{C}$  ( $7.8\text{ kJ/mol}$ ) y  $58\text{ }^\circ\text{C}$  ( $16.64\text{ kJ/mol}$ ), que corresponden a las mismas mesofases

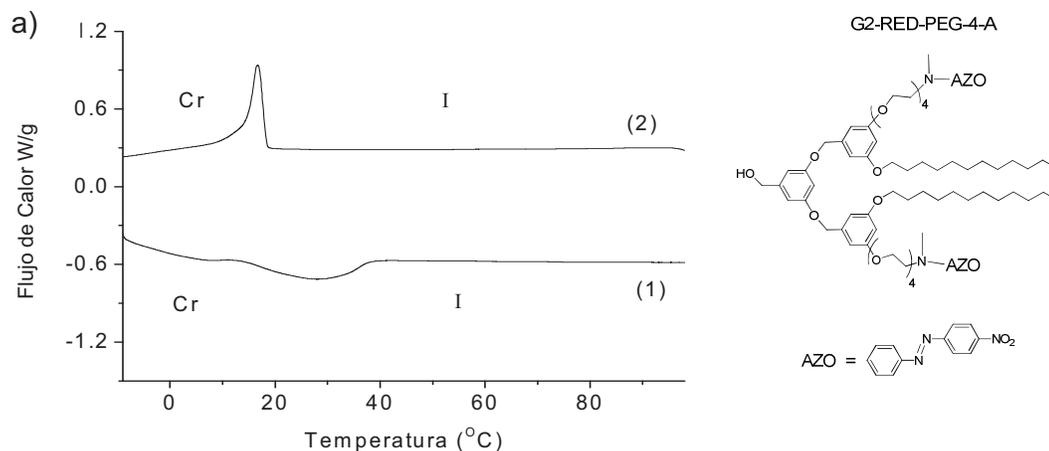
presentadas en el ciclo de calentamiento  $I \rightarrow Sm$  y  $Sm \rightarrow Cr$ , respectivamente. El resultado obtenido por DSC muestra que la propiedad termotrópica del dendrón es estable y no se ha inhibido la formación de la mesofase líquido-cristalino. En ambos ciclos se observa el mismo número de transiciones de fases. De la misma forma, que el azodendrón **RED-PEG-4** sigue exhibiendo comportamiento líquido-cristalino esméctico enantiotrópico.

Por otra parte, en la curva DSC de calentamiento del azodendrón **G1-RED-PEG-4-A**, el azodendrón que contiene la cadena alifática en una de las posiciones meta al grupo  $CH_2OH$  del fenilo y en la otra posición meta la cadena de tetra-etilenglicol, se observan dos picos endotérmicos de fusión ( $T_m$ ) en  $24.3^\circ C$  (3.68 kJ/mol) y  $39.8^\circ C$  (9.81 kJ/mol) (Figura 4.20c). Es claro que las temperaturas de las transiciones de fase han decrecido al incorporar la cadena alifática al dendrón de primera generación, con respecto a las temperaturas mostradas por el dendrón **G1-RED-PEG-4-S**. Sin embargo, se observan el mismo número de transiciones, las cuales son indicadas por las siguientes transiciones:  $Cr \rightarrow Sm$  y  $Sm \rightarrow I$ . Por otra parte, en el proceso reversible se observan dos picos exotérmicos de solidificación ( $T_s$ ) en  $23.3^\circ C$  (0.64 kJ/mol) y  $19^\circ C$  (2.7 kJ/mol). Las transiciones fueron indicadas por  $I \rightarrow Sm$  y  $Sm \rightarrow Cr$ . Igualmente que el azodendrón **G1-RED-PEG-4-S** exhibe comportamiento líquido-cristalino esméctico. Aunque, en ambos ciclos los valores de las entalpias son diferentes con las reportadas en la literatura. Se asume que este azodendrón presenta la misma mesofase esméctica, debido a la longitud del espaciador y con el antecedente del azobenceno **RED-PEG-4**.

La incorporación de la cadena alifática en el dendrón tipo Fréchet fue para garantizar la solubilidad de los compuestos, debido a que en cada generación del dendrón el número de anillos aromáticos presentes se incrementarían. Sin embargo, la longitud de la cadena alifática interfiere en las propiedades termotrópicas, debido a que actúan como un plastificante interno disminuyendo la temperatura de transición. Dicho comportamiento ha sido observado en varios polímeros líquido-cristalinos a base de metacrilatos.<sup>89, 114, 115</sup>

Por otro lado, en las curvas DSC de calentamiento, los azodendrones **G2-RED-PEG-4-A** y **G2-RED-PEG-4-P** se observa solo un pico endotérmico de fusión ( $T_m$ ) en 48.6 °C (16.71kJ/mol) y 68.1 °C (30.6 kJ/mol), respectivamente. Mientras, en el ciclo reversible en ambos azodendrones se observa un pico de solidificación exotérmico ( $T_s$ ) (Figuras 4.21a y 4.21b). Es claro que en ambos ciclos no se observa ningún pico adicional que indique algún indicio de la formación de la mesofase líquido-cristalino.

El azodendrón **G1-RED-PEG-4-S** con los dos azobencenos unidos en las posiciones meta al  $\text{CH}_2\text{OH}$  del fenilo, presentó comportamiento líquido-cristalino. Al ser incorporada la cadena alifática, en el azodendrón **G1-RED-PEG-4-A** se siguió presentando la formación de la mesofase, la cual fue desplazada a temperaturas mas bajas. Los azodendrones de segunda generación contienen cadenas alifáticas en su estructura (Ver esquemas 4.2 y 4.3). Se supone que al tener más cadenas alifáticas, éstas siguen actuando como plastificante. De tal modo que pueden estar inhibiendo la formación de la mesofase. Para confirmar este hecho se realizó el estudio termotrópico del azodendrón de segunda generación con los cuatro azobencenos en la periferia, la cual se identificó por **G2-RED-PEG-4-S**. Tal compuesto no fue propuesto en este proyecto, debido a que la síntesis ya fue reportada por nuestro grupo de investigación en un trabajo anterior.<sup>116</sup>



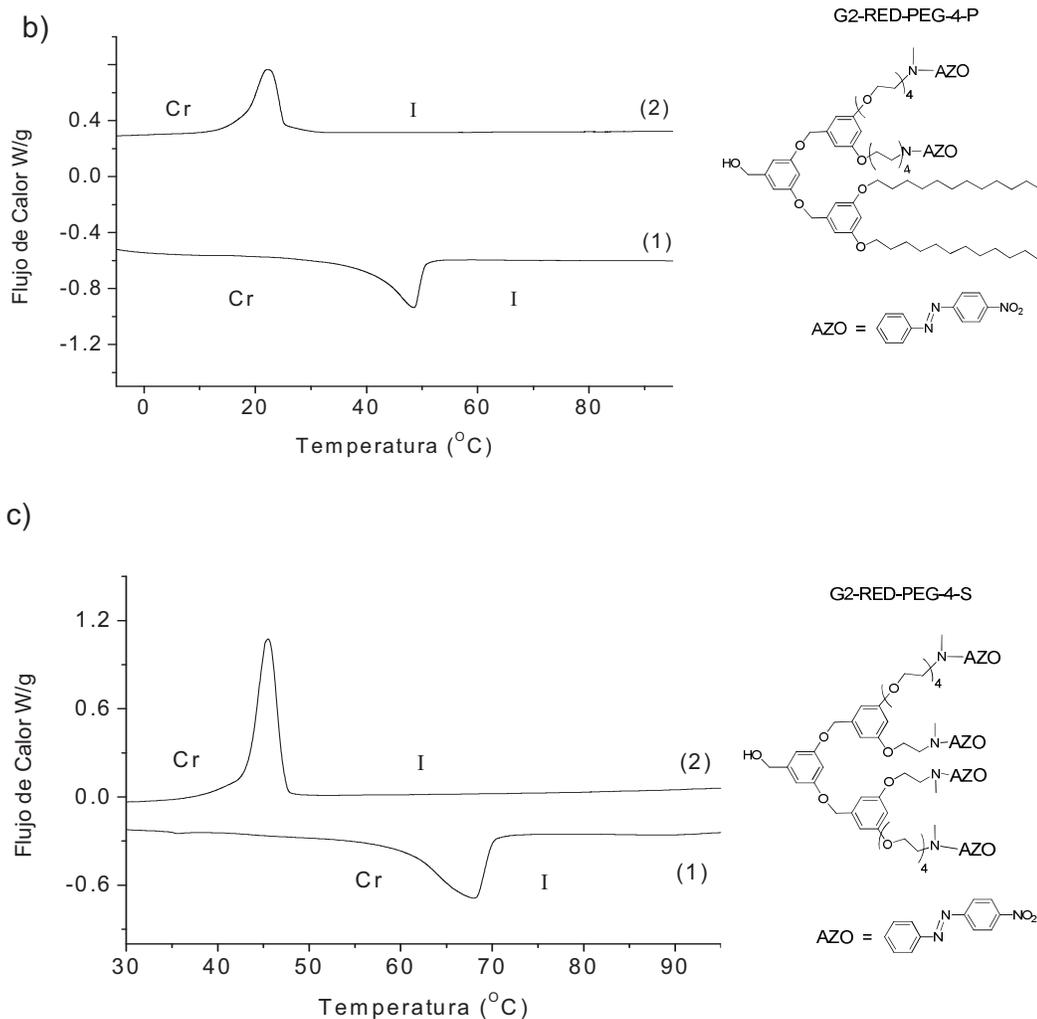


Fig. 4.21 Curvas DSC de los dendrones con amino-nitro sustituidos a) G2-RED-PEG-4-A, b) G2-RED-PEG-4-P y c) G2-RED-PEG-4-S.

En la curva DSC se observa un pico endotérmico de fusión ( $T_m$ ) en 68.1 °C (30.6 kJ/mol) y un pico exotérmico de solidificación ( $T_s$ ) en 45.5 °C (38.96 kJ/mol), que corresponden a los ciclos de calentamiento y de enfriamiento, respectivamente. Este compuesto al igual que los anteriores no presenta comportamiento líquido-cristalino (Figura 4.21c). Esto puede asociarse a la arquitectura provista por el dendrón de segunda generación. Entonces, la formación de la mesofase no se inhibe por la incorporación de las cadenas alifáticas o por el aumento en el número de éstas conforme crece el azodendrón. Sin embargo, el comportamiento de los dendrones de segunda generación es contrario por lo mostrado por los polímeros líquido-cristalinos (PCL), ya que conforme

aumenta el peso molecular del polímero la formación de las mesofases se van haciendo presentes. Percev y colaboradores<sup>117, 118</sup> reportaron dendrímeros y dendrones líquido-cristalinos con comportamiento similares a los polímeros líquido-cristalinos. No obstante, el tipo de mesógenos utilizados son diferentes a los mesogenos de azobencenos por lo que no es una tendencia general para este tipo de compuestos. Por su parte, Jayaraman y colaboradores<sup>103</sup> publicaron dendrímeros con azobencenos de bajo momento dipolar en la periferia, los cuales observaron un comportamiento similar a nuestros dendrones.

#### 4.3.2. Microscopía de luz polarizada

El análisis mediante esta técnica permitió observar el comportamiento termotrópico y confirmar la textura de la mesofase líquido-cristalino; previamente se identificó con los resultados por DSC. Además, las temperaturas de las transiciones mostradas por DSC se compararon con las temperaturas obtenidas por microscopía de luz polarizada. La confirmación de la estructura líquido-cristalino observada se comparó con la descrita en la literatura.<sup>119</sup>

Las microfotografías obtenidas fueron tomadas por una amplificación x100. Sólo se presentan las más significativas donde se observó un cambio importante en la textura de las muestras. En algunos casos el cambio de la mesofase se observó mejor en el ciclo de enfriamiento y otros en el ciclo de calentamiento.

El experimento se llevó a cabo de la siguiente manera: la muestra se depositó sobre un cubreobjeto, después el cubreobjeto se depositó en una placa de aluminio, la muestra se calentó gradualmente hasta alcanzar la temperatura de 90 °C. Finalmente, se dejó enfriar gradualmente hasta alcanzar la temperatura ambiente; es importante mencionar que no se tuvo control en la velocidad de enfriamiento.

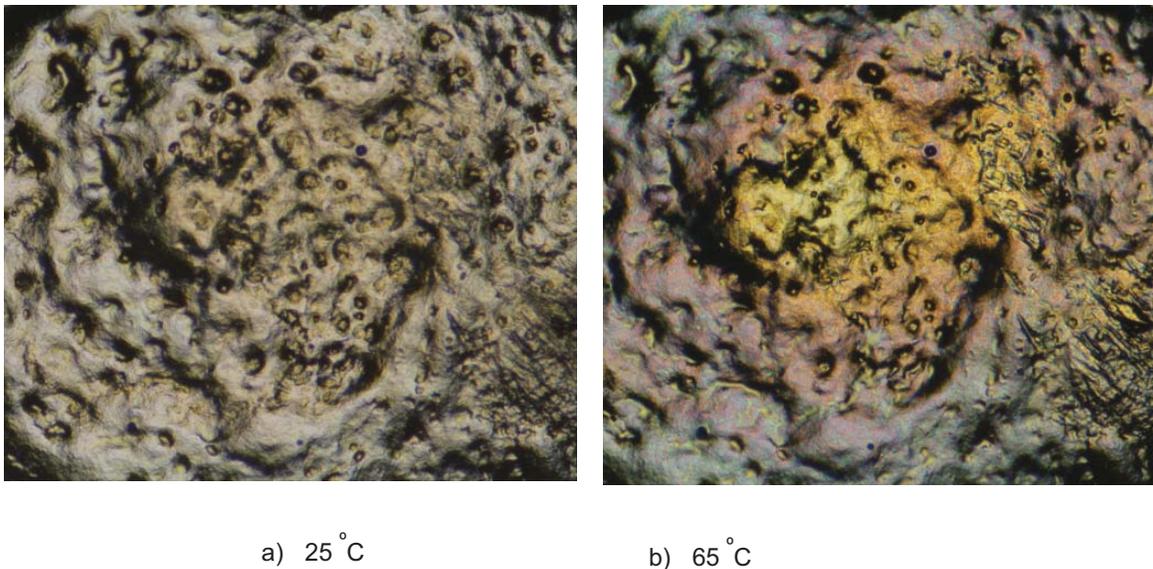


Fig. 4.22 Microfotografías del dendrón con amino-nitro sustituido G1-RED-PEG-4-S.

La primera microfotografía se tomó a temperatura ambiente, la cual muestra la textura inicial del azodendrón **G1-RED-PEG-4-S** (Figura 4.22a). A 65 °C, en la zona central, la muestra empieza a mostrar un cambio de color, tono amarillo (Figura 4.22b). A 75 °C la zona central continua cambiando de color, la cual se observan contornos verdes y amarillos, que es indicio de que las capas láminares empiezan a deslizarse entre ellas, sin perder el orden posicional los mesógenos (Figura 4.23a). Este cambio de textura se debe a la transición de la fase Cr→Sm. De acuerdo con el análisis por DSC corresponde a dicha transición. A 82 °C la muestra empieza a ser completamente uniforme, es decir, la rugosidad presentada al inicio ya no se observa en su totalidad (Figura 4.23b). Sin embargo, la textura de la fase no es muy clara para ser confirmada con lo reportado en la literatura. A 85 °C en la zona central de la muestra comienza a apreciarse una pequeña transición, que es indicio de la transición Sm→I, de acuerdo con la curva DSC corresponde a dicha transición (Figura 4.23c). A 90 °C la muestra está completamente en la fase isotrópica, es decir, los mesógenos no presentan orden direccional ni posicional (Figura 4.23d).

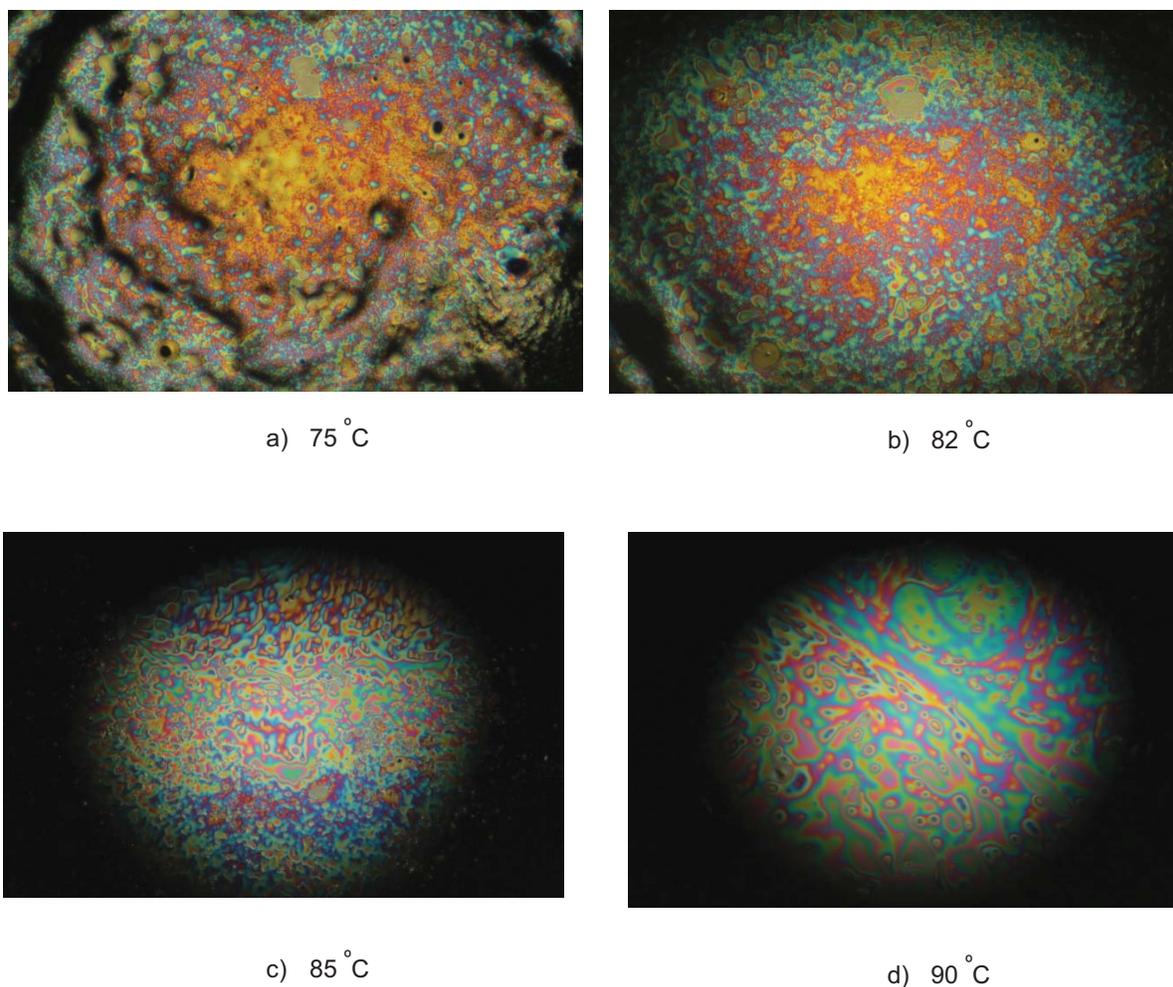


Fig. 4.23 Microfotografías de la fase líquido-cristalina del dendrón con amino-nitro sustituido G1-RED-PEG-4-S.

La textura de la mesofase esméctica del azodendrón **G1-RED-PEG-4-S** se identificó mejor en el proceso reversible. Una vez que se alcanzó la temperatura de isotropización, la muestra se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente. Entoces, a 65 °C se observa como empieza la transición de la mesofase I→Sm. Esta temperatura concuerda con la transición mostrada por la curva DSC (Figura 4.24a). A 62 °C se empieza a formar la fase esméctica. Es claro que en los alrededores de la muestra se empiezan a formar estructuras geométricas más definidas (Figura 4.24b). Finalmente, a 58 °C la formación de la fase esméctica es casi total. Los relieves observados tienen

forma de abanicos (Figuras 4.24c y 4.24d), que es característico de esta fase.<sup>1,3</sup> Por lo que se confirma que el azodendrón **G1-RED-PEG-4-S** presenta una fase esméctica A enantiotrópica.

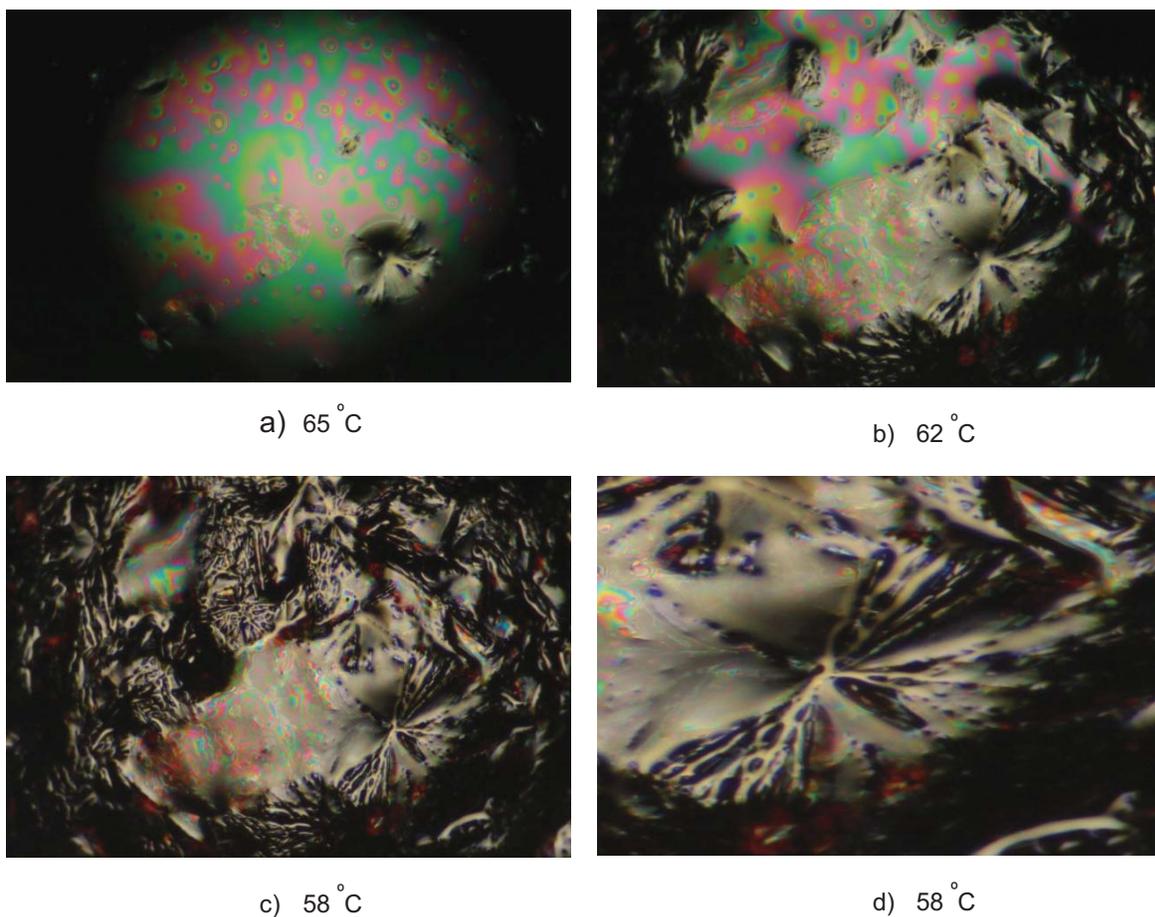


Fig. 4.24 Microfotografías de la formación de la textura esméctica.

Por otro lado, el análisis termotrópico del azodendrón **G1-RED-PEG-4-A** se llevó a cabo de la misma forma que el azodendrón **G1-RED-PEG-4-S**, la cual ya fue descrita anteriormente. La muestra se calentó gradualmente hasta alcanzar la temperatura de isotropización a 60 °C, de acuerdo con el resultado por DSC. Después se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente, no se tuvo control en la velocidad de enfriamiento. La primera microfotografía se tomó a temperatura ambiente (Figura 4.25a). De acuerdo con el resultado por DSC, a esta temperatura corresponde a la formación de la mesofase

esmética. La forma de los relieves no se definen en una forma geométrica como se pudo observar con los relieves mostrados por el dendrón **G1-RED-PEG-S** (Ver Figura 4.22a).

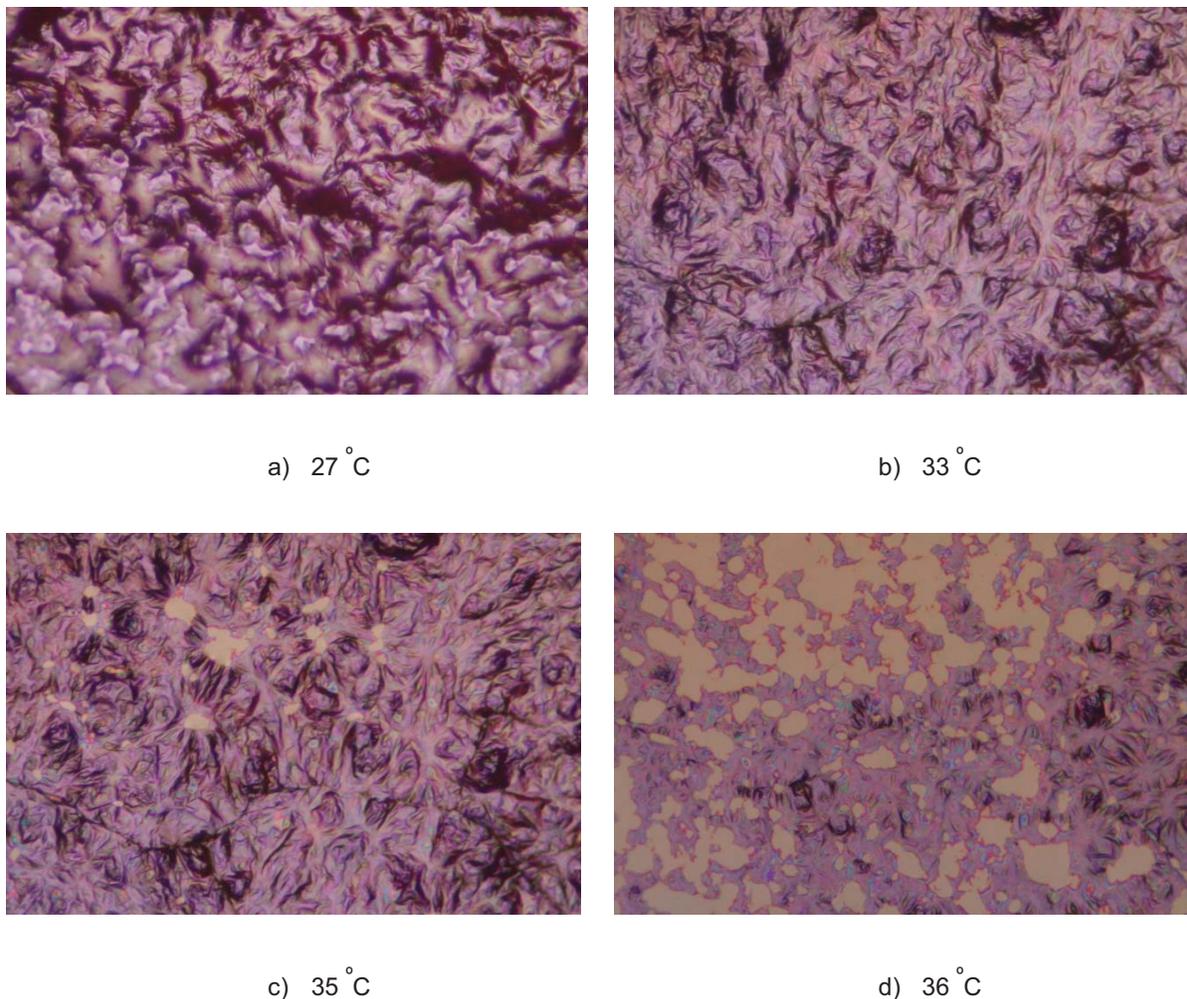


Fig. 4.25 Microfotografías del dendrón con amino-nitro sustituido G1-RED-PEG-4-A durante el ciclo de calentamiento.

Sin embargo, al ser comparado con lo reportado en la literatura, se confirma la formación de esta mesofase. Es claro que al incorporar la cadena alifática al dendrón tipo Fréchet la textura de la fase esmética es modificada. A 33 °C la textura rugosa empieza a presentar cambios en los relieves, es decir, los canales de color negro observados en la primera microfotografía ya no se muestran con la misma intensidad, aquí se empieza a observar la transición  $Sm \rightarrow I$ . Entonces, las capas láminares comienzan a deslizarse

(Figura 4.25b). A 35 °C se empiezan a formar algunos puntos claros sobre la muestra. A esta temperatura se observa con más claridad la transición Sm→I (Figura 4.25c). A 36 °C se sigue observando la transición Sm→I (Figura 4.25c). Finalmente, a 60 °C la muestra está completamente en la fase isotrópica (Figura 4.26a).

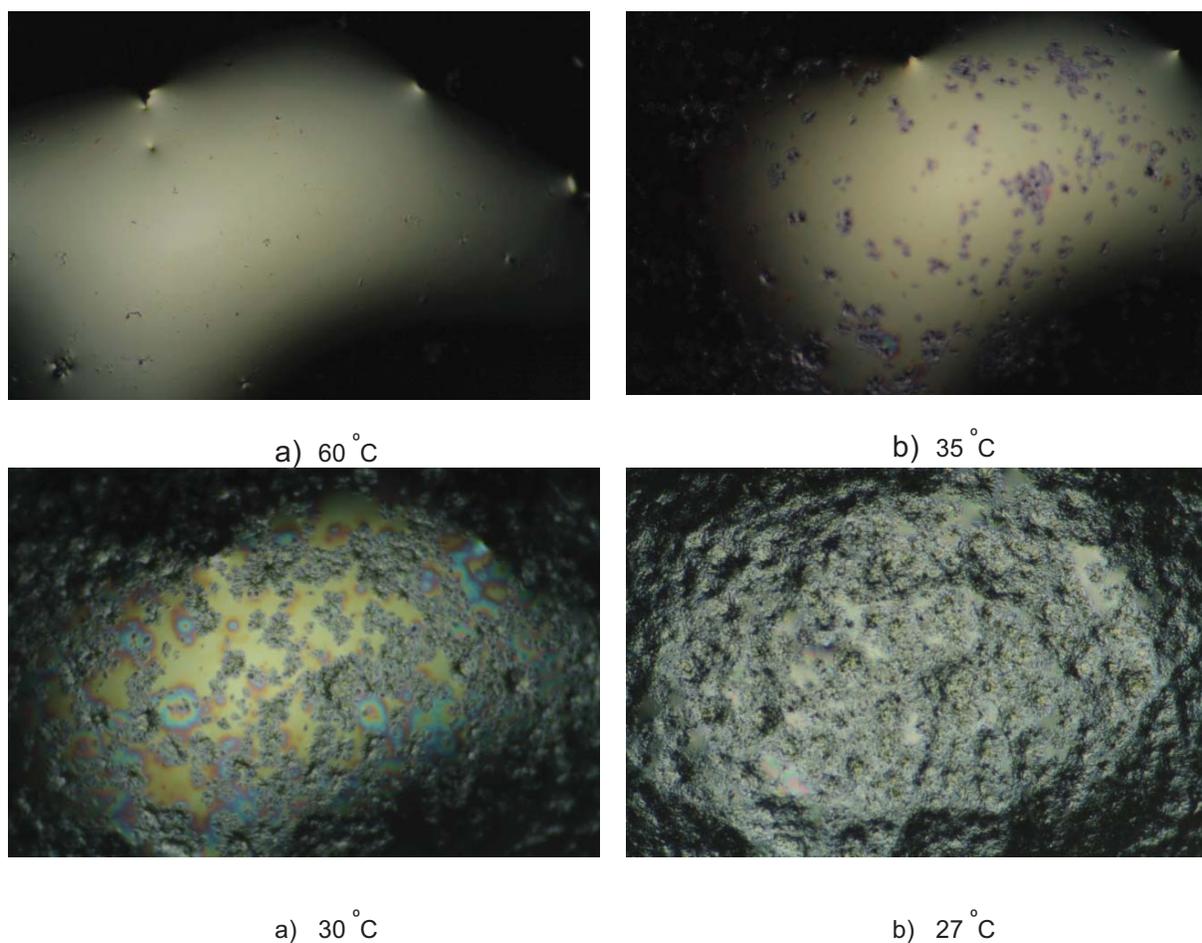


Fig. 4.26 Microfotografías del dendrón con amino-nitro sustituido G1-RED-PEG-4-A en el proceso reversible.

Una vez alcanzada la temperatura de isotropización en 60 °C, se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente. La primera microfotografía se observa la fase isotrópica (Figura 4.26a), la cual no se observa la misma textura que mostró el azodendrón **G1-RED-PEG-4-S**. A 35 °C se empieza la transición I→Sm, aquí no se pudo definir con claridad la textura de la fase (Figura 4.26b). A 30 °C se sigue formando la fase sin relieves

que permitan definir la fase (Figura 4.26c). Finalmente, a 27 °C se observa la textura final del azodendrón **G1-RED-PEG-4-A**, que corresponde a la transición indicada por Sm→Cr (Figura 4.26d). En este caso, la formación de la mesofase no pudo ser observada en el ciclo de enfriamiento como ocurrió con el **G1-RED-PEG-4**. Sin embargo, las características del espaciador y del indicio del azobenceno **RED-PEG-4**. El azodendrón **G1-RED-PEG-4-A** exhibe comportamiento líquido-cristalino esméctico.

#### 4.4. Carácter líquido-cristalino de los dendrones con azobencenos amino-butílo y amino-metóxi sustituidos

##### 4.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

De la misma forma, que el colorante **RED-PEG-4** se procedió a realizar primero el análisis por DSC de los azobencenos **PEG-4-O** y **PEG-4-C** con la finalidad de conocer si exhiben comportamiento líquido-cristalino. En la tabla 4.3 se presentan las temperaturas de las transiciones de fase, cambios de entalpías ( $\Delta H$ ) y las temperaturas de transición vítrea .

En la curva de DSC de calentamiento (Figura 4.27) se observa que ambos azodendrones sólo presentan un pico exotérmico de fusión  $T_m$  alrededor de 60 °C, la cual no se observa ningún pico adicional después de éste. Por lo tanto, estos azodendrones no exhiben comportamiento líquido-cristalino. Además, se observa una pequeña pendiente sobre la curva DSC que corresponde a la temperatura de transición vítrea, así como también se aprecia que el intervalo de temperaturas de las transiciones es amplio, caso contrario al mostrado por el azobenceno **RED-PEG-4**.

En principio, los azobencenos tienen la misma longitud del espaciador (tetra etilenglicol) que el colorante **RED-PEG-4**. Sin embargo, el tipo de mesógeno es diferente, ya que estos azobencenos presentan diferente momento dipolar con respecto al azobenceno amino-nitro sustituido (Ver tabla 4.3).

Tabla 4.3 Propiedades Térmicas.

Azodendrones	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH (kJ/mol)	μ <sup>a</sup> (D)
PEG-4-C	-26.8	60.7	34.7	1.11
PEG-4-O	-26.2	60.6	54.4	1.39
G1-PEG-4-C	-33.3	-27.4	2.14	1.11
G1-PEG-4-O	-26.2	-15.9	4.0	1.39
G2-PEG-4-C	-31.1	--	--	1.55
G2-PEG-4-O	-14.6	--	--	2.78

T<sub>g</sub>= Temperatura de Transición Vítrea

T<sub>m</sub>= Temperatura de Fusión

μ (D)= Momento dipolar

a= Obtenido por cálculos semiempírico PM3

El azobenceno amino-nitro sustituido presenta un momento dipolar de 9.93 D, calculado por el método semiempírico PM3. A diferencia de los azobencenos **PEG-4-O** y **PEG-4-C** presentan momento dipolares de 1.3 D y 1.1 D, respectivamente. De tal modo que esta propiedad es importante en la aplicación para dispositivos líquido-cristalinos.

En la curva DSC de calentamiento del azodendrón **G1-PEG-4-C**, se observa una transición de segundo orden, que corresponde a la temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub>= -33.3 °C. Así mismo, un punto exotérmico de fusión (T<sub>m</sub>) en -27.4 °C. Por otra parte, en la curva de enfriamiento se observa un punto de solidificación endotérmico (T<sub>s</sub>) en -30.42 °C (Figura 4.28a). La temperatura de fusión mostrada por este compuesto disminuyó drásticamente con respecto a la temperatura mostrada por **PEG-4-C**. Dicho efecto se debe a la incorporación de la cadena alifática. Esto ha sido explicado anteriormente en el caso del azodendrón **G1-RED-PEG-4-A**. Por otra parte, en el azodendrón **G2-PEG-4-C** solo se observa una transición de segundo orden T<sub>g</sub> = -31.1 °C. El punto de fusión mostrado por el azodendrón **G1-PEG-4-C** ya no se observa en el azodendrón **G2-PEG-4-C**, haciendo que este material sea totalmente amorfo (Figura 4.28b).

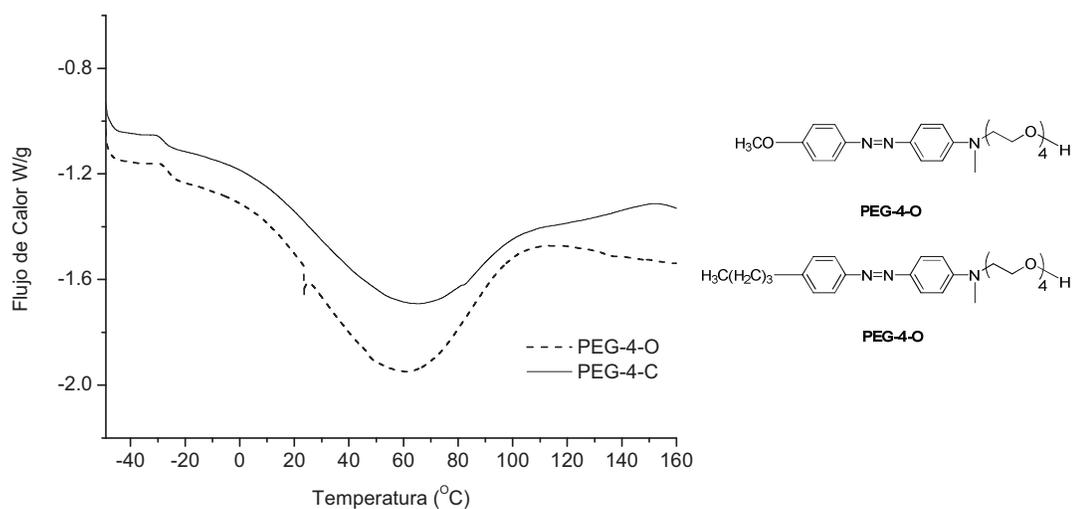
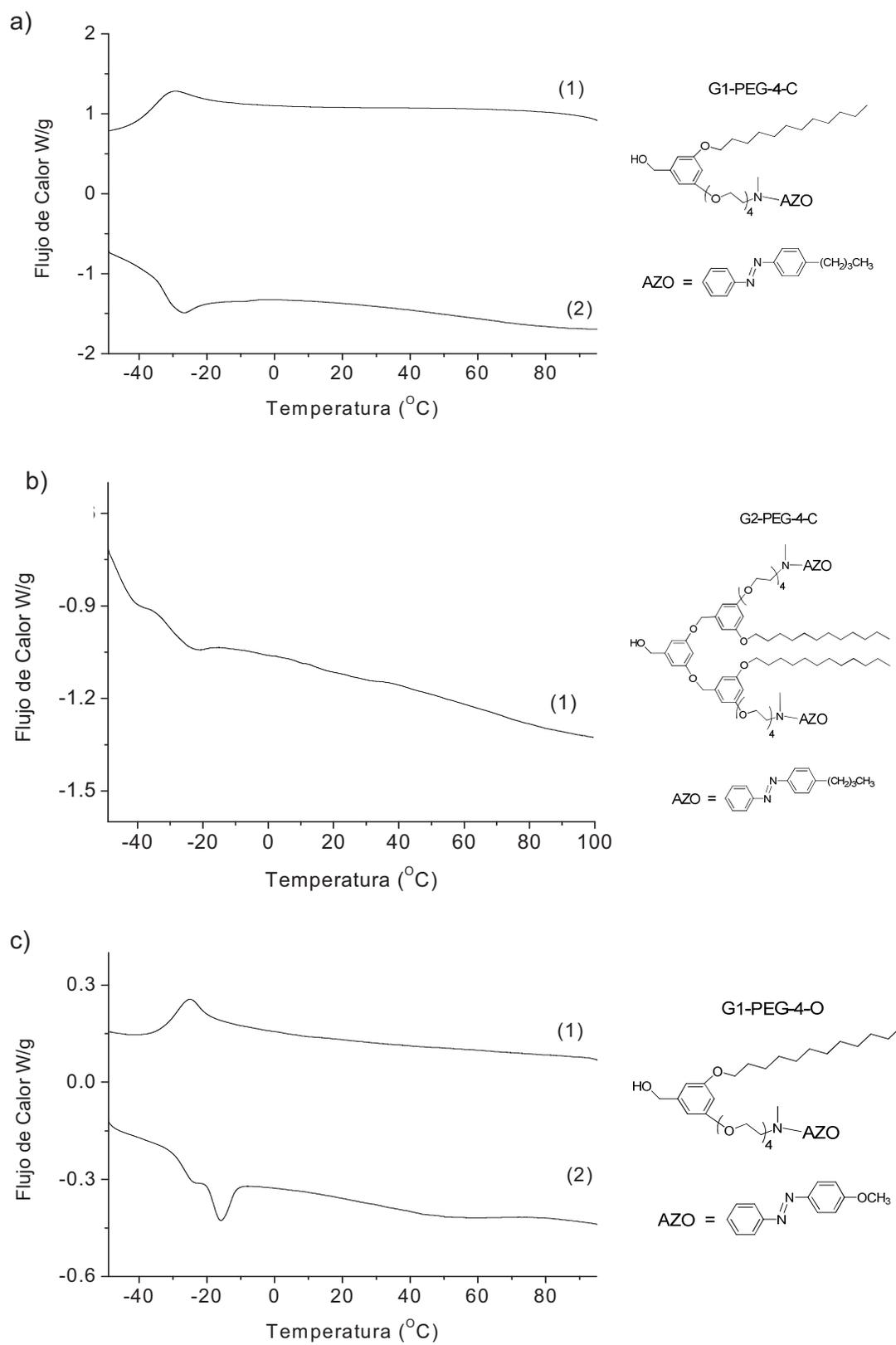


Fig. 4.27 Curvas DSC de los azobencenos PEG-4-C y PEG-4-O.

Por otra parte, en la curva DSC del azobenceno **G1-PEG-4-O** (Figura 2.28c) se observa una transición de segundo orden, la cual corresponde a una  $T_g = -26.2$  °C y un punto exotérmico de fusión ( $T_m$ ) en  $-15.9$  °C. La temperatura de fusión disminuyó con respecto a la temperatura mostrada por el azobenceno **G2-PEG-4-O**, dicho efecto ha sido explicado anteriormente por el azodendrón **G1-RED-PEG-4-A**. Por su parte, el azodendrón **G2-PEG-4-O** presenta un comportamiento similar mostrado por el compuesto **G2-PEG-4-C**, la cual es totalmente amorfo, ya que no se observa un punto de fusión. No obstante, la muestra tiene una  $T_g = -14.6$  °C (Figura 4.28d). El resultado mostrado por DSC, no se observa ningún comportamiento líquido-cristalino. Sin embargo, se realizó un análisis por microscopía de luz polarizada con la finalidad de observar alguna transición de fase presente.



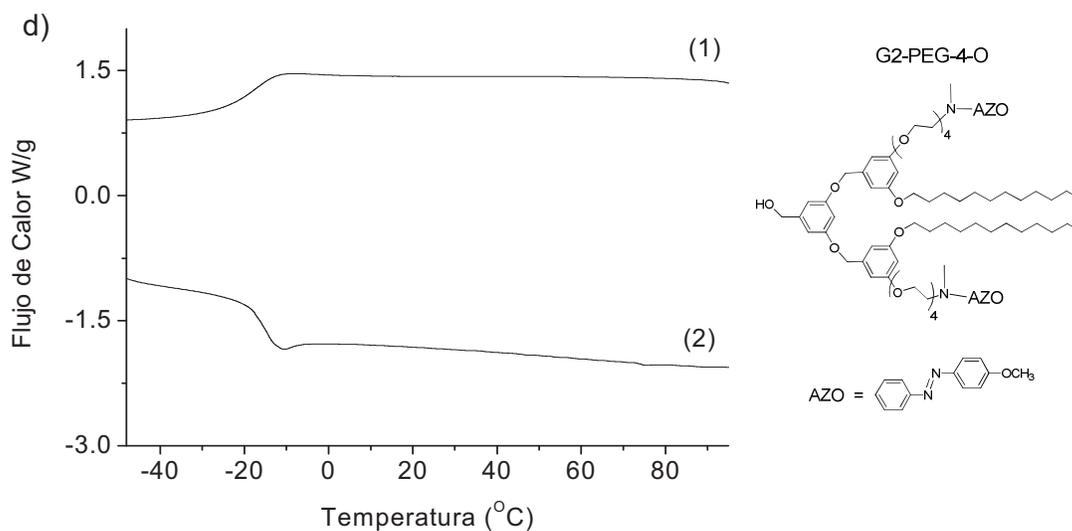


Fig. 4.28 Curvas DSC de los dendrones: a) G1-PEG-4-C. b) G2-PEG-4-C. c) G1-PEG-4-O. y d) G2-PEG-4-O.

#### 4.4.2. Microscopía de luz polarizada

El análisis termotrópico se llevó a cabo por microscopía de luz polarizada. El experimento se realizó sólo a los azodendrones de primera generación, ya que éstos son los que presentaron un punto de fusión, de acuerdo con la curva obtenida por DSC. De la misma manera que en el experimento del azodendrón **G1-RED-PEG-4-S**, la muestra se colocó sobre un cubre objeto. Sin embargo, en el experimento no se suministro calentamiento, debido a que estos materiales son viscosos a temperatura ambiente. Por lo que están en su fase isotrópica. Por lo tanto, se procedió hacer el ciclo de enfriamiento con nitrógeno líquido hasta alcanzar la temperatura de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , una vez alcanzada esta temperatura, se dejó regresar a la temperatura inicial. Las microfotografías de los azodendrones **G1-PEG-4-C** y **G1-PEG-4-O** presentan características similares y no presentan alguna diferencia significativa. Así que solo se presentan las microfotografías del azodendron **G1-PEG-4-O**. En la primera microfotografía se observa la fase isotrópica a temperatura ambiente (Figura 4.29a). A  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observa un cambio de color, no se

observan relieves o rugosidad en la muestra (Figura 4.29b). A  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observa un cambio de color más intenso, sin observar una transición de fase (Figura 4.29c).

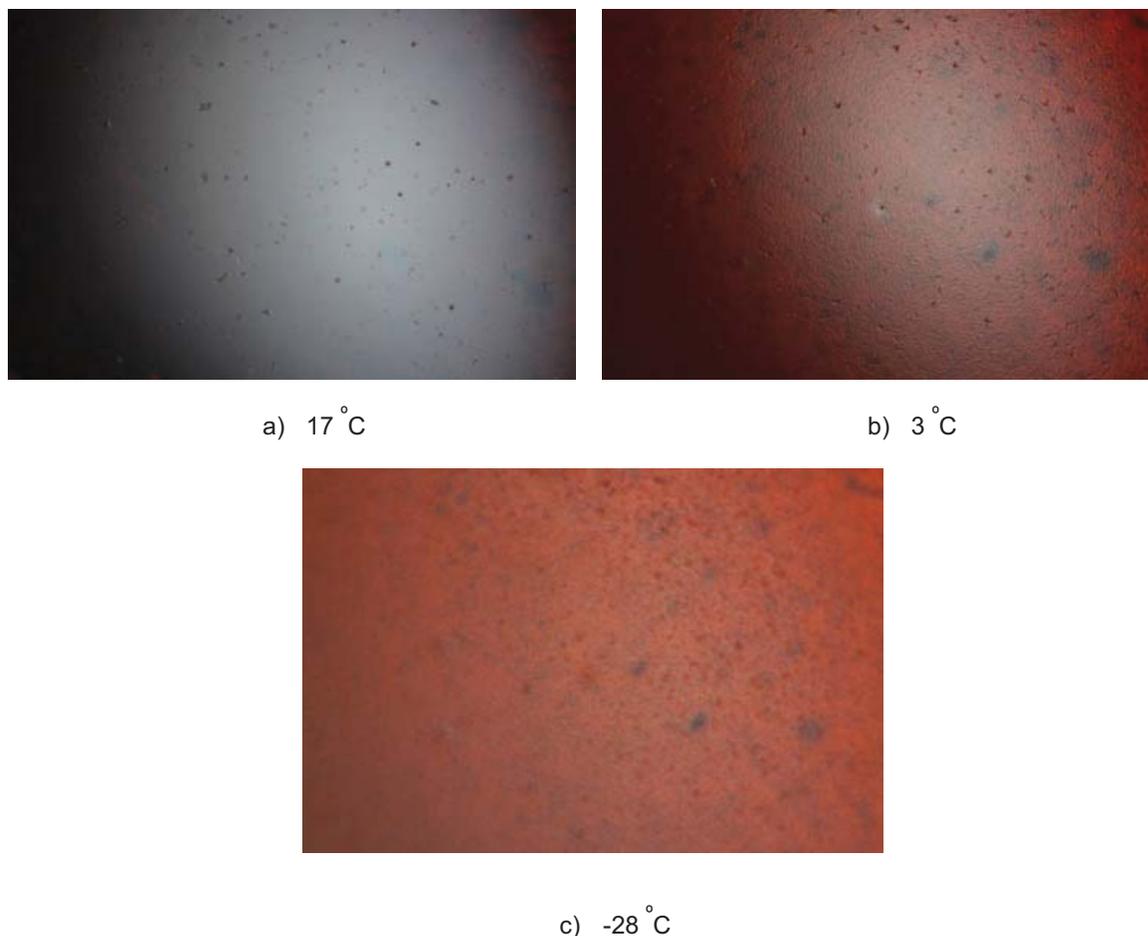


Fig. 4.29 Microfotografías del dendrón con azobenceno amino-metóxi sustituido G1-PEG-4-O.

Una vez alcanzada la temperatura de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se dejó regresar a la temperatura inicial. Entonces, a  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observa una textura rugosa, que corresponde a la fase cristalina (Figura 4.30a). A  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  se sigue observando la misma fase. Sólo se observa un cambio de color (Figura 4.30b). Finalmente, a  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observa el cambio de la transición de fase, que es instantáneo. Este cambio de fase corresponde a la transición Cr→I (Figura 4.30c). Por lo tanto, el análisis de microscopía de luz polarizada se confirmó que no hay formación de alguna mesofase líquido cristalino.

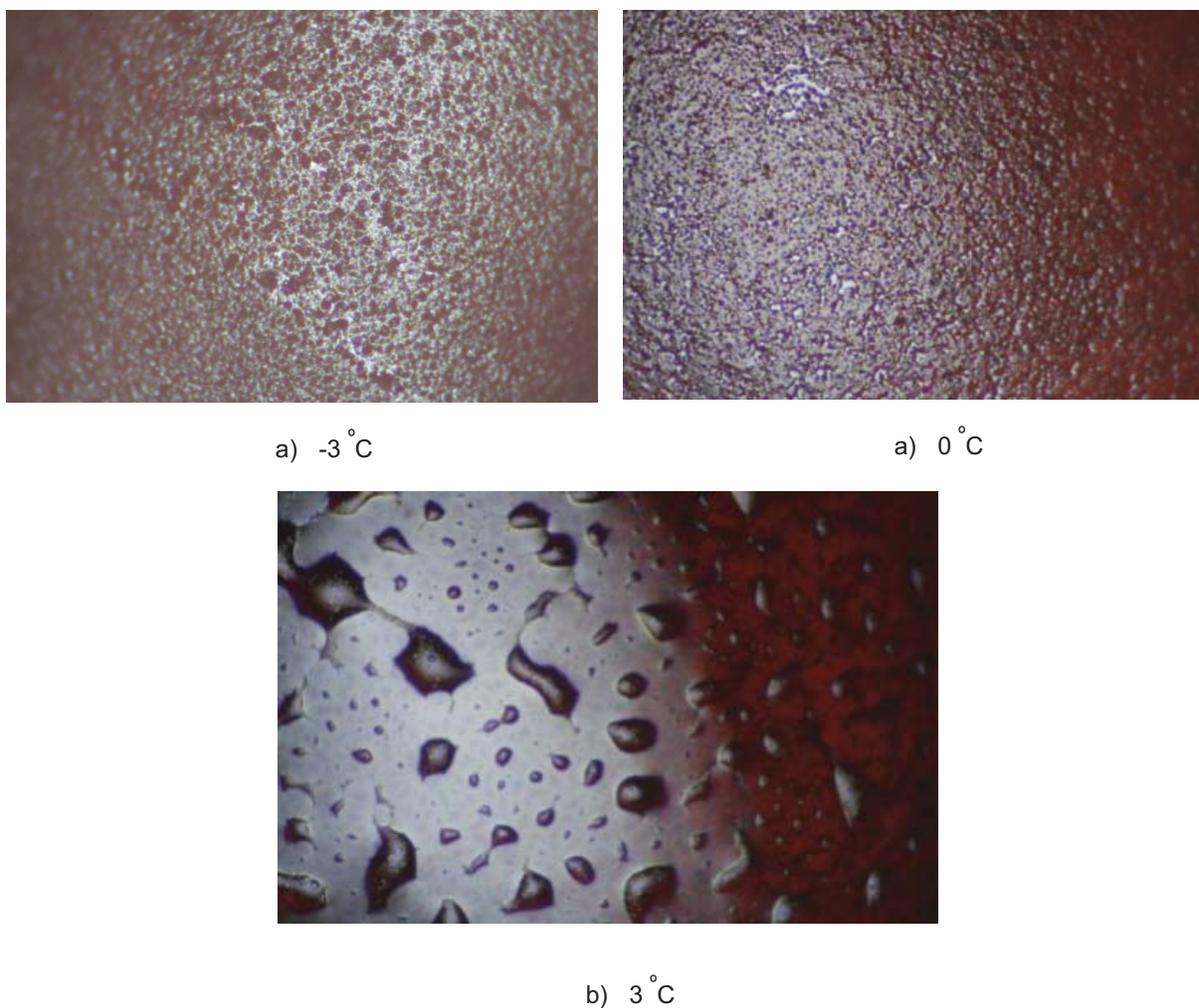


Fig. 4.30 Microfotografías del dendrón con amino-butílo sustituido G1-PEG-4-C durante el ciclo reversible.

## 4.5. Propiedades ópticas de los azodendrones

### 4.5.1. Propiedades ópticas de los dendrones con azobencenos amino-nitro sustituidos

Las propiedades ópticas de todos los colorantes azóicos y azodendrones de primera y segunda generación se estudiaron por espectroscopía de absorción en el intervalo del UV-vis, en solución de cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) y en solución de tetrahidrofurano (THF), a temperatura ambiente. En la tabla 4.4 se presentan los valores de  $\lambda_{\text{max}}$  y la extensión total de los espectros.

Tabla 4.4. Propiedades Ópticas.

Azodendrones	Disolvente CHCl <sub>3</sub>		Disolvente THF	
	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Extensión total	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Extensión total
PEG-4-C	408	545	---	---
G1-PEG-4-C	409	531	410	532
G2-PEG-4-C	409	531	411	533
PEG-4-O	409	539	---	---
G1-PEG-4-O	409	527	410-	523
G2-PEG-4-O	409	529	410	523
RED-PEG-4	490	630	---	---
G1-RED-PEG-4-S	476	610	474	607
G2-RED-PEG-4-S	479	602	480	607
G1-RED-PEG-4-A	480	628	481	617
G2-RED-PEG-4-A	478	615	481	612
G2-RED-PEG-4-P	478	624	478	613

En el espectro de absorción del colorante **RED-PEG-4** (no mostrado) exhibe una banda de absorción en la región visible en  $\lambda_{\text{max}}=490$  nm, debido a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ . Mientras que los espectros UV-vis de los azodendrones **G1-RED-PEG-4-S**, **G1-RED-PEG-4-A**, **G2-RED-PEG-4-A** y **G2-RED-PEG-4-P** muestran una absorción fuerte en la región visible en  $\lambda_{\text{max}}=480$  nm (Figura 4.31), que corresponde a las transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ . La segunda transición electrónica no se observa, debido a que esta banda tiene una sobreposición total con la banda de transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que está invertida en la escala de energía. Esta característica en la banda de absorción es propia de los pseudoestilbenos, de acuerdo con la clasificación de Rau.<sup>86</sup> Esta categoría es conocida también como sistemas pull-push que son compuestos de alto momento dipolar, debido a que en su estructura química contienen grupos donadores y aceptores de electrones, es decir, el grupo amino actúa como donador de electrones y el grupo nitro

como aceptor de electrones. Además, también presentan una banda de absorción de mediana intensidad en la región ultravioleta en  $\lambda_{\max} = 266$  nm, debida a la transición electrónica  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  de los anillos bencénicos. Los resultados muestran que las propiedades ópticas de los dendrones de primera y segunda generación prácticamente no cambian. Las propiedades ópticas están regidas por las unidades de azobenceno presentes en la estructura.

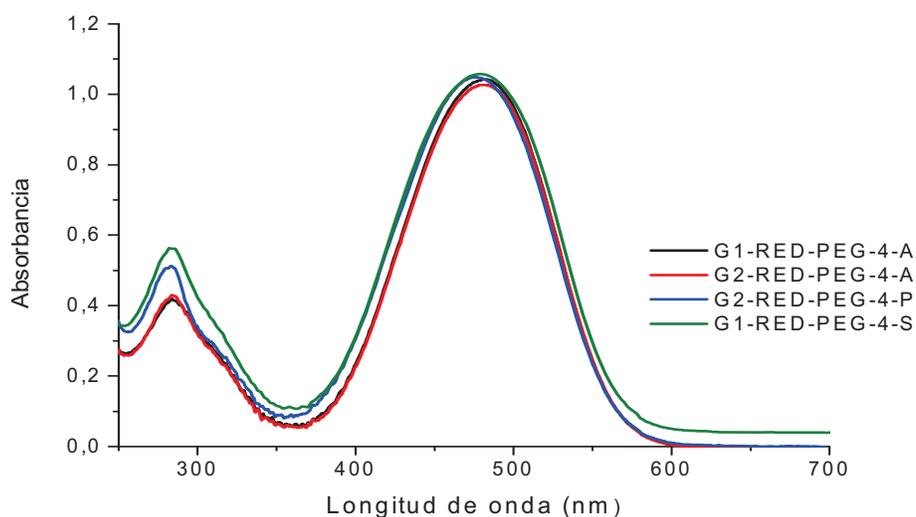


Fig. 4.31 Espectros UV-vis de los dendrones con azobenceno amino-nitro sustituidos en solución de  $\text{CHCl}_3$ .

Las propiedades ópticas de los azodendrones también se estudiaron en solución de THF. No se muestran los espectros, debido a que absorben a la misma longitud y no muestran ningún desplazamiento hipsocrómico o batocrómico, los valores de  $\lambda_{\max}$  se muestran en la tabla 4.4.

#### 4.5.2. Propiedades ópticas de los dendrones con azobencenos amino-metóxi y amino-butílo sustituidos

Los espectros de absorción de los azobencenos **PEG-4-O** y **PEG-4-C** (no mostrados) presentan bandas de absorción similares. Se observa una banda fuerte de absorción en la región visible en  $\lambda_{\text{max}} = 408$  nm y un hombro alrededor en  $\lambda = 430$  nm. Mientras que al incorporar el colorante **PEG-4-O** a los dendrones tipo Fréchet de primera y segunda generación, se aprecia que la banda de absorción máxima no se desplaza en  $\lambda_{\text{max}} = 409$  nm y un hombro alrededor en  $\lambda = 431$  nm (Figura 4.32), que corresponde a las transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ , respectivamente. La segunda transición electrónica está parcialmente sobrepuesta, que es característico de la categoría de los amino-azobencenos, de acuerdo a la clasificación de Rau.<sup>86</sup>

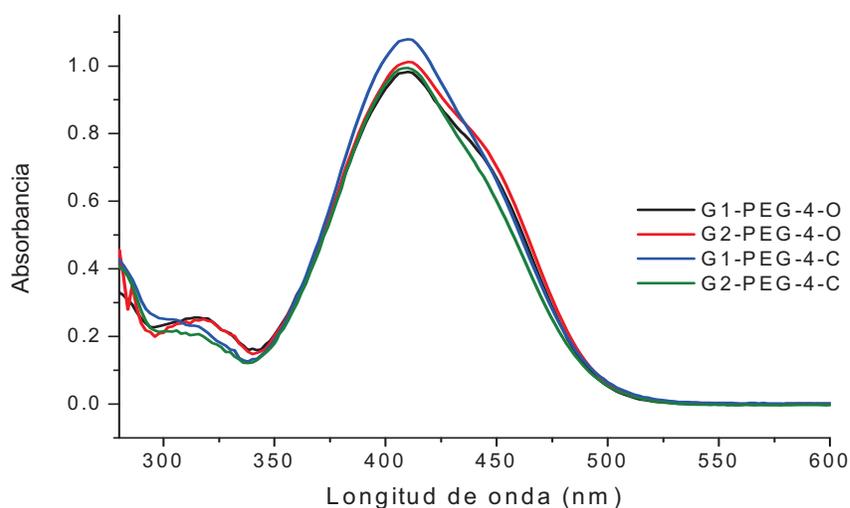


Fig. 4.32 Espectros UV-vis de los dendrones con azobencenos amino-metóxi y amino-butílo sustituidos en solución de  $\text{CHCl}_3$ .

Por otra parte, los azodendrones **G1-PEG-4-C** y **G2-PEG-4-C** presentaron características similares a la de los azodendrones anteriores. De igual forma presentan la misma banda de absorción visible máxima alrededor de  $\lambda_{\text{max}} = 409$  nm y un hombro alrededor de  $\lambda = 433$  nm (Figura 4.32), que corresponden a las mismas transiciones

electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ . De acuerdo con Rau, estos pertenecen a la misma categoría de los amino-azobencenos. Es claro, que las propiedades ópticas de todos los azodendrones no cambian, ya que las propiedades ópticas están regidas por las unidades de azobenceno presentes en la estructura.

De la misma forma, que los azodendrones con azobencenos amino-nitro sustituidos, las propiedades ópticas de los azodendrones con azobencenos amino-butílo y amino-metóxi sustituidos se analizaron en solución de THF. No se muestran los espectros, debido a que no se observan desplazamientos en las bandas de absorción. Los valores de absorción máxima se presentan en tabla 4.4.

Las unidades de azobencenos han sido estudiadas por más de cinco décadas se conoce que son extremadamente sensibles a formar agregados y al apilamiento, que causa desplazamientos en el espectro de absorción y cambios en las propiedades fotofísicas.<sup>120, 121</sup> Para conocer la formación de los agregados en nuestro compuesto se realizó el estudio en sólido. Las películas coating se prepararon a partir de una solución saturada del azodendrón en  $\text{CHCl}_3$ , la cual se depositó en un sustrato de vidrio. Los estudios solo se realizaron con los dendrones con azobenceno amino-nitro sustituidos. Es importante indicar que la calidad de las películas en la mayoría no fué buena. Mientras, los otros azodendrones amino-butílo y amino-metóxi sustituidos no se logró formar la película debido a que estos a temperatura ambiente son viscosos.

A continuación, solo se presenta el espectro de UV-vis del azodendrón **G1-RED-PEG-4-S**, ya que solo se seleccionó este azodendrón como muestra significativa, debido a que los demás azodendrones presentan la misma tendencia y no hay cambios en el espectro de absorción, ambos espectros fueron normalizados.

De modo que el espectro de adsorción de **G1- RED-PEG-4-S** en película y en solución muestra la misma banda de adsorción máxima en  $\lambda_{\text{max}} = 478 \text{ nm}$  (Figura 4.33). Sin embargo, en el espectro de absorción en película muestra trazos de agregados H que

existen en estado sólido, por lo consiguiente, los cromóforos de azobenceno están alineados anti-paralelamente cara a cara. Además, también se observan trazos de agregados J, los cromóforos de azobenceno interaccionan de forma cabeza-cola.<sup>119-120</sup>

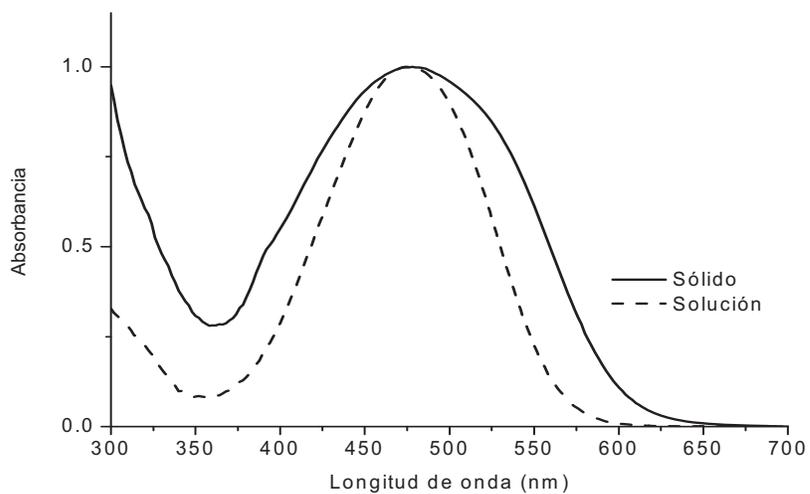


Fig. 4.33 Espectros UV-vis normalizados del azodendrón G1-RED-PEG-4-S en solución y en sólido.

## Desarrollo experimental

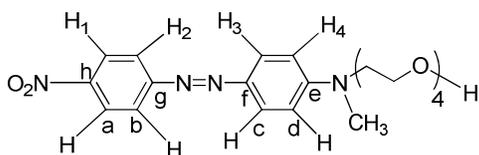
### 5.1. Condiciones generales

Los reactivos: tetraetilenglicol, NaI, tetrafluoroborato de 4-nitrobencendiazonio, 3,5-dihidroxibencilalcohol, *p*-anisidina, 4-butilanilina, 1-bromododecano ( $C_{12}H_{25}Br$ ), trifenilfosfina ( $PPh_3$ ), imidazol, yodo ( $I_2$ ), éter corona (18-C-6), piridina, tetrabromuro de carbono ( $CBr_4$ ), ácido clorhídrico, ácido acético, nitrito de sodio ( $NaNO_2$ ), 4-butilanilina, anisidina y carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) empleados en la síntesis fueron comprados a la compañía Sigma Aldrich y empleados sin tratamiento previo. Además, el cloruro de tosilo (TsCl) y *N*-metilanilina se adquirieron a la compañía Fluka. Por otra parte, los disolventes DMF,  $CH_2Cl_2$  fueron secados con  $CaH_2$  y destilados, previos a su uso. El disolvente THF fue secado con benzofenona, sodio metálico y destilado antes de su uso.

Los espectros de FTIR fueron registrados en un espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100 con base de diamante. Los espectros de RMN  $^1H$  y  $^{13}C$  de todos los compuestos fueron obtenidos en solución de  $CDCl_3$  en un espectrofotómetro Bruker Avance 400. Los estudios de espectroscopía UV-vis fueron registrados en un equipo espectrofotómetro CARY 100 Scan, las pruebas se hicieron en disolventes  $CHCl_3$  y THF grado espectroscópico a temperatura ambiente usando celdas de cuarzo de 1 cm de espesor. Los estudios de análisis termogravimétrico (TGA) fueron registrados en un equipo Hi-Res TGA 2950. Los estudios se realizaron desde  $25\text{ }^\circ C$  a  $800\text{ }^\circ C$  con rampa de calentamiento de  $10\text{ }^\circ C/min$  bajo atmósfera inerte. Los estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC) fueron registradas en un DSC 2910. Las condiciones se realizaron desde  $-50\text{ }^\circ C$  a  $150\text{ }^\circ C$  con rampa de calentamiento de  $5\text{ }^\circ C/min$ .

## 5.2. Síntesis de azobencenos

Síntesis del azobenceno amino-nitro sustituido: *N*-metil-*N*-{4-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}-*N*-(11-hidroxi-3,6,9-trioxaundecas-1-il)amina (**RED-PEG-4**)

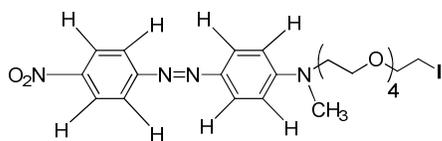


**RED-PEG-4**

La síntesis de este colorante se llevó a cabo de acuerdo a la metodología reportada por Rivera y colaboradores<sup>106</sup> para la serie **RED-PEG-4**. En un matraz se colocó tetrafluoroborato de 4-nitrobenzodiazonio (16.7 g, 70 mmol) en una

solución de ácido acético 30% (50 mL). La mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura de 0 °C. Posteriormente, se adicionó gota a gota el compuesto (**4**) (20.5 g, 67 mmol) con agitación vigorosa por 4 h. El producto se neutralizó con una solución de NaCO<sub>3</sub> al 5%. La fase orgánica fue extraída con CHCl<sub>3</sub> y lavada con agua. El producto crudo se secó con MgSO<sub>4</sub>. El producto final se filtró y se concentró a presión reducida. Finalmente, el producto crudo se purificó por cromatografía en columna en sílica gel utilizando como mezcla de disolvente acetato de etilo/hexano (7:3. 8:2 y 100:0). Rendimiento 87%. El producto puro se obtuvo un sólido rojo. FTIR (película)  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3434(O-H), 2923, 2887(C-H), 1601, 1514(C=C), 1455(N=N), 1371(C-H), 1337(NO<sub>2</sub>), 1095(C-O-C), fuera del plano 853(C-N), 824(C-H), 755, 725(C-H) y 686(C=C) cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 8.32(d, *J*= 9.10 Hz, 2H, H-1), 7.92(d, *J*= 9.10 Hz, 2H, H-2), 7.90(d, *J*= 9.10 Hz, 2H, H-3), 6.79(d, *J*= 9.10 Hz, 2H, H-4), 3.71-3.65(m, 14 H, OCH<sub>2</sub>), 3.61(s, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 3.15(s, 3 H, CH<sub>3</sub>NH), 2.31(s, 1 H, OH) ppm. RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 156.8(C-g), 152.6(C-h), 147.4(C-e), 143.8(C-f), 126.1(C-c), 124.7(C-a), 122.8(C-b), 111.5(C-d), 72.4, 70.8-70.3, 68.5, 61.7 (OCH<sub>2</sub> de la cadena de tetraetilenglicol), 52.2(CH<sub>2</sub>N), 39.3(CH<sub>3</sub>N) ppm.

*N*-(2-(2-yodoetoxi)etil)-*N*-metil-4-((4-nitrofenil)diazenil)anilina (**7**)

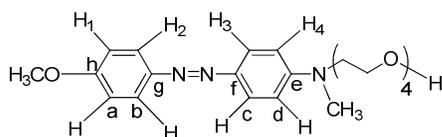


7

En un matraz se colocó imidazol (0.89 g, 13.1 mmol), yodo (3.34 g, 13.1 mmol) y trifenilfosfina (3.44 g, 13.1 mmol) en 50 mL de diclorometano anhidro. Posteriormente, se adicionó el azobenceno

**RED-PEG-4** (4.37 g, 10.11 mmol), la mezcla de reacción se dejó en agitación constante por 6 h a temperatura ambiente. El producto se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna flash en sílica gel usando mezcla de disolvente acetato de etilo/hexano (7:3). Rendimiento 80%. FTIR (película)  $\nu_{\max}$  = 1254 (C-I)  $\text{cm}^{-1}$ .

Síntesis del azobenceno amino-metóxi sustituido: 2-{2-[2-{[4-(*metoxi-fenilazo*)-*fenil*]-*metil-amino*}etoxi)-etoxi]-etoxi}etanol (**PEG-4-O**)



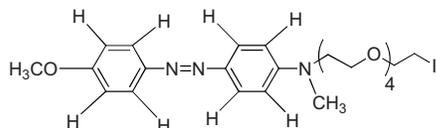
PEG-4-O

En un matraz se colocó p-anisidina (4.7g, 3.74 mmol) y  $\text{NaNO}_2$  (2.43 g, 3.74 mmol) en una solución de HCl 30% (50 mL). La mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura de 0 °C. Posteriormente, se adicionó gota a gota el

compuesto (**4**) (4.14g, 1.76 mmol) con agitación vigorosa por 4 h. La mezcla de reacción se neutralizó con una solución de NaOH 10%. El producto fue extraído con cloroformo y lavado varias veces con agua. La fase orgánica se secó con  $\text{MgSO}_4$ . El producto crudo se concentró a presión reducida y se purificó por cromatografía en columna en sílica gel utilizando mezcla de disolvente acetato de etilo/hexano (6:4, 7:3 y 100:0). El producto puro se obtuvo un sólido naranja. Rendimiento 68%. FTIR (película)  $\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3430(O-H), 2918, 2868(C-H), 1594, 1513(C=C), 1442(N=N), 1375(C-H), 1243(C-O-C), 1100(C-O-C), fuera del plano 836(C-H), 722(C-H) y 642(C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.76 (d,  $J$  = 9.02 Hz, 2H, H-2), 7.75(d,  $J$  = 9.02 Hz, 2H, H-3), 6.91(d,  $J$  = 9.02, 2H, H-1), 6.70(d,  $J$  = 9.02, 2H, H-4), 3.79(s, 3H,  $\text{ArOCH}_3$ ), 3.65-3.51(m, 16 H,  $\text{OCH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.02(s,

3 H, CH<sub>3</sub>N) ppm. RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 160.9(C-h), 151.1(C-e), 147.4(C-g), 143.7(C-f), 124.7(C-c), 123.8(C-b), 114.1(C-a), 111.6(C-d), 72.7-70.2, 66.82, 61.35 (OCH<sub>2</sub> de la cadena de tetraetilenglicol), 56.3 (CH<sub>2</sub>N), 55.6 (OCH<sub>3</sub>), 39.2 (CH<sub>3</sub>N) ppm.

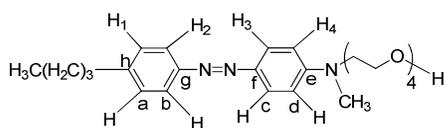
*N*-(2-(2-yodoetoxi)etil)-4-((4-metoxifenil)diazenil)-*N*-metilanilina (**8**)



8

En un matraz se colocó imidazol (0.89 g, 13.1 mmol), yodo (3.34 g, 13.1 mmol) y trifenilfosfina (3.44 g, 13.1 mmol) en 50 mL de diclorometano anhidro. Posteriormente, se adicionó el compuesto **PEG-4-O** (4.37 g, 10.11 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 6 h a temperatura ambiente. El producto de la reacción se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna flash en sílica gel usando mezcla de disolvente acetato de etilo/hexano (7:3). Rendimiento 80%. FTIR (película)  $\nu_{\max}$  = 1257 (C-I) cm<sup>-1</sup>.

Síntesis del azobenceno amino-butilo sustituido: 2-{2-[2-(2-{[4-(4-butil-fenilazo)-fenil]-metil-amino}-etoxi)-etoxi]-etoxi}etanol (**PEG-4-C**)

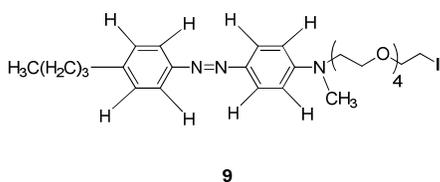


PEG-4-C

En un matraz se colocó 4-butilanilina (7.89 g, 5.3 mmol) y NaNO<sub>2</sub> (3.65 g, 5.2 mmol) en una solución de HCl 30% (50 mL). La mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura 0 °C. Posteriormente, se adicionó gota a gota el compuesto (**4**) (10 g, 3.5 mmol) con agitación vigorosa por 4 h. El tratamiento y purificación del azobenceno **PEG-4-C** se realizó de acuerdo a los pasos descritos anteriormente. El producto crudo se obtuvo un sólido naranja. Rendimiento 59%. FTIR (película)  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3420 (O-H), 2921, 2856 (C-H), 1597, 1514 (C=C), 1446 (N=N), 1375(C-H), 1244(C-O-C), 1137(C-O-C), fuera del plano

820(C-H), 721(C-H) y 642(C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 7.83(d,  $J$ = 9.1 Hz, 2H, H-2), 7.73(d,  $J$ = 9.1 Hz, 2H, H-3), 7.26(d,  $J$ = 9.1 Hz, 2H, H-1), 6.76(d,  $J$ = 9.1 Hz, 2H, H-4), 3.72-3.57(m, 16H,  $\text{OCH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.09(s, 3H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 2.57(t, 2H,  $\text{ArCH}_2$ ), 1.54 (m, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.29(m, 2H,  $\text{Ar}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 0.851(t, 3H,  $\text{Ar}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 152.7(C-h), 149.7(C-f), 148.0(C-e), 145.0(C-g), 130.0(C-d), 127.2(C-b), 126.5(C-c), 111.6(C-a), 72.7, 70.6-70.2, 66.8, 61.4( $\text{OCH}_2$  de la cadena de tetraetilenglicol), 56.3( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 39.2( $\text{CH}_3\text{N}$ ), 34.7( $\text{ArCH}_2$ ), 33.5( $\text{ArCH}_2\text{CH}_2$ ), 21.8( $\text{Ar}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 13.8( $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ) ppm.

#### 4-((4-butilfenil)diazenil)-N-(2-(2-yodoetoxi)etil)-N-metilanilina (**9**)



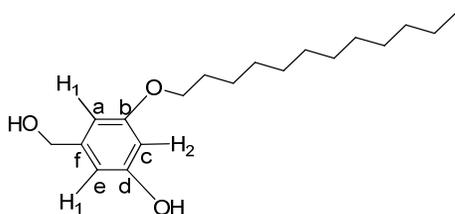
En un matraz se adicionó imidazol (0.89 g, 13.1 mmol), yodo (3.34 g, 13.1 mmol) y trifenilfosfina (3.44 g, 13.1 mmol) en 50 mL de diclorometano anhidro. Posteriormente, se adicionó el azobenceno **PEG-4-C** (4.37 g, 10.11 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 6 h a temperatura ambiente. El producto de la reacción se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna flash en sílica gel usando mezcla de disolvente acetato de etilo/hexano (7:3). Rendimiento 80%. FTIR (película)  $\nu_{\text{max}}$ = 3375 (C-I)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3. Síntesis de dendrones.

#### 5.3.1. Síntesis de dendrones con azobencenos amino-nitro sustituidos

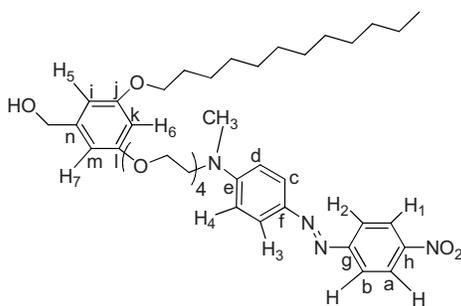
Síntesis del dendrón: 3-dodeciloxi-5-hidroxibencil alcohol (**G0.5-S**)

En un matraz se colocó 1-bromododecano (1.12 g, 8.02 mmol), 18-C-6,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (4.43 g, 32 mmol) en 500 mL de acetona anhidra. Después de unos minutos se adicionó el alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**10**) (1 g, 4.01 mmol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 48 h. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtró y se concentró a presión reducida. El

**G0.5-S**

producto crudo fue purificado por cromatografía en columna en sílica gel utilizando mezcla de disolventes hexano/acetato de etilo (6:4, 5:5, y 4:6). El compuesto puro se obtuvo como un sólido blanco. Rendimiento 68%. FTIR (película)  $\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3375 (O-H), 2913, 2847(C-H), 1595, 1469 (C=C), 1378, 1328(C-H), 1305(aryl-O-CH), 1160(C-O-C), 1037(aryl-O-CH), fuera del plano 842(C-H), 716(C-H) y 665(C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 6.35(t,  $J$ = 2 Hz, 2H, H-1), 6.27(t,  $J$ = 2Hz, 2H, H-2), 4.46(s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.80(t,  $J$ = 6.62 Hz, 2H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 1.73-1.66(m, 2H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.39-1.26(m, 18H,  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática), 0.88(t,  $J$ = 6.56 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 160.4(C-b), 157.1(C-d), 142.7(C-f), 106.3(C-e), 105.5(C-a), 101.3(C-c), 68.1( $\text{ArOCH}_2$ ), 64.9( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 31.9( $\text{ArO}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2$ ), 29.6-29.1( $\text{CH}_2$  de la cadena alifática), 26.0( $\text{ArO}(\text{CH}_2)_3$ ), 22.6( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 14.1( $\text{CH}_3$ ) ppm.

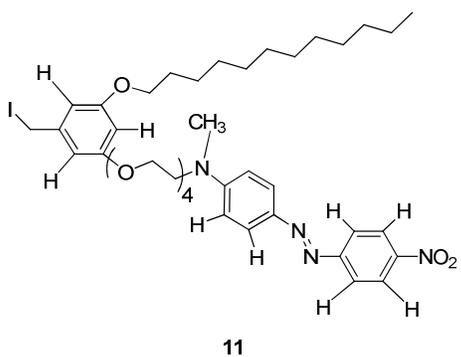
Síntesis del azodendrón: [3-dodeciloxi-5-(2-{2-[2-(2-{metil-[4-(4-nitro-fenilazo)-fenil]-amino}-etoxi)-etoxi]-etoxi]-etoxi)-fenil]-metanol (**G1-RED-PEG-4-A**)

**G1-REG-PEG-4-A**

En un matraz redondo se colocó el intermediario yodado (**7**) (0.318 g, 0.58 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.33 g, 2.44 mmol) y 18-C-6 en 50 mL de DMF anhidra. La mezcla de reacción fue calentada a 80 °C. Después se adicionó el pseudodendrón **G0.5-S** (0.150 g, 0.48 mmol) la reacción se dejó en agitación constante por 48 h. La mezcla de reacción se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en sílica gel con mezcla de disolvente acetato de etilo/hexano (5:5, 6:4 y 7:3). Rendimiento 62%. FTIR (película)  $\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3452(O-H), 2921,2852(C-H), 1602, 1514(C=C), 1455(N=N), 1380(C-H), 1340( $\text{NO}_2$ ), 1137(aril-O-CH, asimétrico),

1102 (C-O-C), 1070(aril-O-CH, simétrico), fuera del plano 858(C-N), 827(C-H), 755(C-H), 722(w, C-H) y 686(C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 8.24(d,  $J$ = 9.12 Hz, 2H, H-1), 7.84(d,  $J$ = 9.12 Hz, 2H, H-2), 7.81(d,  $J$ = 9.12 Hz, 2H, H-3), 6.70(d,  $J$ = 9.12 Hz, 2H, H-4), 6.49(t,  $J$ = 2 Hz, 2H, H-5, H-7), 6.37(t,  $J$ = 2 Hz, 1H, H-6), 4.53(s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.03(t,  $J$ = 4.99 Hz, 2H,  $\text{ArOCH}_2$  de la cadena de tetraetilenglicol), 3.84(t,  $J$ = 6.58 Hz, 2H,  $\text{ArOCH}_2$  de la cadena alifática), 3.75(t,  $J$ = 4.62 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.64-3.57 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$  de la cadena de tetraetilenglicol), 3.06(s, 3H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 1.77-1.70(m,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.40-1.38(m, 2H,  $\text{ArO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.34-1.25(m, 18H,  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática), 0.81 (t,  $J$ = 6.67 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 160.6(C-j), 160.2(C-l), 156.9(C-g), 152.7(C-h), 147.5(C-e), 143.9(C-f), 143.4(C-n), 126.1(C-c), 124.6(C-a), 122.6(C-b), 111.6(C-d), 105.6(C-i), 105.3(C-m), 101.0(C-k), 70.9-68.2( $\text{OCH}_2$  de la cadena de tetraetilenglicol), 68.2( $\text{ArOCH}_2$  de la cadena alifática), 67.6( $\text{ArOCH}_2$  de la cadena de tetraetilenglicol), 65.4( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 52.3( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 39.3( $\text{CH}_3\text{N}$ ), 31.9-29.3( $\text{CH}_2$  de la cadena alifática), 26.1( $\text{ArO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 22.7( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 14.0( $\text{CH}_3$ ) ppm. MALDI-TOF:  $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_8$  calculado: 722. Encontrado (722.47 m/z).

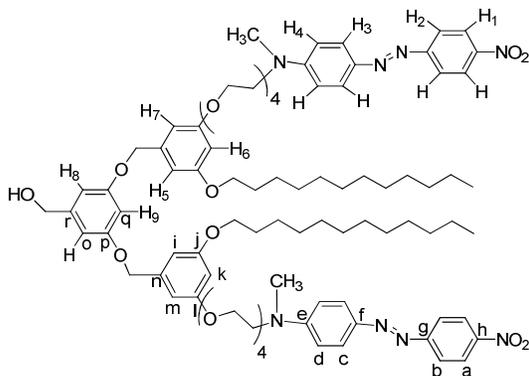
(*E*)-*N*-(2-(3-(dodeciloxi)-5-(yodometil)fenoxi)etil)-*N*-metil-4-((4-nitrofenil) diazenil)anilina (**11**)



En un matraz se colocó imidazol (0.055 g, 0.80 mmol), yodo (0.20 g, 0.80 mmol) y trifenilfosfina (0.21 g, 0.80 mmol) en 50 mL de diclorometano anhidro. Posteriormente, se adicionó el dendrón **G1-RED-PEG-4-A** (0.22 g, 0.44 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 6 h a temperatura ambiente. El producto de la reacción

se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna flash en sílica gel usando mezcla de disolvente acetato de etilo/hexano (8:2). Rendimiento 60%. FTIR (película)  $\nu_{\text{max}}$ = 1254 (C-I)  $\text{cm}^{-1}$ .

Síntesis del azodendrón: {3,5-bis-[3-dodeciloxi-5-(2-{2-[2-(2-{metil-[4-(4-nitro-fenilazo)-fenil]-amino}-etoxi)-etox]-ethoxi}-etoxi)-benziloxi]-fenil}-metanol (G2-RED-PEG-4-A)



G2-RED-PEG-4-A

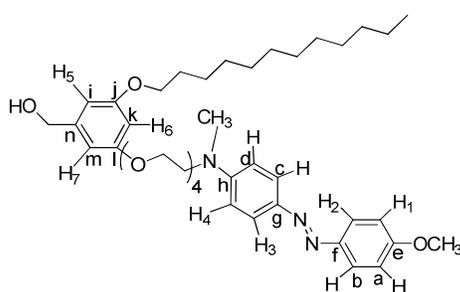
En un matraz redondo se adicionó el intermediario yodado (**11**) (0.13 g, 0.015 mmol),  $K_2CO_3$  (0.18 g, 1.2 mmol) y 18-C-6 en 50 mL de acetona anhidra. La mezcla de reacción se calentó a reflujo. Después, se adicionó el alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**10**) (0.043 g, 0.31 mmol) y la reacción se dejó en agitación constante por 48 h. La mezcla de reacción se filtró y se concentró a presión

reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en sílica gel con mezcla de disolventes acetato de etilo/hexano (8:2, 9:1 y 100:0). Rendimiento 45%. FTIR (película)  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ): 3452(O-H), 2920, 2867(C-H), 1587, 1515(C=C), 1445(N=N), 1372(C-H), 1333( $NO_2$ ), 1132(aril-O-CH, asimétrico), 1100(C-O-C), 1065(aril-O-CH, simétrico), fuera del plano 856 (C-N), 821(C-H), 720(C-H) y 689(C=C)  $cm^{-1}$ . RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ = 8.29(d,  $J$ = 9.0 Hz, 4H, H-1), 7.89(d,  $J$ = 9.0 Hz, 4H, H-2), 7.86(d,  $J$ = 9.0 Hz, 4H, H-3), 6.74(d,  $J$ = 9.0 Hz, 4H, H-4), 6.57(d,  $J$ = 2 Hz, 2H, H-8), 6.54(d,  $J$ = 2 Hz, 4H, H-7, H-5), 6.49(d,  $J$ = 2 Hz, 1H, H-9), 6.39(d,  $J$ = 2 Hz, 2H, H-6), 4.92(s, 4 H,  $ArOCH_2Ar$ ), 4.59(s, 2H,  $CH_2OH$ ), 4.08(t,  $J$ = 5.04 Hz, 4H,  $ArOCH_2$  de la cadena de tetraetilenglicol), 3.89(t,  $J$ = 6.58 Hz, 4H,  $ArOCH_2$  de la cadena alifática), 3.80(t,  $J$ = 4.74 Hz, 4H,  $CH_2N$ ), 3.67-3.62(m, 24 H,  $OCH_2$  de la cadena de tetraetilenglicol), 3.10(s, 6H,  $CH_3N$ ), 1.77-1.70(m, 4H,  $ArOCH_2CH_2$ ), 1.44-1.25(m, 4H,  $ArO(CH_2)_2CH_2$ ), 1.32-1.24(m, 32 H,  $CH_2$  de la cadena alifática), 0.86(t,  $J$ = 7.10 Hz, 6H,  $CH_3$ ) ppm. RMN  $^{13}C$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ = 160.5(C-p), 160.1(C-j, C-l), 156.7(C-g), 152.5(C-h), 147.3(C-e), 143.7(C-f), 143.5(C-r), 139.1(C-n), 126.1(C-c), 124.6(C-a), 122.6(C-b), 111.5(C-d), 106.0(C-i), 105.6(C-o, C-m), 101.3(C-q), 100.9(C-k), 70.8( $ArOCH_2Ar$ ), 70.7-67.4( $OCH_2$  de la cadena de tetraetilenglicol),

68.5(ArOCH<sub>2</sub> de la cadena de tetraetilenglicol), 68.1(ArOCH<sub>2</sub> de la cadena alifática), 65.2(CH<sub>2</sub>OH), 52.2(CH<sub>2</sub>N), 39.3(CH<sub>3</sub>N), 31.9(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.7-29.2(CH<sub>2</sub> de la cadena alifática), 26.0(ArO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 22.7(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 14.1(CH<sub>3</sub>) ppm. MALDI-TOF: C<sub>87</sub>H<sub>120</sub>N<sub>8</sub>O<sub>17</sub> calculado: 1548. Encontrado (1548.19 m/z).

### 5.3.2. Síntesis de dendrones con azobencenos amino-metóxi sustituidos

Síntesis del azodendrón: [3-dodeciloxi-5-(2-{2-[2-(2-{[4-(4-metoxi-fenilazo)-fenil]-amino}-etoxi)-etoxi]-etoxi]-etoxi)-fenil]-metanol (**G1-PEG-4-O**)



**G1-PEG-4-O**

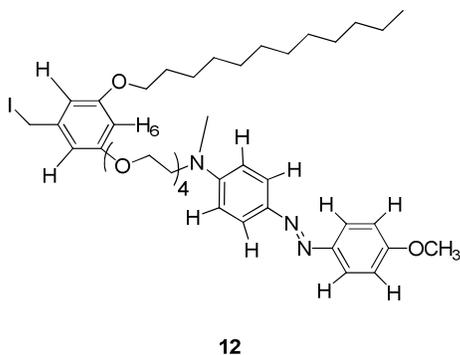
En un matraz redondo se adicionó el intermediario yodado (**8**) (3.02 g, 5.73 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.5 g, 32 mmol) y 18-C-6, en 50 mL de DMF anhidra. La mezcla de reacción fue calentada a 80 °C. Después se adicionó el pseudodendrón **G0.5-S** (2.02 g, 6.89 mmol) y la reacción se dejó en agitación constante por 48 h. La mezcla de

reacción se filtró y se concentró fue a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en sílica gel con mezcla de disolvente acetato de etilo/hexano (5:5, 6:4 y 7:3). Rendimiento 64%. FTIR (película)  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3426(O-H), 2920, 2851(C-H), 1594, 1514(C=C), 1447(N=N), 1376(C-H), 1244(aril-O-CH), 1147(aril-O-CH), fuera del plano 835, 821(C-H), 723(C-H) y 682(C=C) cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 7.83(d, *J*= 8.89 Hz, 2H, H-2), 7.73(d, *J*= 8.89 Hz, 2H, H-3), 7.26(d, *J*= 8.89 Hz, 2H, H-1), 6.76(d, *J*= 8.89 Hz, 2H, H-4), 6.48(d, *J*= 2 Hz, 2H, H-7, H-5), 6.37(t, *J*= 2 Hz, 1H, H-6) 4.60(s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 4.08 (t, *J*= 4.54 Hz, 2H, ArOCH<sub>2</sub> de la cadena de tetraetilenglicol), 3.90(t, *J*= 6.57 Hz, 2H, ArOCH<sub>2</sub> de la cadena alifática), 3.87(s, 3H, ArOCH<sub>3</sub>), 3.82(t, *J*= 4.81 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N), 3.69-3.62(m, 12H, OCH<sub>2</sub> de la cadena de tetraetilenglicol), 3.11(s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 1.77-1.70(m, 2H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> de la cadena alifática), 1.45-1.38(m, 2H, ArO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.34-1.26(m, 16H, CH<sub>2</sub> de la cadena alifática), 0.884(t, *J*= 6.56 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm. RMN

$^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 160.7(C-h), 160.3(C-l), 160.0(C-j), 150.9(C-e), 147.3(C-g), 143.6(C-n), 143.4(C-f), 124.5(C-c), 123.7(C-b), 114.0(C-a), 111.4(C-d), 105.3(C-i), 104.9(C-m), 100.6(C-k), 70.7-68.0(OCH<sub>2</sub> de la cadena de tetraetilenglicol), 65.0(CH<sub>2</sub>OH), 55.4(CH<sub>2</sub>N), 52.1(ArOCH<sub>3</sub>), 39.1(CH<sub>3</sub>N), 31.8(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.6-29.2(CH<sub>2</sub> de la cadena alifática), 26.0(ArO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 22.6(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 14.1(CH<sub>3</sub>) ppm. MALDI-TOF: C<sub>41</sub>H<sub>61</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> calculado: 707. Encontrado (707.41 m/z).

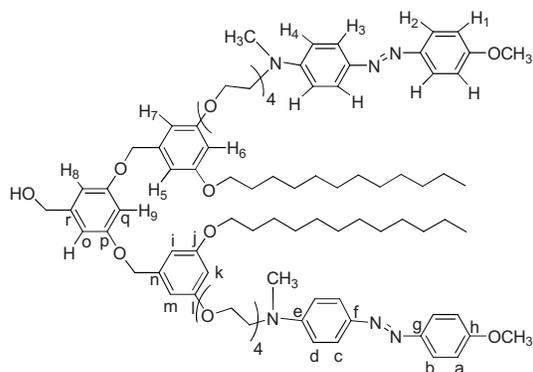
[2-(2-{2-[2-(3-dodeciloxi-5-yodometil-fenoxi)-etoxi]-etoxi]-etoxi)-etil]-[4-(4-metoxi-fenilazo)-fenil]-metil-amina (**12**)

En un matraz se adicionó imidazol (0.056 g, 0.82 mmol), yodo (0.21 g, 0.82 mmol) y trifenilfosfina (0.216 g, 0.82 mmol), en 50 mL de diclorometano anhidro. Posteriormente, se adicionó el dendrón **G1-PEG-4-O** (0.45 g, 0.63 mmol). La mezcla de reacción se dejó con agitación por 6 h a temperatura ambiente. El producto de la reacción se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna flash en sílica gel usando mezcla de disolvente acetato de etilo/hexano (8:2). Rendimiento 61%. FTIR (película)  $\nu_{\text{max}}$  = 1256 (C-I)  $\text{cm}^{-1}$ .



Síntesis del azodendrón: {3,5-bis-[3-dodeciloxi-5-(2-{2-[2-(2-{[4-(4-metoxi-fenilazo)-fenil]-metil-amino}-etoxi)-etoxi]-etoxi)-etoxi]-benziloxi-fenil]-metanol (**G2-PEG-4-O**)

En un matraz redondo se adicionó el intermediario yodado (**12**) (0.20 g, 0.24 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.067 g, 0.48 mmol) y 18-C-6 en 50 mL de acetona anhidra. La mezcla de reacción se calentó a reflujo. Posteriormente, se adicionó el alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**10**) (0.017 g, 0.12 mmol) y la reacción se dejó en agitación constante por 48 h. La mezcla de reacción se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por



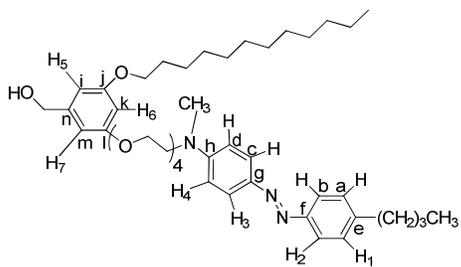
G2-PEG-4-O

cromatografía en columna en sílica gel con mezcla de disolvente acetato de etilo/hexano (8:2, 9:1, 100:0). Rendimiento 46%. FTIR (película)  $\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3462(O-H), 2920, 2851(C-H), 1593, 1514(C=C), 1444(N=N), 1375(C-H), 1146(aril-O-CH), fuera del plano 834(C-H), 722(C-H) y 683(C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.82(d,  $J$  = 8.86 Hz,

4H, H-2), 7.79(d,  $J$  = 8.86 Hz, 4H, H-3), 6.96(d,  $J$  = 8.86 Hz, 4H, H-1), 6.73(d,  $J$  = 8.86 Hz, 4H, H-4), 6.57(d,  $J$  = 2 Hz, 2H, H-8), 6.55(d,  $J$  = 2 Hz, 4H, H-7, H-5), 6.50(d,  $J$  = 2 Hz, 1H, H-9), 6.41(d,  $J$  = 2 Hz, 2H, H-6), 4.92(s, 4H,  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}$ ), 4.58(s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.08(t,  $J$  = 4.50 Hz, 4H,  $\text{ArOCH}_2$  de la cadena de tetraetilenglicol), 3.90(t,  $J$  = 6.50 Hz, 4H,  $\text{ArOCH}_2$  de la cadena alifática), 3.85(s, 6H,  $\text{ArOCH}_3$ ), 3.80(t,  $J$  = 4.94 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.63-3.65(m, 24H,  $\text{OCH}_2$  de la cadena de tetraetilenglicol), 3.05(s, 6H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 1.77-1.70(m, 4H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.45-1.38(m, 4 H,  $\text{Ar}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.34-1.26(m, 36H,  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática), 0.87(t,  $J$  = 6.44 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 160.8(C-h), 160.5(C-p), 160.1(C-j, C-l), 151.0(C-e), 147.4(C-g), 143.6(C-f), 143.5(C-r), 139.1(C-n), 124.6(C-c), 123.8(C-b), 114.0(C-a), 111.4(C-d), 106.0(C-i), 106.0(C-o, C-m), 101.3(C-q), 100.9(C-k), 70.8( $\text{ArOCH}_2\text{Ar}$ ), 70.7-67.4( $\text{OCH}_2$  de la cadena de tetraetilenglicol), 68.1( $\text{ArOCH}_2$  de la cadena alifática), 68.5( $\text{ArOCH}_2$  de la cadena de tetraetilenglicol), 65.1( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 55.5(C,  $\text{NCH}_2$ ), 52.1( $\text{ArOCH}_3$ ), 39.2( $\text{CH}_3\text{N}$ ), 31.9( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 29.6-29.2( $\text{CH}_2$  de la cadena alifática), 26.0( $\text{ArO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 22.7( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 14.1( $\text{CH}_3$ ) ppm. MALDI-TOF:  $\text{C}_{89}\text{H}_{126}\text{N}_6\text{O}_{15}$  calculado: 1518. Encontrado (1518.14 m/z).

### 5.3.3. Síntesis de dendrones con azobencenos amino-butílo sustituidos

Síntesis del azodendrón: [3-(2-{2-[2-(2-{[4-(4-butiril-fenilazo)-fenil]-amino}-etoxi)-etoxi]-etoxi}-etoxi)-fenil]-metanol (**G1-PEG-4-C**)



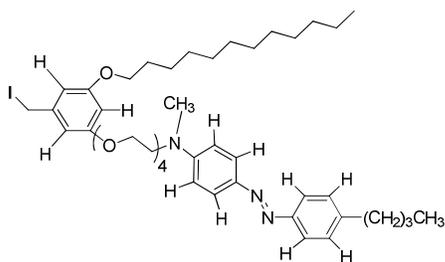
**G1-PEG-4-C**

En un matraz redondo se adicionó el intermediario (**9**) (1.44 g, 2.6 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.06 g, 14.9 mmol) y 18-C-6 en 50 mL de DMF anhidra. La mezcla de reacción se calentó a 80 °C. Después se adicionó el pseudodendrón **G0.5-S** (0.922 g, 5.5 mmol) y la reacción se dejó en agitación constante por 48 h.

El producto crudo se filtró y se concentró a presión reducida. El producto se purificó por cromatografía en columna en columna en sílica gel con mezcla de disolventes acetato de etilo/hexano (5:5, 6:4 y 7:3). Rendimiento 63%. FTIR (película)  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3420 (O-H), 2921, 2852(C-H), 1597, 1514 (C=C), 1447(N=N), 1376(C-H), 1155(aril-O-CH, asimétrico), 1138 (C-O-C), 1068(aril-O-CH, simétrico), fuera del plano 821(C-H), 721(C-H) y 642(C=C) cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 7.75(d, *J*= 8.90 Hz, 2H, H-2), 7.67(d, *J*= 8.90 Hz, 2H, H-3), 7.19(d, *J*= 8.90 Hz, 2H, H-1), 6.67(d, *J*= 8.90 Hz, 2H, H-4), 6.42(d, *J*= 2 Hz, 2H, H-7, H-5), 6.31(d, *J*= 2 HZ, 1H, H-6), 4.48(s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 4.08(t, *J*= 4.30 Hz, 2H, ArOCH<sub>2</sub> de la cadena de tetraetilenglicol), 3.91(t, *J*= 6.55 Hz, 2H, ArOCH<sub>2</sub> de la cadena alifática), 3.81(t, *J*= 4.78 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N), 3.69-3.60 (m, 12 H, OCH<sub>2</sub> de la cadena de tetraetilenglicol), 3.08(s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 2.65(t, *J*= 7.7 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 1.78-1.71(m, 2H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.66-1.59(m, 2H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.43-1.26(m, 20H, Ar(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> y CH<sub>2</sub> de la cadena alifática), 0.93(t, *J*= 7.33 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.87(t, *J*= 6.71 Hz, 3H, Ar(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>) ppm. RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 160.5(C-l), 160.1(C-j), 151.4(C-h), 151.2(C-f), 144.7(C-e), 143.7(C-g), 143.3(C-n), 128.9(C-a), 124.8(C-c), 122.1(C-b), 111.4(C-d), 105.40(C-i), 105.0(C-m), 100.7(C-k), 70.8-69.7, 68.5(OCH<sub>2</sub> de la cadena de tetraetilenglicol), 68.1(ArOCH<sub>2</sub> de la cadena alifática), 67.4(ArOCH<sub>2</sub> de la cadena de tetraetilenglicol), 65.3(CH<sub>2</sub>OH), 52.2(NCH<sub>2</sub>), 39.2(NCH<sub>3</sub>), 35.5(ArCH<sub>2</sub>), 33.5(ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.9(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.6-29.3(CH<sub>2</sub> de la cadena alifática),

26.0(Ar(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 22.6(ArOCH<sub>2</sub> de la cadena alifática), 22.3(Ar(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 14.1(CH<sub>3</sub>), 13.89(Ar(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>) ppm. MALDI-TOF: C<sub>44</sub>H<sub>67</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> calculado: 733. Encontrado (733.54 m/z).

[4-(4-butiril-fenilazo)-fenil]-[2-(2-{2-[2-(3-dodeciloxi-5-yodometil-fenoxi)-etoxi]-etoxi}-etoxi)-etil]-metil-amina (**13**)

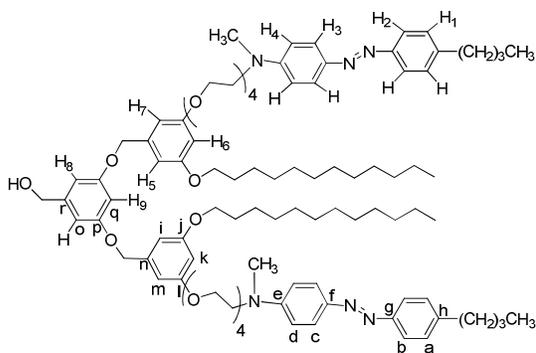


13

En un matraz se adicionó imidazol (0.060 g, 0.88 mmol), yodo (0.223 g, 0.88 mmol) y trifenilfosfina (0.232 g, 0.88 mmol), en 50 mL de diclorometano anhidro. Posteriormente, se adicionó el dendrón **G1-PEG-4-C** (0.5 g, 0.68 mmol). La mezcla de reacción se dejó con agitación por 6 h a

temperatura ambiente. El producto de la reacción se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna flash en sílica gel usando mezcla de disolventes acetato de etilo/hexanos (8:2). Rendimiento 60%. FTIR (película)  $\nu_{\max}$  = 1255 (C-I) cm<sup>-1</sup>.

Síntesis del azodendrón: {3,5-bis-[3-(2-{2-[2-(2-{[4-(4-butiril-fenilazo)-fenil]-metil-amino}-etoxi)-etoxi]-etoxi}-etoxi)-5-dodeciloxi-benziloxi]-fenil]-metanol (**G2-PEG-4-C**)



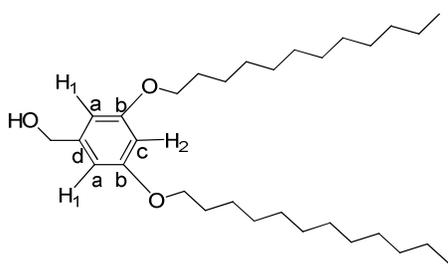
G2-PEG-4-C

En un matraz redondo se colocó el intermediario yodado (**13**) (0.22 g, 0.26 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.074 g, 0.53 mmol) y 18-C-6 en 50 mL de acetona anhidra. La mezcla de reacción se calentó a reflujo. Después, se adicionó el alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**10**) (0.018 g, 0.13 mmol) y la reacción se dejó con agitación constante por 48 h. La

mezcla de reacción se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en sílica gel con mezcla de disolventes acetato de etilo/hexano (8:2, 9:1, 100:0). Rendimiento 45%. FTIR (película)  $\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3451(O-H), 2921, 2852(C-H), 1596, 1513(C=C), 1446(N=N), 1375(C-H), 1138(aril-O-CH, asimétrico), 1068(aril-O-CH, simétrico), fuera del plano 821(C-H), 721(C-H) y 680(C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 7.75(d,  $J$ = 9.04 Hz, 4H, H-2), 7.66(d,  $J$ = 9.04 Hz, 4H, H-3), 7.19(d,  $J$ = 9.04 Hz, 4H, H-1), 6.66(d,  $J$ = 9.04 Hz, 4H, H-4), 6.48(d,  $J$ = 2 Hz, 2H, H-8), 6.43(d,  $J$ = 2 Hz, 4H, H-7, H-5), 6.42(t,  $J$ = 2 Hz, 1 H, H-1), 6.34(t,  $J$ = 2 Hz, 2H, H-6), 4.85(s, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{OAr}$ ), 4.52(s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.02(t,  $J$ = 4.79 Hz, 4H,  $\text{ArOCH}_2$  de la cadena de tetraetilenglicol), 3.83(t,  $J$ = 6.53 Hz, 4H,  $\text{ArOCH}_2$  de la cadena alifática), 3.74(t,  $J$ = 4.94 Hz, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.58-3.54(m, 24H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.99(s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.58(t,  $J$ = 7.70 Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2$ ), 1.78-1.71(m, 4H,  $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.66-1.59(m, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.43-1.26(m, 38H  $\text{Ar}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática), 0.86(t,  $J$ = 7.34 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.80(t,  $J$ = 6.77 Hz, 6H,  $\text{Ar}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 160.5(C-p), 160.1(C-j), 160.0(C-l), 151.4(C-e), 151.2(C-g), 144.6(C-h), 143.6(C-f), 139.1(C-r, C-n), 128.9(C-a), 124.8(C-c), 122.1(C-b), 111.4(C-d), 106.0(C-i), 105.6(C-o, C-m), 101.7(C-q), 100.9(C-k), 70.8( $\text{ArOCH}_2\text{Ar}$ ), 70.7-70.6, 69.6, 67.4( $\text{OCH}_2$  de la cadena de tetraetilenglicol), 68.5( $\text{ArOCH}_2$  de la cadena alifática), 68.1( $\text{ArOCH}_2$  de la cadena de tetraetilenglicol), 65.0( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 52.1( $\text{NCH}_2$ ), 39.2( $\text{NCH}_3$ ), 35.5( $\text{ArCH}_2$ ), 33.5( $\text{ArCH}_2\text{CH}_2$ ), 31.9( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 29.6-29.2( $\text{CH}_2$  de la cadena alifática), 26.0( $\text{ArO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 22.6( $\text{ArOCH}_2$ ), 22.3( $\text{Ar}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 14.1( $\text{CH}_3$ ), 13.9( $\text{Ar}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ) ppm. MALDI-TOF:  $\text{C}_{95}\text{H}_{138}\text{N}_6\text{O}_{13}$  calculado: 1571. Encontrado (1571.22 m/z).

#### 5.3.4. Síntesis del dendrón de segunda generación con azobencenos amino-nitro sustituidos

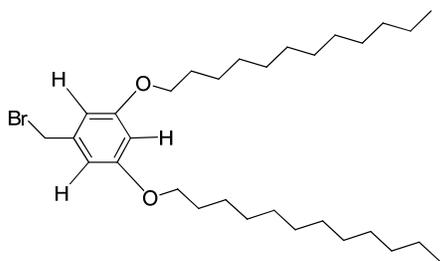
Síntesis del dendrón: (3,5-bis-dodeciloxi-fenil)-metanol (**G1-S**)

**G1-S**

En un matraz se colocó 1-bromododecano (1 g, 4.01 mmol), alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**10**) (0.28 g, 2.0 mmol),  $K_2CO_3$  (1.10 g, 8.0 mmol) y 18-C-6 en 50 mL de acetona anhidra. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 48 h. La mezcla de reacción se filtró y se concentró a presión reducida. El

producto crudo se purificó por cromatografía en columna en sílica gel con mezcla de disolventes acetato de etilo/hexano (1:9 and 2:8). Rendimiento: 75 %. El producto pro se obtuvo un sólido blanco. FTIR (película)  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ): 3501(O-H), 2915, 2850(C-H), 1588, 1470(C=C), 1401, 1311(C-H), 1293(aril-O-CH), 1166(C-O-C), 1052(aril-O-CH), fuera del plano 837(C-H), 716(C-H) y 675(C=C)  $cm^{-1}$ . RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ = 6.49(d,  $J$ = 2 Hz, 2H, H-1), 6.37(t,  $J$ = 2 Hz, 1H, H-2), 4.61(s, 2H,  $CH_2OH$ ), 3.93(t,  $J$ = 6.58 Hz, 4H,  $ArOCH_2$ ), 1.79-1.72(m, 4H,  $ArOCH_2CH_2$ ), 1.47-1.39(m, 4H,  $ArO(CH_2)_3$ ), 1.35-1.26(m, 32H), 0.88(t,  $J$ = 6.72 Hz, 6H,  $CH_3$ ) ppm. RMN  $^{13}C$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ = 160.5(C-b), 143.2(C-d), 105.0(C-a), 100.5(C-c), 68.3( $ArOCH_2$ ), 65.5( $CH_2OH$ ), 31.9( $CH_3(CH_2)_2$ ), 29.7-29.3( $CH_2$  de la cadena alifática), 26.1( $ArO(CH_2)_3$ ), 22.7( $CH_3CH_2$ ), 14.0( $CH_3$ ) ppm.

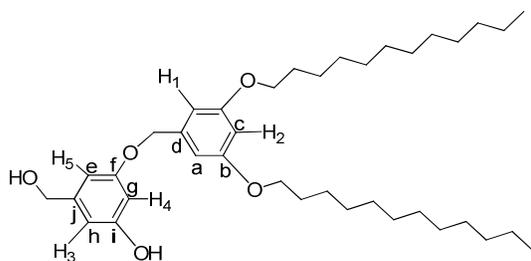
#### 1-(bromometil)-3,5-bis(dodeciloxi)benceno (**14**)

**14**

En un matraz se colocó  $CBr_4$  (1.33 g, 4 mmol), trifenilfosfina (1.07 g, 4 mmol), en 50 mL de THF anhidro. Posteriormente, se adicionó el dendrón **G1-S** (1.5 g, 3.15 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 6 h a temperatura ambiente. El producto de la reacción se filtró y se concentró a

presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna flash en sílica gel usando mezcla de disolventes acetato de etilo/hexano (7:3). Rendimiento 83%. FTIR (película)  $\nu_{max}$ = 1260 (C-Br)  $cm^{-1}$ .

### Síntesis del dendrón: 3-(3,5-bis-dodeciloxi-benziloxi)-5-hidroximetil-fenol (**G1.5-S**)

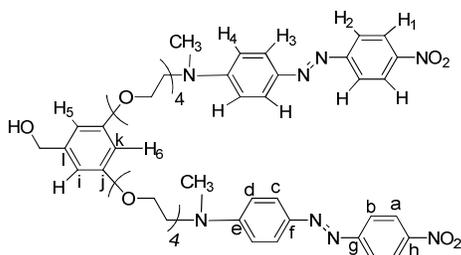
**G1.5-S**

En un matraz redondo se colocó el intermediario bromado (**14**) (0.235 g, 0.43 mmol),  $K_2CO_3$  (0.602 g, 4.3 mmol) y 18-C-6, en 500 mL de acetona anhidra. La mezcla de reacción se calentó a reflujo. Posteriormente, se adicionó el alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**10**) (0.122 g, 0.87 mmol). La reacción se

dejó en agitación constante por 48 h. La mezcla de reacción se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en sílica gel con mezcla de disolvente acetato de etilo/hexano (3:7 y 4:6). El producto se obtuvo un líquido amarillo. Rendimiento 60 %. FTIR (película)  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ): 3342 (O-H), 2921, 2851 (C-H), 1597, 1451 (C=C), 1378, 1328 (C-H), 1297 (aril-O-CH), 1158 (C-O-C), 1049 (aril-O-CH), fuera del plano 831 (C-H), 721 (C-H) y 682 (C=C)  $cm^{-1}$ . RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6.50(d,  $J$  = 2 Hz, 2 H, H-1), 6.44(s, 1 H, H-5), 6.40(s, 1H, H-3), 6.37(d,  $J$  = 2 Hz, 2 H, H-2), 6.34(d,  $J$  = 2 Hz, 1 H, H-4), 4.82(s, 2H,  $ArOCH_2Ar$ ), 4.47(s, 2H,  $CH_2OH$ ), 3.89(t,  $J$  = 6.56 Hz, 4H,  $ArOCH_2$ ), 1.77-1.70(m, 4 H,  $ArOCH_2CH_2$ ), 1.445-1.38(m, 4H,  $ArO(CH_2)_3$ ), 1.34-1.26(m, 32 H,  $CH_2$ ), 0.88(t,  $J$  = 6.57 Hz, 6 H,  $CH_3$ ) ppm. RMN  $^{13}C$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 160.4(C-b), 160.0(C-f), 157.2(C-i), 143.0(C-j), 139.0(C-d), 106.7(C-h), 105.8(C-a), 105.6(C-e), 101.6(C-g), 100.7(C-c), 69.9( $ArOCH_2$  de la cadena alifática), 68.1( $ArOCH_2Ar$ ), 64.9( $CH_2OH$ ), 31.9( $CH_3CH_2CH_2$ ), 29.7-29.2( $CH_2$  de la cadena alifática), 26.1( $ArO(CH_2)_2CH_2$ ), 22.7( $CH_3CH_2$ ), 14.1( $CH_3$ ) ppm.

### Síntesis del azodendrón: [3,5-bis-(2-{2-[2-(2-{metil-[4-(4-nitro-fenilazo)-fenil]-amino}-etoxi)-etoxi]-etoxi}-etoxi)-fenil]-metanol (**G1-RED-PEG-4-S**)

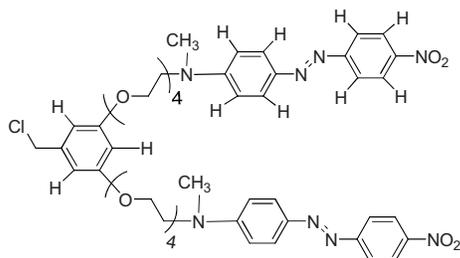
En un matraz se adicionó el intermediario yodado (**9**) (1.3 g, 2.3 mmol),  $K_2CO_3$  (0.44 g, 3.1 mmol) y 18-C-6 en 50 mL de DMF anhidro. La mezcla de reacción se calentó a 80 °C.



G1-RED-PEG-4-S

Después se adicionó el alcohol 3,5-dihidroxibencílico (**10**) (0.11 g, 0.79 mmol). La reacción se dejó en agitación constante por 48 h. La mezcla de reacción se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en sílica gel con mezcla de acetato de etilo/hexano (9:1 y 100% acetato de etilo). Rendimiento 45%. FTIR (película)  $\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3446(O-H), 2916-2869(C-H), 1601, 1510(C=C), 1445(N=N), 1380(C-H), 1340( $\text{NO}_2$ ), 1102(aril-O-CH), fuera del plano 858(C-N), 827(C-H), 755, 725(C-H) y 686(C=C). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 8.27(d,  $J$ = 9.10 Hz, 4H, H-1), 7.87(d,  $J$ = 9.10 Hz, 4H, H-2), 7.85(d,  $J$ = 9.10 Hz, 4H, H-3), 6.74(d,  $J$ = 9.10 Hz, 4H, H-4), 6.49(d,  $J$ =2 Hz, 2H, H-5), 6.36(t,  $J$ = 2 Hz, 1H, H-6), 4.56(s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.05(t,  $J$ = 4.50 Hz, 4H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 3.79(t,  $J$ = 5.03 Hz, 4H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 3.67-3.61(m, 24H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.10(s, 6H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 156.0(C-g), 156.7(C-j), 152.5(C-e), 147.2(C-h), 143.6(C-f), 143.4(C-l), 126.1(C-c), 124.6(C-b), 122.5(C-a), 111.5(C-d), 105.3(C-i), 100.8(C-k), 70.7-70.6, 69.6, 67.4, ( $\text{OCH}_2$ ), 68.5( $\text{ArOCH}_2$ ), 65.0( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 52.1( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 39.2( $\text{CH}_3\text{N}$ ) ppm. MALDI-TOF:  $\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_{13}$  calculado: 968. Encontrado (969.5m/z).

(*E*)-*N,N'*-(2,2'-(5-(clorometil)-1,3-fenileno)bis(oxi)bis(etano-2,1-diil))bis(*N*-metil-4-((*E*)-(4-nitrofenil)diazenil)anilina) (**15**)

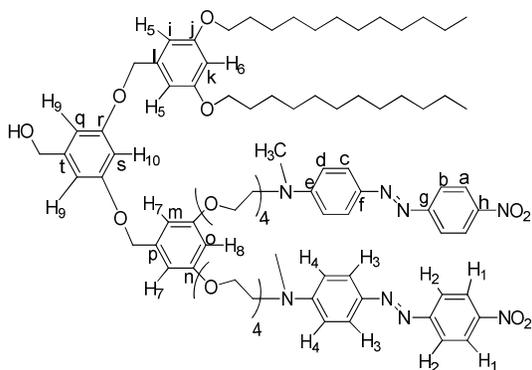


15

En un matraz se colocó el dendrón **G1-RED-PEG-4-S** (0.22 g, 0.44 mmol) en 20 mL de diclorometano anhidro. Posteriormente, se adicionó gota a gota el cloruro de tionilo (0.25 g, 2.2 mmol), la mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 6 h a temperatura ambiente. El producto de la reacción se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se

purificó por cromatografía en columna flash en sílica gel usando mezcla de disolvente acetato de etilo/hexano (8:2). Rendimiento cuantitativo. FTIR (película)  $\nu_{\max}$  = 1254 (C-Cl)  $\text{cm}^{-1}$ .

Síntesis del azodendrón: {3-(3,5-bis-dodeciloxi-benziloxi)-5-[3,5-bis-(2-{2-[2-(2-{metil-[4-(4-nitro-fenilazo)-fenil]-amino}-etoxi)-etoxi]-etoxi)-etoxi]-benziloxi]-fenil}-metanol (G2-RED-PEG-4-P)



G2-RED-PEG-4-P

En un matraz redondo se colocó el intermediario clorado (**14**) (0.224 g, 0.022 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.11 g, 0.082 mmol) y 18-C-6 en 50 mL de acetona anhidra. La mezcla de reacción se calentó a reflujo. Posteriormente, se adicionó el dendrón **G1.5-S** (0.123 g, 0.02 mmol) y la reacción se dejó en agitación constante por 48 h. La mezcla de reacción se filtró y se concentró a presión reducida. El

producto crudo se purificó por cromatografía en columna en sílica gel con mezcla de disolventes acetato de etilo/hexano (8:2, 9:1, 100). Rendimiento 45%. FTIR (película)  $\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3442 (O-H), 2920, 2852(C-H), 1594, 1514(C=C), 1445(N=N), 1375(C-H), 1336( $\text{NO}_2$ ), 1136(aril-O-CH, asimétrico), 1102 (C-O-C), 1067(aril-O-CH, simétrico), fuera del plano 857(C-N), 826(C-H), 755, 725(C-H) y 686(C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 8.21(d,  $J$ = 9.10 Hz, 4H, H-1), 7.82 (d,  $J$ = 9.10 Hz, 4H, H-3), 7.80(d,  $J$ = 9.10 Hz, 4 H), 6.68(d,  $J$ = 9.10 Hz, 4H, H-4), 6.57(m, 2H, H-5), 6.56(d,  $J$ = 2 Hz, 2H, H-9), 6.53(d,  $J$ = 2 Hz, 2H, H-7), 6.49(t,  $J$ = 2 Hz, 1H, H-10), 6.41(t,  $J$ = 2 Hz, 1H, H-6), 6.39(t,  $J$ = 2 Hz, 1H, H-8), 4.84 (s, 4 H,  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}$ ), 4.52 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.99 (t,  $J$ = 4.43 Hz, 4H,  $\text{ArOCH}_2$  de la cadena tetraetilenglicol), 3.84 (t,  $J$ = 6.53 Hz, 4H,  $\text{ArOCH}_2$  de la cadena alifática), 3.73 (t,  $J$ = 4.98 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.60-3.54(m, 24 H,  $\text{OCH}_2$  cadena de tetraetilenglicol), 3.03(s,

6H, CH<sub>3</sub>N), 1.78-1.71(m, 4H), 1.46-1.39(m, 4H, ArO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.34-1.25(m, 32 H, CH<sub>2</sub> de la cadena alifática), 0.80(t, *J*= 6.56 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 160.5(C-b), 160.1(C-j), 160.1(C-r), 160.0(C-n), 152.6(C-e), 147.3(C-h), 143.7(C-f), 143.5(C-t), 139.3(C-l), 138.9(C-p), 126.2(C-c), 124.6(C-g), 122.5(C-a), 111.6(C-d), 106.0(C-i), 105.7(C-q), 105.6(C-m), 101.3(C-s), 101.1(C-k), 100.7(C-o), 70.8(ArOCH<sub>2</sub>Ar), 70.-70.1, 69.9, 69.6, 67.5(OCH<sub>2</sub> de la cadena de tetraetilenglicol), 68.6(ArOCH<sub>2</sub> de la cadena alifática), 68.1(ArOCH<sub>2</sub> de la cadena de tetraetilenglicol), 65.2(CH<sub>2</sub>OH), 52.2(CH<sub>2</sub>N), 39.3(CH<sub>3</sub>N), 31.9(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.6-29.3(CH<sub>2</sub> de la cadena alifática), 26.0(ArO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 22.7(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 14.1(CH<sub>3</sub>) ppm. MALDI-TOF: C<sub>87</sub>H<sub>120</sub>N<sub>8</sub>O<sub>17</sub> calculado: 1548. Encontrado (1548.19 m/z).

---

## Conclusiones

- Se sintetizaron tres nuevas series de azodendrones tipo Fréchet con mesógenos de azobenceno unidos vía un espaciador flexible de tetra-etilenglicol y en algunos casos se incorporaron cadenas alifáticas en la periferia. Los rendimientos de los dendrones de primera y segunda generación en promedio son aceptables alrededor del 60% y 45%, respectivamente. Las estructuras de los intermediarios y los azodendrones de primera y segunda generación fueron caracterizados por espectroscopía de RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  y FTIR. El peso molecular de estos azodendrones se determinó por espectrometría de masas MALDI-TOF.
- Las propiedades termotrópicas de los azodendrones de primera y segunda generación fueron evaluadas por DSC y estudiadas por microscopia de luz polarizada. El azodendron **G1-RED-PEG-4-S** presentó comportamiento líquido-cristalino termotrópico, formando una mesofase esméctica tipo A (SmA) enantiotrópico. Así como el azodendron **G1-RED-PEG-4-A** presento la misma mesofase. Por su parte, los azodendrones **G2-RED-PEG-4-S**, **G2-RED-PEG-4-P** y **G2-RED-PEG-4-S** no presentaron comportamiento líquido-cristalino termotrópico.
- La incorporación de las cadenas alifáticas en la periferia de la arquitectura dendrónica de **G1-RED-PEG-4-A**, **G1-RED-PEG-4-O** y **G1-RED-PEG-4-C** actuó como un plastificante interno, reduciendo la temperatura de fusión y de cristalización.
- Los azodendrones **G1-PEG-4-O** y **G1-PEG-4-C**, que contienen mesógenos de azobenceno de bajo momento dipolar, no presentaron la formación de una mesofase. Por su parte, en los azodendrones **G2-PEG-4-O** y **G2-PEG-4-C** no se observó ningún indicio de una estructura ordenada, ya que éstos son

---

completamente amorfos. La polaridad del mesógeno resultó ser una propiedad importante en la formación de la mesofase líquido-cristalino.

- Los azodendrones **G1-RED-PEG-4-A**, **G1-PEG-4-O** presentaron buenas estabildades térmicas con valores de  $T_{10}$  arriba de 300 °C y el azodendron **G1-PEG-4-C** con un valor de  $T_{10}$  de 200 °C. Sin embargo, para los azodendrones **G2-RED-PEG-4-A**, **G2-PEG-4-O** y **G2-PEG-4-C** la estabilidad térmica disminuyo entre 6 y 12% con respecto a los azodendrones de primera generación, debido a la poca fuerza de cohesión que hay entre los mesógenos.
- Los azodendrones **G1-RED-PEG-4-A**, **G1-RED-PEG-4-S**, **G2-RED-PEG-4-A** y **G2-RED-PEG-4-P** mostraron una banda de absorción en la región visible en  $\lambda_{\max}$ = 490 nm. Las transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  están sobrepuestas e invertidas en escala de energía, perteneciendo a la categoría de los pseudoestilbenos. Por su parte, los azodendrones **G1-PEG-4-O**, **G1-PEG-4-C**, **G2-PEG-4-O** y **G2-PEG-4-C**, presentaron una banda de absorción en la región visible en  $\lambda_{\max}$ = 409 nm. La transición electrónica  $n \rightarrow \pi^*$  esta parcialmente sobrepuesta, perteneciendo a la categoría de los amino-azobencenos. Las propiedades ópticas en las diferentes generaciones subsecuentes no se ven afectadas.
- Por último, el azodendron **G1-RED-PEG-4-S** en película mostró trazas de agregados H y J. Los dendrones de primera generación con azobenceno amino-nitro sustituido mostraron propiedad líquido-cristalina. Esto les confiere que sean buenos prospectos para el diseño de dispositivos opto-electrónicos.

---

## Referencias

1. Goodby, J. W. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1855.
2. Shibaev, V.; Bobrovsky, A.; Boiko, N. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 729.
3. Goodby, J. W.; Bruce, D. W.; Hird, M.; Imrie, C.; Nea, M. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2631.
4. Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139.
5. Eich, M.; Wendorff, J. H.; Reck, B.; Ringsdorf, H. *Macromol. Rapid Commun.* **1987**, 8, 59.
6. Natansohn, A.; Rochon, P. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1387.
7. Liu, Y. J.; Dai, H. T.; Sun, X. W. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 2982.
8. Knobloch, H.; Orendi, H.; Biichel, M.; Seki, T.; Ito, S.; Knoll, W. *J. Appl. Phys.* **1995**, 77, 481.
9. Ikeda, T. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2037.
10. Anderle, K.; Birenheider, R.; Werner, M. J. A.; Wendorff, J. H. *Liq. Cryst.* **2006**, 33, 1419.
11. Viswanathan, N. K.; Kim, D. Y.; Bian, S.; Williams, J.; Liu, W.; Li, L.; Samuelson, L.; Kumarab, J.; Tripathy, S. K. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1941.
12. Matharu, A. S.; Jeevaa, S.; Ramanujam, P. S. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1868.
13. Peris, S.; Tyslkowski, B.; Ronda, J. C.; Garcia-Valls, R.; Reina, J. A.; Giamberinil, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 5426.
14. Tsutsumi, O.; Kitsunai, T.; Kanazawa, A.; Shiono, T.; Ikeda, T. *Macromolecules.* **1998**, 31, 355.
15. Labarthe, F. L.; Freiberg, S.; Pellerin, C.; Pézolet, M.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Macromolecules.* **2000**, 33, 6815.
16. Chen, W.; Wei, X.; Balazs, A. C.; Matyjaszewski, K.; Russell, T. P. *Macromolecules.* **2011**, 44, 1125.

17. Alam, M. D. Z.; Ogata, T.; Kuwahara, Y.; Kurihara. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2010**, 529, 25.
18. Corvazier, L.; Zhao, Y. *Macromolecules.* **1999**, 32, 3195.
19. Tong, X.; Cui, L.; Zhao, Y. *Macromolecules.* **2004**, 37, 3101,
20. Yu, H.; Kobayashi, T. *Molecules.* **2010**, 15, 570.
21. Ikeda, T.; Wu, Y.; *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 2131.
22. Vögtle, F.; Richardt, G.; Werner, N. *Dendrimer Chemistry.* ed. Wiley-VCH, Verlag Gmbh, Co. Kga, Weinheim, **2009**.
23. Gao, C.; Yan, D. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 183.
24. Holister, P.; Román, V. C.; *Dendrimers thecnology White Papers nr. 6*, ed. Científica **2003**.
25. Hobson, L. J.; Harrison, R. M. *in Solid State and Materials Science.* **1997**, 2, 683.
26. Delonclea, R.; Caminadea, Anne-Marie. *J. Photochem. Photobiol. C.* **2010**, 11, 25.
27. Yager, K. G.; Barrett, C. J. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2006**, 182, 250.
28. Astruc, D.; Boisselier, E.; Ornelas, C. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1857.
29. Marcosa, M.; Serrano, J. L. *An. Quím.* **2009**, 105, 103.
30. Singh, S. *Phys. Rep.* **2000**, 324, 107.
31. Engel, M.; Hisgen, B.; Keller, R.; Kreuder, W.; Reck, B.; Ringsdorf, H.; Schmidt, Hans-Werner.; Tschirner, P. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1009.
32. Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1485.
33. Goodby, J. W.; Saez, I. M.; Tuffin, R. P.; Mackenzie, G.; Auzély-Velty, R.; Benvegna, T.; Plusquellec, D. *Chem. Commun.* **1998**, 19, 2057.
34. Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2869.
35. Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; iesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4832.
36. Yang, Sheng-Hsiung.; Hsu, Chain-Shu. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 2713.

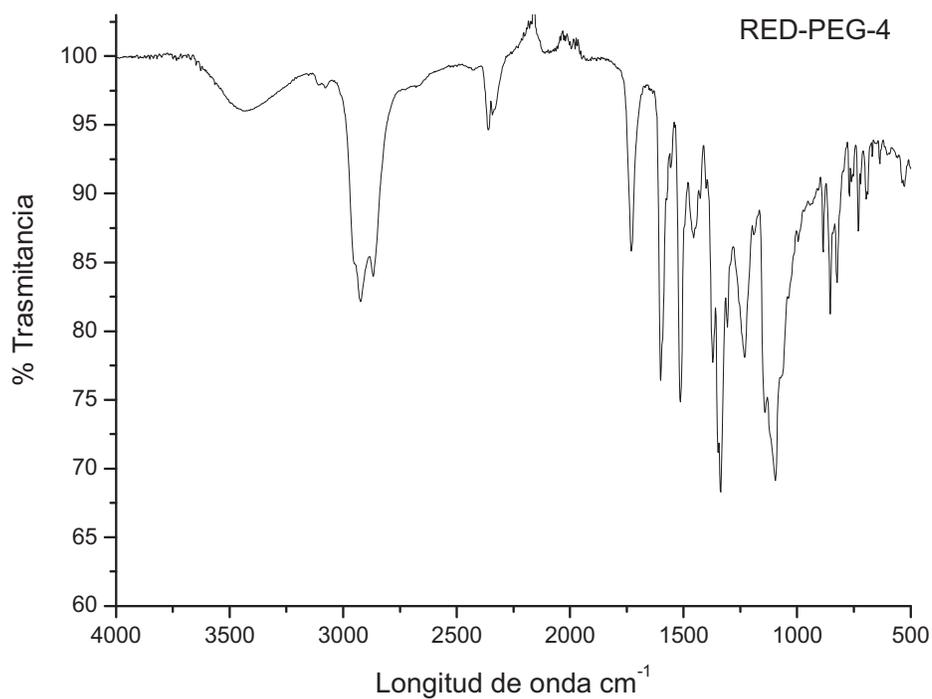
- 
37. Kumar, S. *Liquid crystals experimental study of physical properties and phase transition*, ed. Satyendra Kumar. Cambridge university press. **2001**, pág. 29-62.
38. Steve, E.; Sambles, R. *The optics of thermotropic liquid crystals*, ed. Taylor and francis, **1998**, pág. 307.
39. kumar, S. *The liquid crystals book series chemistry of discotic liquid crystals from monomer to polymers*, ed. CRC press Taylor and Francis, **2011**, pág. 1-42.
40. Demus, D.; J. Goodby, J. G. W.; Gray, H. W.; Spress, V. Vill wiley. *Handbook of liquid crystal high molecular weight liquid crystal*, vol. 3, ed. Wiley VCH. **1998**, pág. 42.
41. Lenz, R. W. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 977.
42. Shibaev, V. P.; Platé, N. A. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1589.
43. Wurm, F.; Frey, H. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 1.
44. Singh, S. K.; Lohiya, G. K.; Limburkar, P. P.; Dharbale, N. B.; Mourya, V. K. *Asian J. Pharm.* **2009**, 178.
45. Tomalia, D. A. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 294.
46. Inoue, K. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 453.
47. Voit, B. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 2505.
48. Gao, C.; Yan, D. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 183.
49. Esfand, R.; Tomalia, D. A. *DDT.* **2001**, 6.
50. Challa, T.; Goud, A.; Baskar, S.; Chandra, M. C.; Jukuri, R. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* **2011**, 9, 88.
51. Bosman, A. W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665.
52. Irfan, M.; Seiler, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 1169.
53. Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638.
54. Newkome, G. R.; Shreiner, C. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6338.
55. Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F. *Dendrimers and Dendrons Concepts, Syntheses, Applications.* ed. Wiley- VCH, **2002**, pág. 15-145.

- 
56. Tomalia, D.A.; Fréchet, J. M. J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2719.
57. Boas, U.; Christensen, J. B.; Heegaard, P. M. H. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3785.
58. Newkome, G. R.; Shreiner, C. D. *Polym.* **2008**, *49*, 1.
59. Ambade, A. V.; Chen, Y.; Thayumanavanz, S. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1052.
60. Hourani, R.; Kakkar, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 947.
61. Newkome, G. R. *Advances In Dendritic Macromolecules*, vol. 2. ed. Greenwich, Connecticut, **1995**, pág. 2-42.
62. Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F. *Dendritic Molecules Concepts Syntheses Perspectives*, ed. VCH Verlagsgesellschaft mbH, **1996**, Pág. 107-112.
63. Grayson, S. M.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819.
64. Kwock, E. W.; Neenan, T. X.; Miller, T. M. *Chem. Mater.* **1991**, *3*.
65. McGrath, D. V. *Mol. Pharmaceutics.* **2005**, *2*, 253.
66. Matthews, O. A.; Shipway, A. N.; Stoddart, J. F. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1.
67. Caminade, Anne-Marie.; Laurent, R.; Delavaux-Nicota, B.; Majoral, Jean-Pierre. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 217.
68. Tuuttila, T.; Lipsonen, J.; Lahtinen, M.; Huuskonen, J.; Rissanen, K. *Tetrahedron.* **2008**, *64*, 10590.
69. Kumar, P.; Meena, K. P.; Kumar, P.; Choudhary, C.; Thakur, D. S.; Bajpayee, P. *JITPS.* **2010**, *1*, 252.
70. Caminade, Anne-Marie.; Laurent, R.; Majoral, Jean-Pierre. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2005**, *57*, 2130.
71. Nanjwadea, B. K.; Bechraa, H. M.; Derkara, G. K.; Manvia, F. V.; Nanjwade, V. K. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2009**, *38*, 185.
72. Oliveira, J. M.; Salgado, A. J.; Sousac, N.; Manoa, J. F.; Reisa, R. L. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1163.
73. Boas, U.; Christensen, J. B.; Heegaard, P. M. H. *Dendrimers in Medicine and Biotechnology New Molecular Tools*, **2006**, pág. 62.

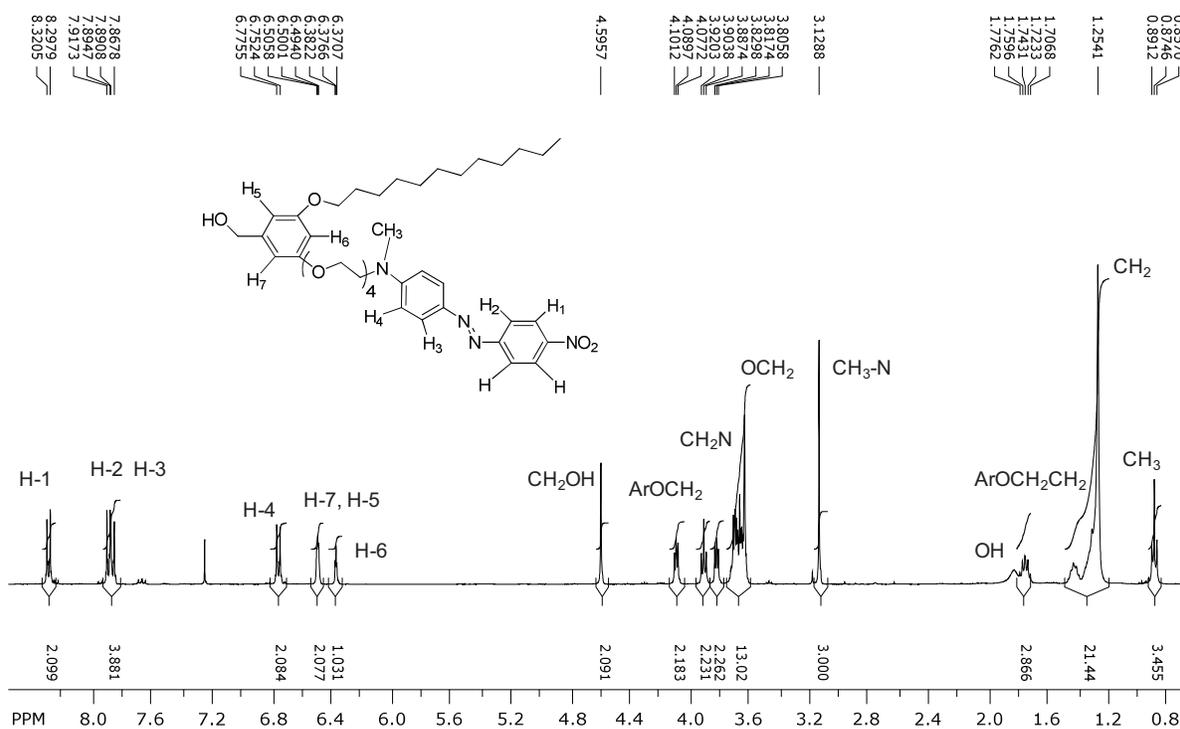
- 
74. Adronov, A.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* **2000**, 18, 1701.
75. Ceroni, P.; Venturi, M. *Aust. J. Chem.* **2011**, 64, 131.
76. Tully, D. C.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* **2001**, 14, 1229.
77. Astruc, D.; Chardac, F. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2991.
78. Viñuales, A. I.; Serrano, J. L.; Giménez, R.; Piñol, M.; Tomczyk, J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 3499.
79. Barbera, J.; Donnio, B.; Gehringer, L.; Guillon, D.; Marcos, M.; Omenata, A.; Serrano, J. L. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4093.
80. Martín-Rapún, R.; Serrano, José-Luis.; Sánchez-Ferrer, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 1604.
81. Shibaev, V. P. *Liq. Cryst.* **2006**, 33, 1497.
82. Saez, I. M.; Goodby, J. W. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 26.
83. Ponomarenko, S. A.; Rebrov, E. A.; Bobrovsky, A. Y.; Boiko, N. I.; Muzafarov, A. M.; Shibaev, V. P. *Liq. Cryst.* **2006**, 33, 1501.
84. Donnio, B.; Buathong, S.; Bury, I.; Guillon, D. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1495.
85. Percec, V. *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 2031.
86. Rau, H. In: J.K. Rabek (ed) *Photochemistry and Photophysics*, vol. II, CRC Press, Boca Raton, Florida, **1990**, pág. 119.
87. Yager, K. G.; Barrett, C. J. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2006**, 182, 250.
88. Barrett, C. J.; Mamiya, Jun-ichi.; Yager, K. G.; Ikeda, T. *Soft Matter.* **2007**, 3, 1249.
89. Chao-Hsien, H.; Kai-Nung, Y.; Sung-Nung, L. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 2296.
90. Kumar, G. S.; Neckers, D. C. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1915.
91. Yua, Y.; Ikeda, T. *J. Photochem. Photobiol. C.* **2004**, 5, 247.
92. Yaroshchuk, O.; Reznikov, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 286.
93. Dirksen, A.; Cola, L. D. *C. R. Chim.* **2003**, 6, 873.
94. Vögtle, F.; Gestermann, S.; Hesse, R.; Schwierz, H.; Windisch, B. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 987.

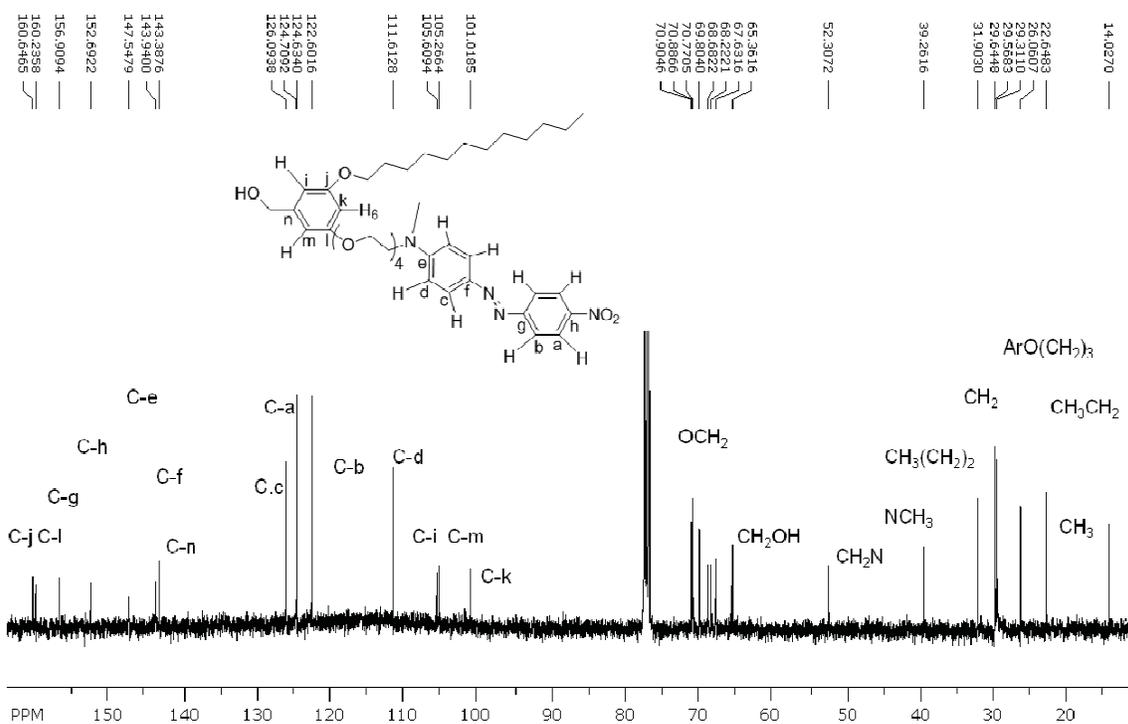
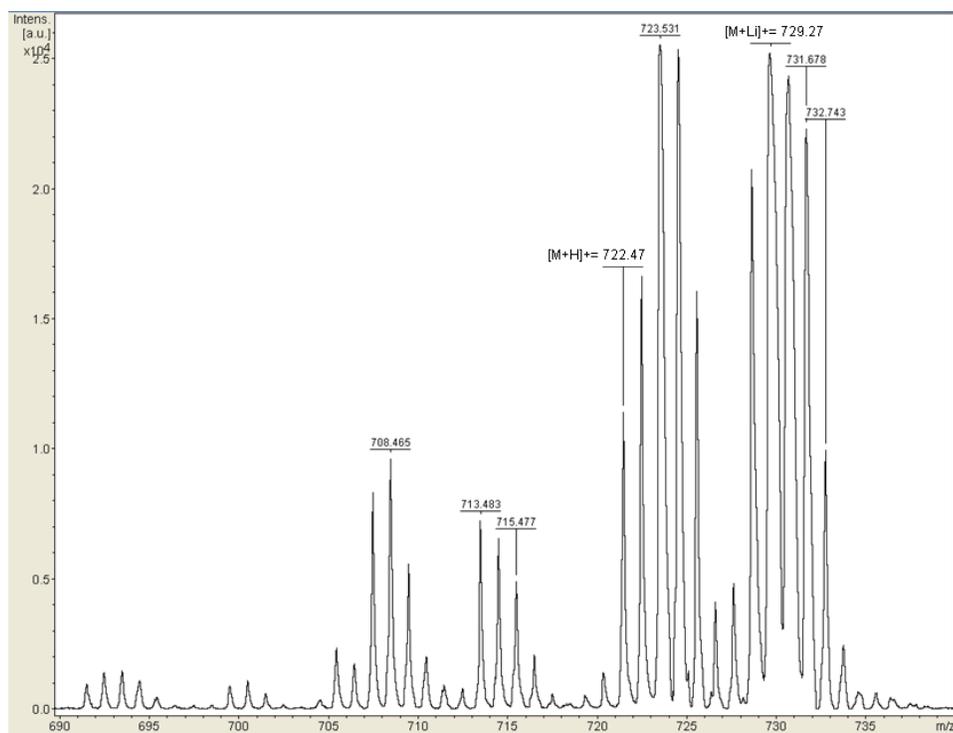
- 
95. Meikelburger, H. B.; Rissanen, K.; Vögtle, F. *Chem Ber.* **1993**, *126*, 1161.
96. Jiang, D. L.; Aida T. *Nature.* **1997**, *388*, 455.
97. Junge, D. M.; McGrath D.V. *Chem Commun.* **1997**, 857.
98. Junge, D.M.; McGrath, D.V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4912.
99. Archut, A.; Vögtle, F.; De Cola, L.; Azzellini, G. C.; Balzani, V.; Ramanujam, P. S.; Berg, R. H. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 699.
100. Puntoriero, F.; Ceroni, P.; Balzani, V.; Bergamini, G.; Vögtle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10714.
101. Archut, A.; Azzellini, G. C.; Balzani, V.; De Cola, L.; Vögtle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12187.
102. Wang, S.; Wang, X.; Li, L.; Advincula, R. C. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 9073.
103. Nithyanandhan, J.; Jayaraman, N.; Davis, R.; Das, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 689.
104. Didehban, K.; Namazi, H.; Entezami, A. A. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 1923.
105. He, Y.; Gu, X.; Guo, M.; Wang, H. *Opt. Mater.* **2008**, *31*, 18.
106. Rivera, E.; Belletête, M.; Natansohn, A.; Durocher, G. *Can. J. Chem.* **2003**, *10*, 1076.
107. Roberto Salazar Morales "Síntesis y caracterización de nuevos azo-polímeros de injerto con espaciadores flexibles de tri y tetraetilenglicol" Tesis de licenciatura UNAM. **2005**, pág. 58.
108. García, T.; Carreón-Castro, M. P.; Gelover-Santiago, A.; Ponce, P.; Romero, M.; Rivera, E. *Des. Monomers Polym.* **2012**, *2*, 159.
109. Demus, D.; Diele, S.; Grande, S.; Sackmann, H. in *Advances in Liquid Crystals*, ed. Glenn H. Brown (New York: Harcourt Brace Jovanovich). **1983**.
110. Wang, G.; Li, M.; Yu, M.; Guo, C.; Chen, X.; Gao, L. G.; Zhou, E. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 867.
111. Imura, K.; Koida, N.; Tanabe, H.; Takeda, M. *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 2569.
112. Imura, K.; Koida, N.; Ohta, R.; Takeda, M. *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 2563.

- 
113. Galli, G.; Chiellini, E.; Ober, C. K.; Lenz, R. W. *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 2693.
  114. Akiyama, E.; Nagase, Y.; Koide, N.; Araki, K. *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 1029.
  115. Percec, V.; Chu, P.; Kawasumi, M. *Macromolecules.* **1994**, *27*, 4441.
  116. Efraín Rodríguez alba "Síntesis y caracterización de nuevos azo-dendrones de primera y segunda generación que contienen unidades de azobenceno amino-nitro sustituidas en la periferia" tesis de maestría UNAM. **2011**, pág. 44.
  117. Jian-feng, L.; Crandall, K. A.; Chu, P.; Percec, V.; Petschek, R. G.; Rosenblatt, C. *Macromolecules.* **1996**, *29*, 7813.
  118. Percec, V.; Chu, P.; Ungar, G.; Zhod, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11441.
  119. Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
  120. Kasha, M. *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55.

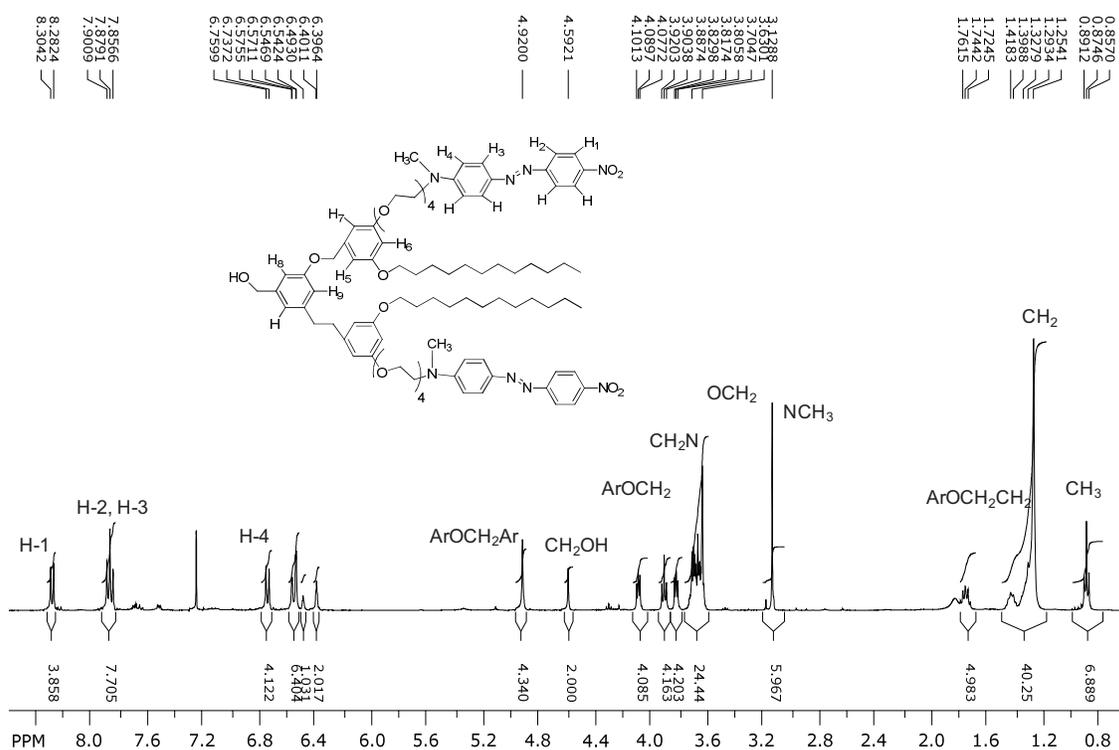
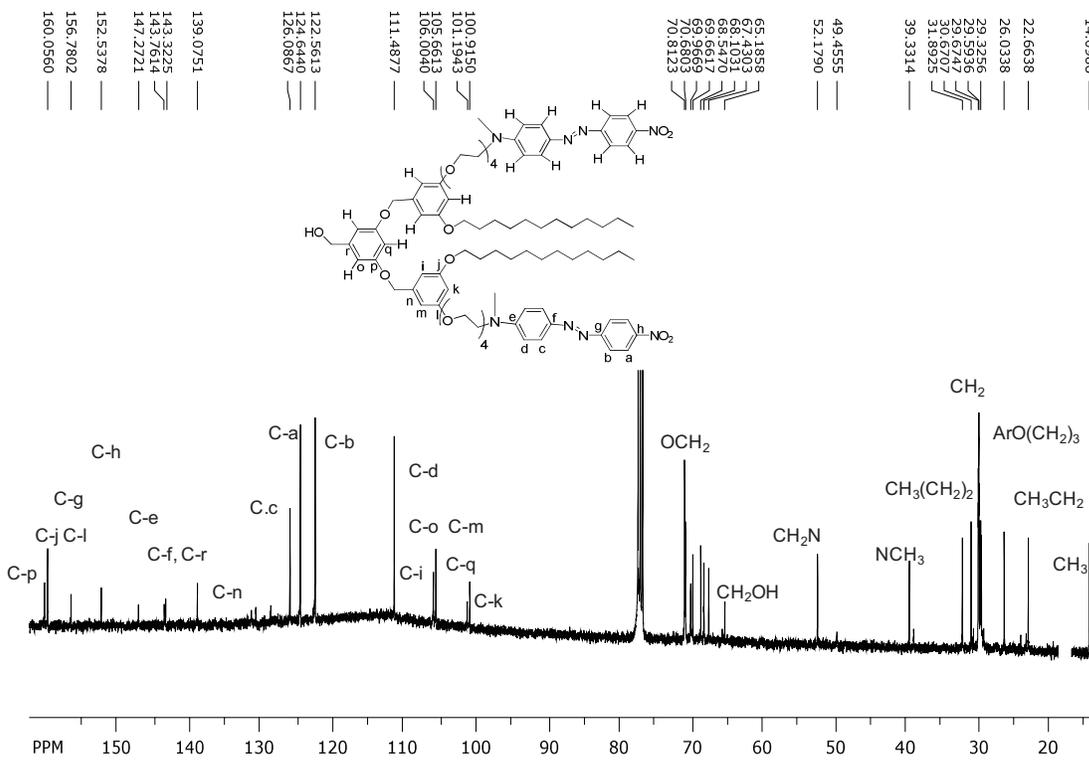


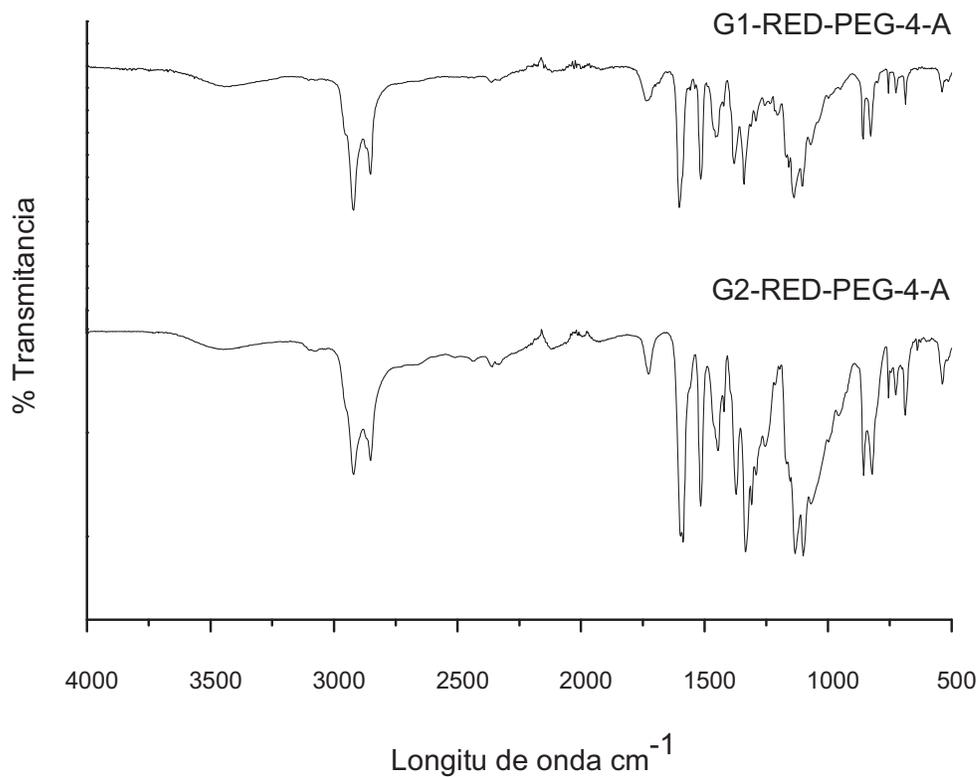
Espectro FTIR del azobenceno RED-PEG-4.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H del dendrón G1-RED-PEG-4-A.

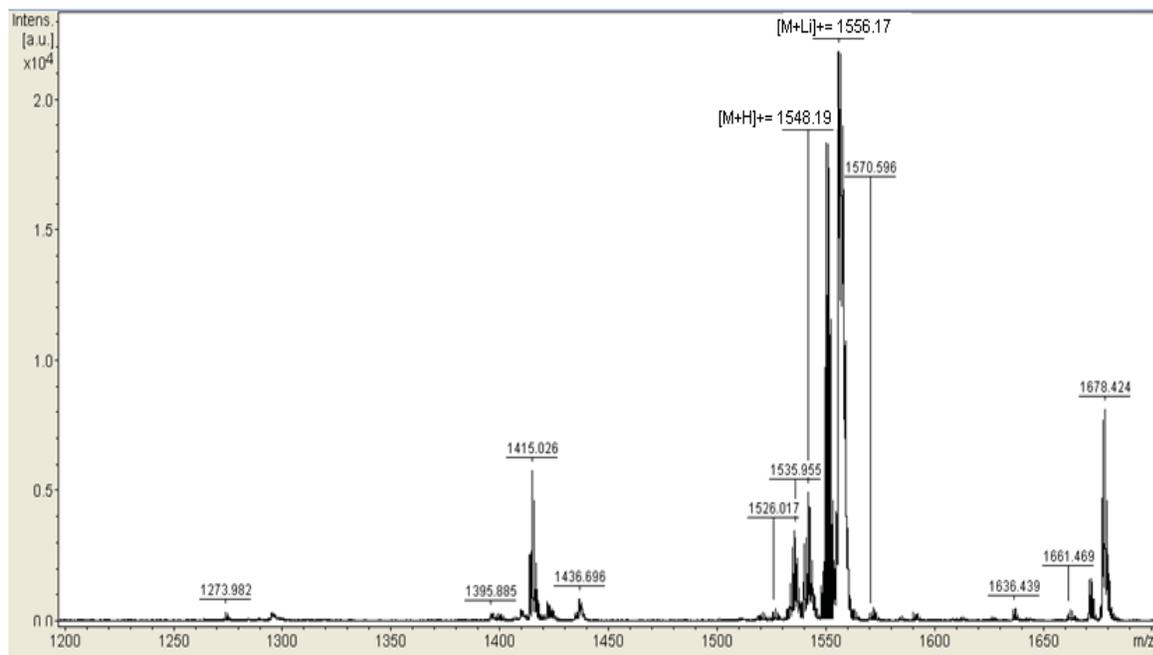
Espectro de RMN <sup>13</sup>C del dendrón G1-RED-PEG-4-A.

Espectro de MALDI-TOF del dendrón G1-RED-PEG-4-A.

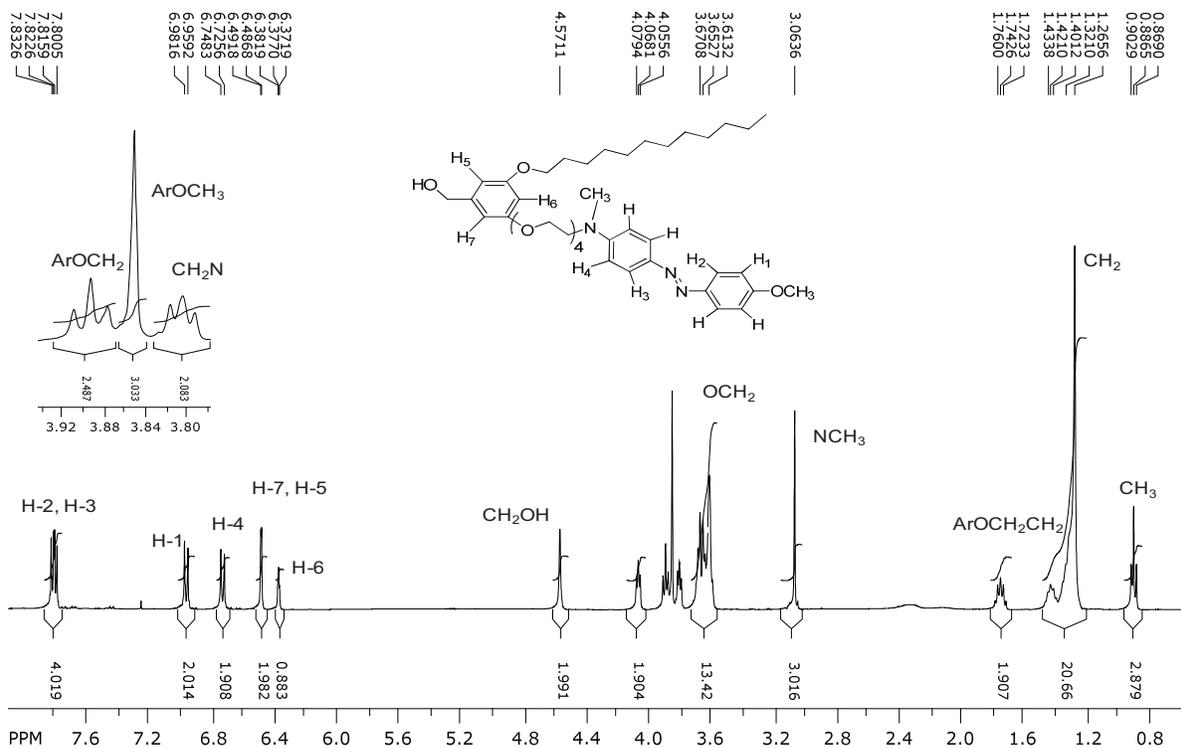
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del dendrón G2-RED-PEG-4-A.Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del dendrón G2-RED-PEG-4-A.



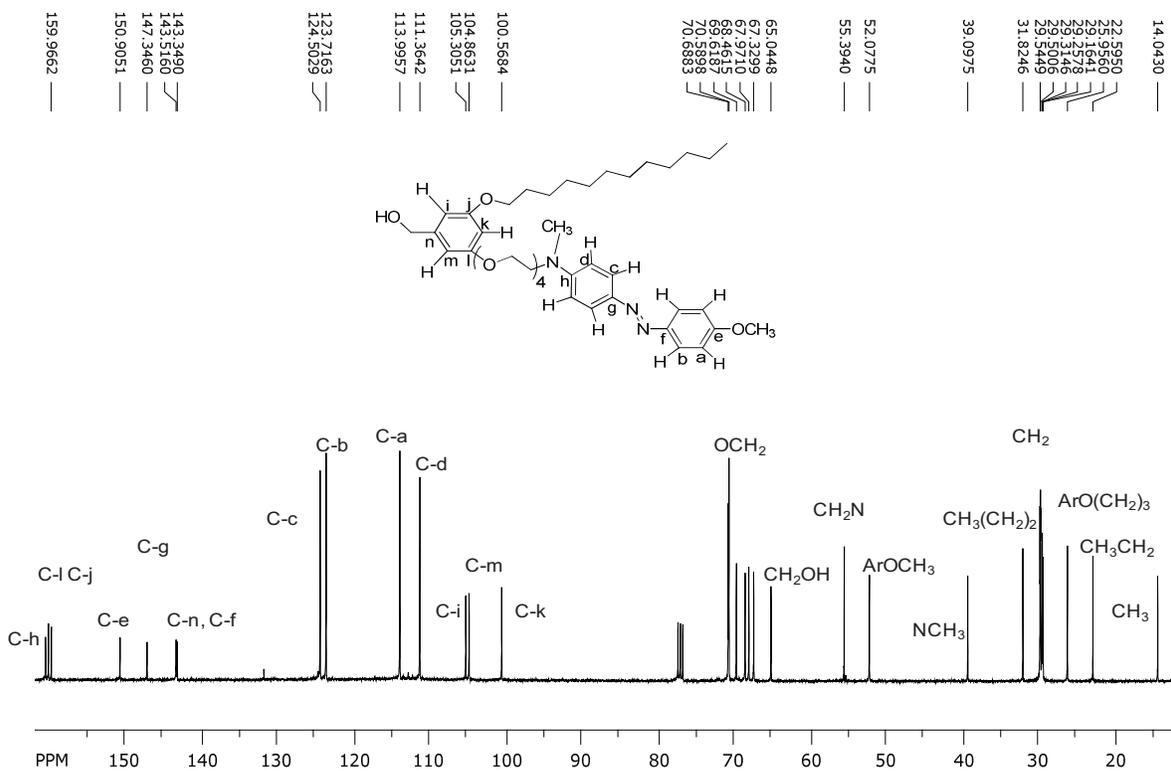
Espectro FTIR de los dendrones G1-RED-PEG-4-A y G2-RED-PEG-4-A.



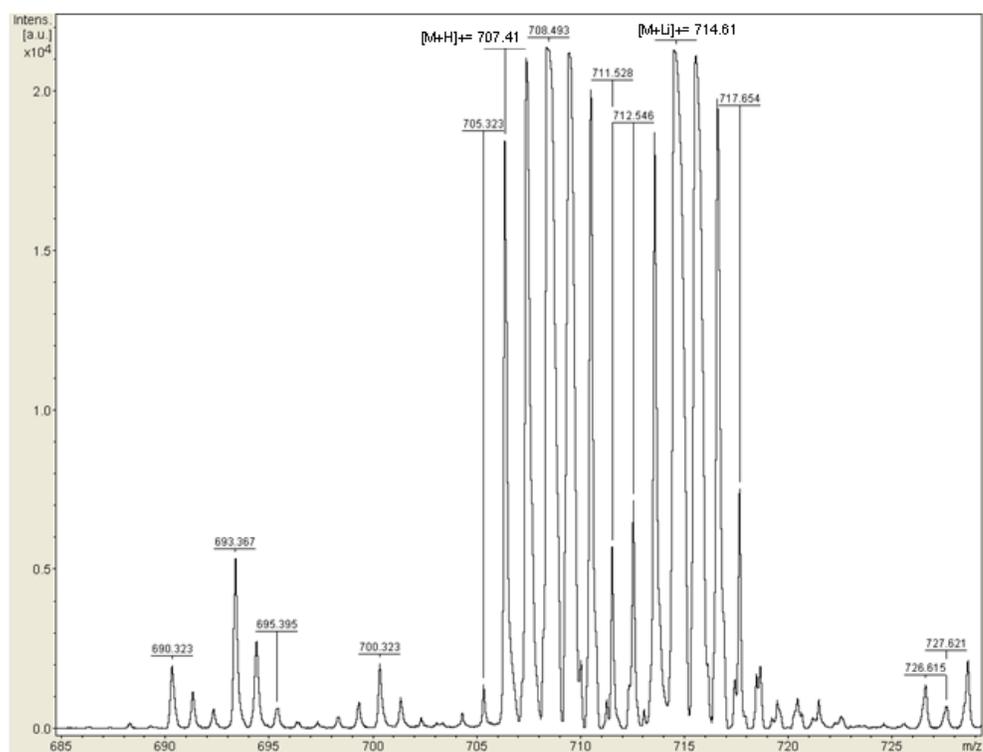
Espectro de MALDI-TOF del dendrón G2-RED-PEG-4-A.



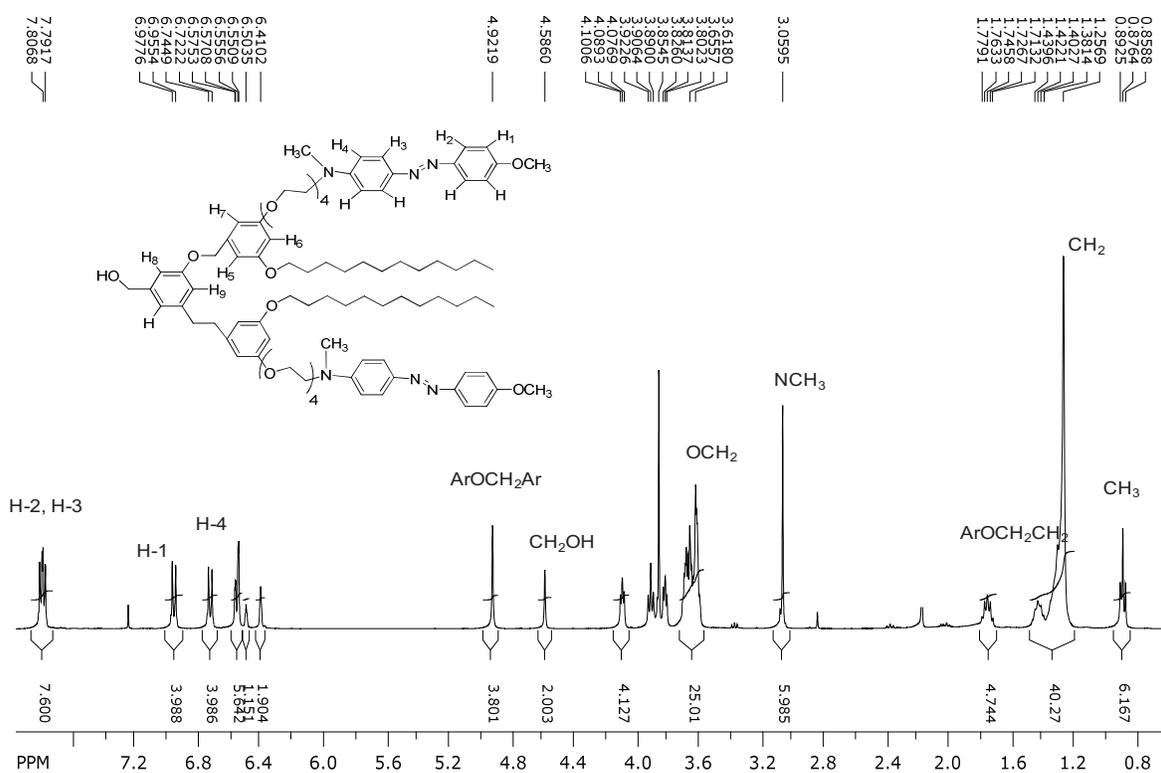
Espectro de RMN <sup>1</sup>H del dendrón G1-PEG-4-O.

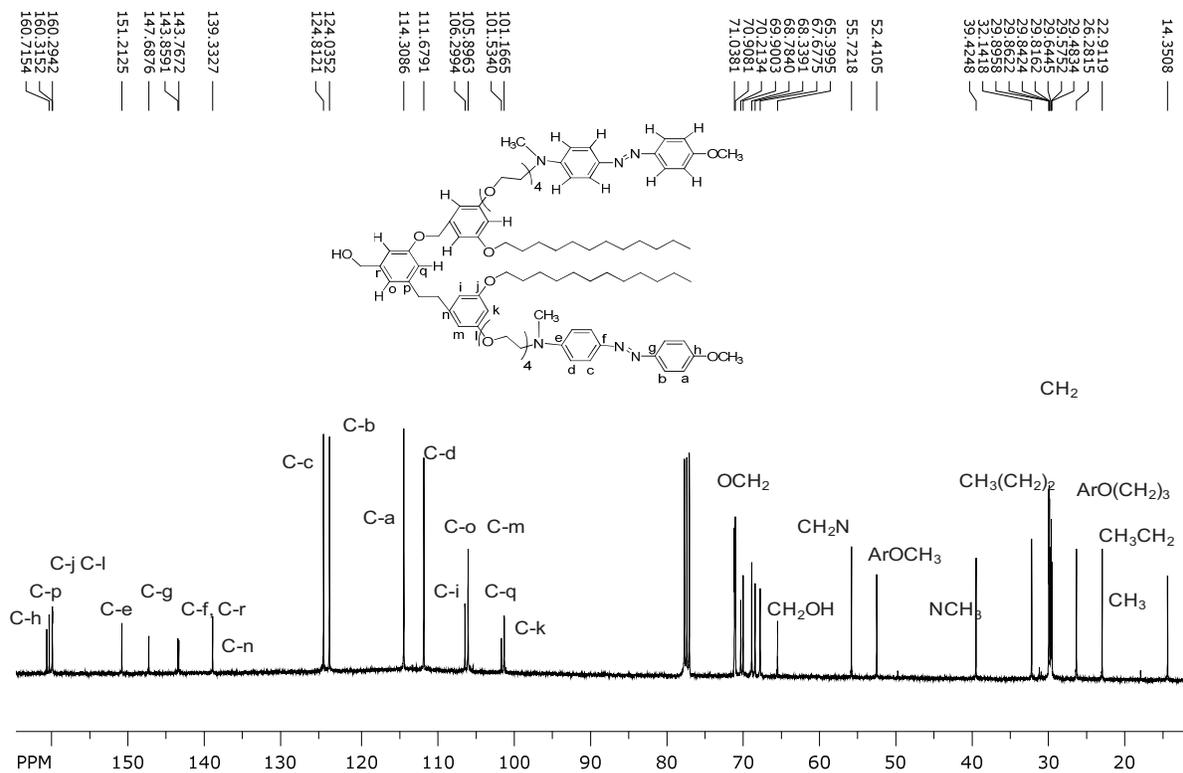
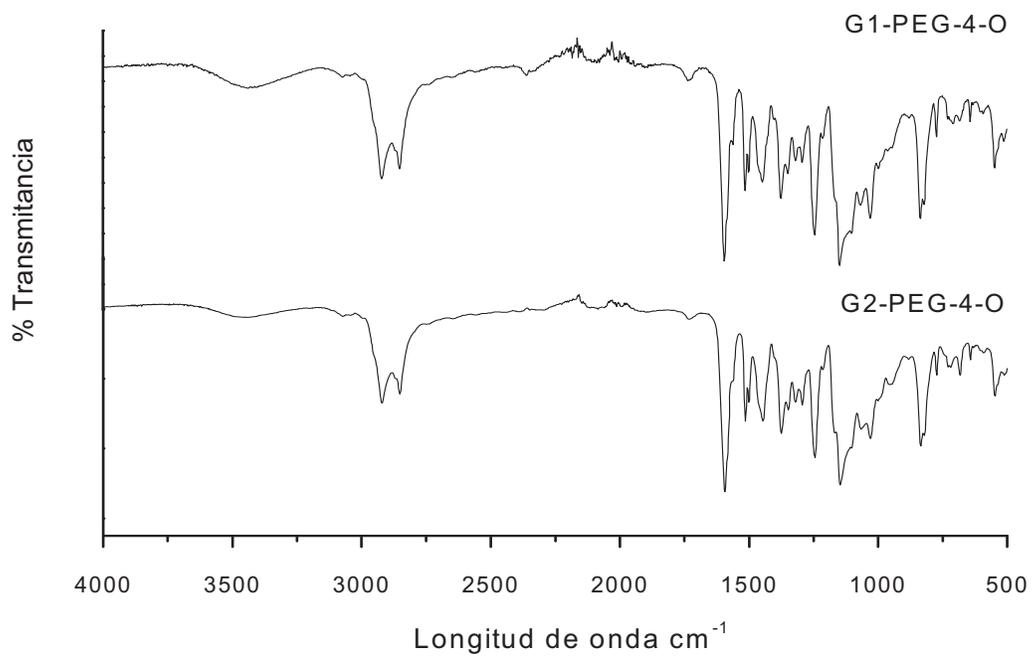


Espectro de RMN <sup>13</sup>C del dendrón G1-PEG-4-O.

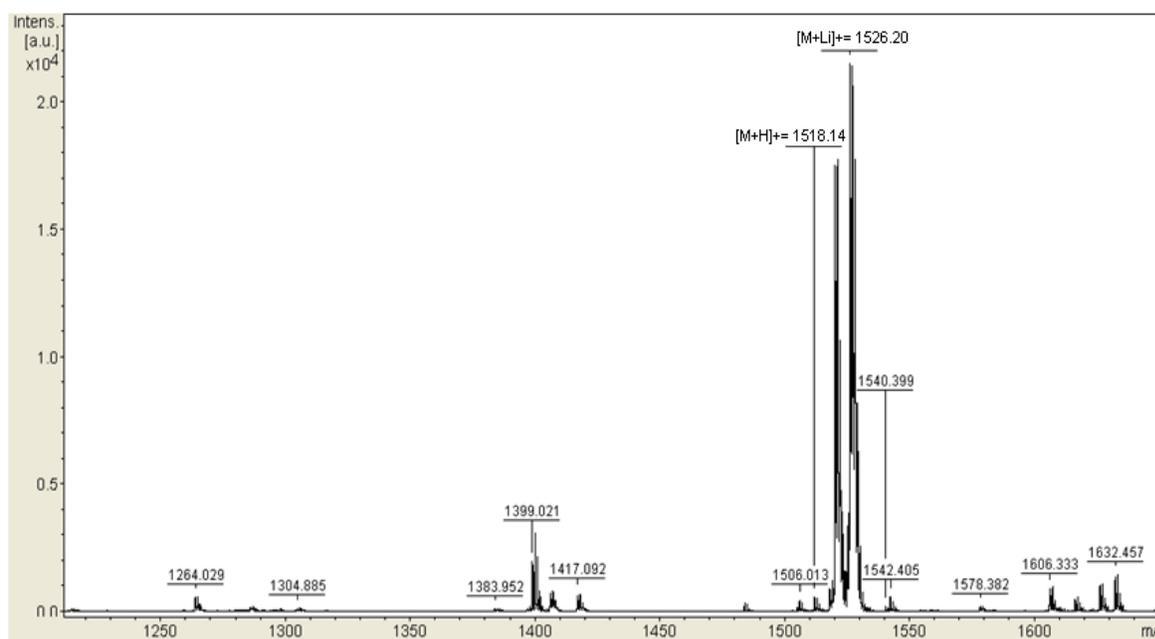


Espectro de MALDI-TOF del dendrón G1-PEG-4-O.

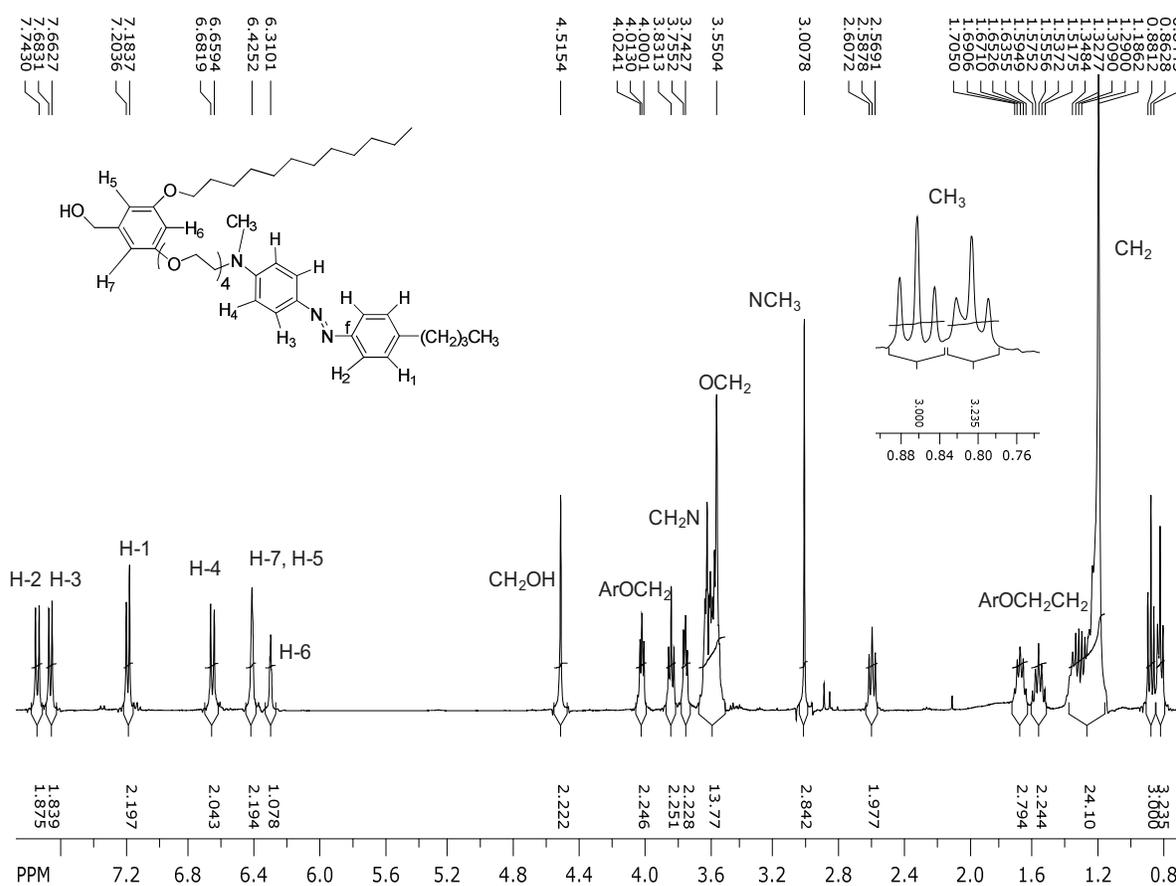
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del dendrón G2-PEG-4-O.

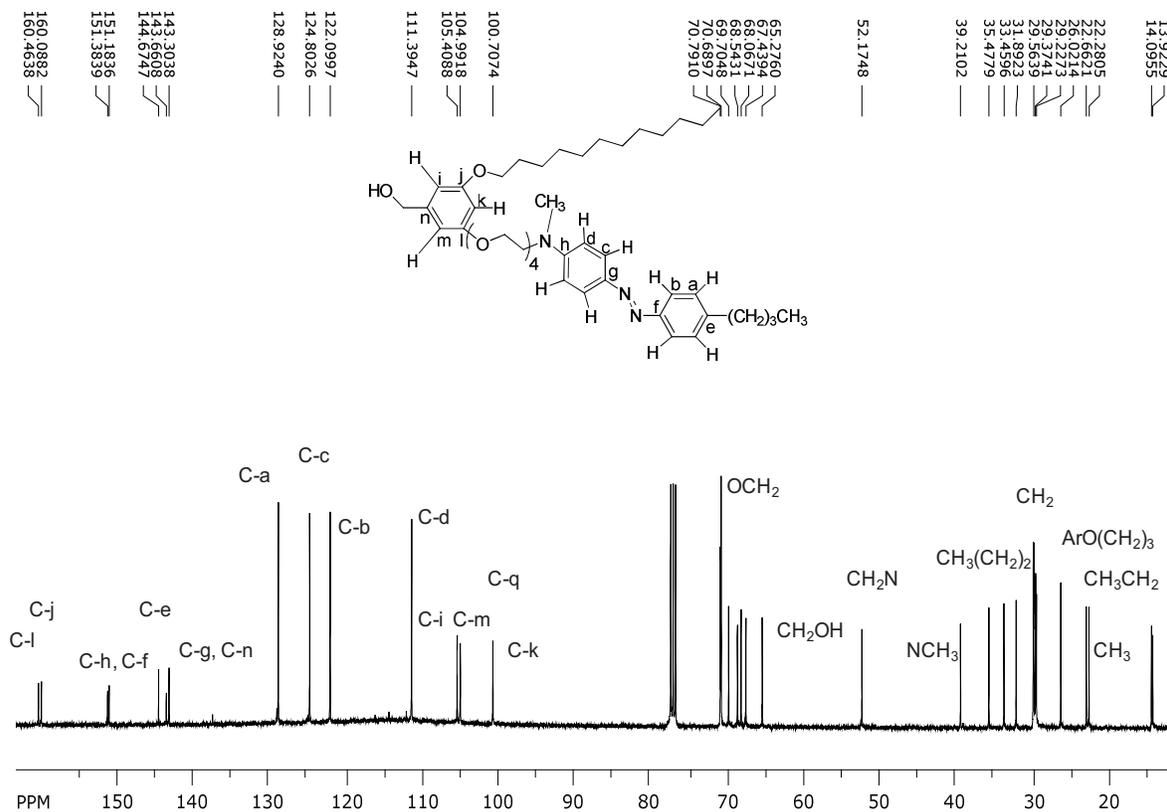
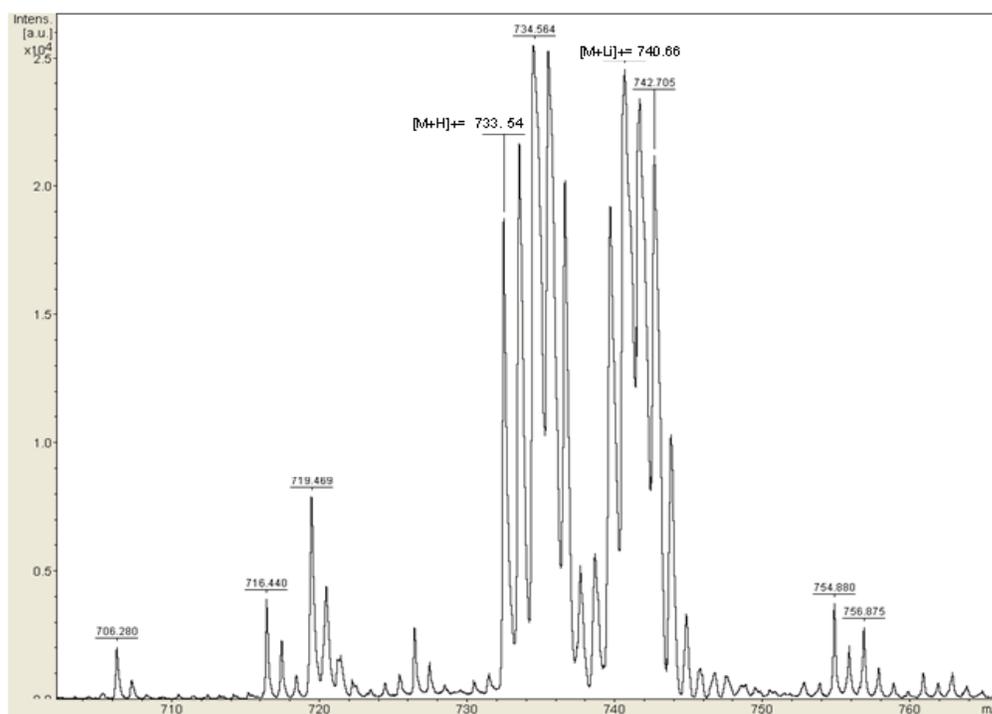
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del dendrón G2-PEG-4-O.

Espectro FTIR de los dendrones G1-PEG-4-O y G2-PEG-4-O.

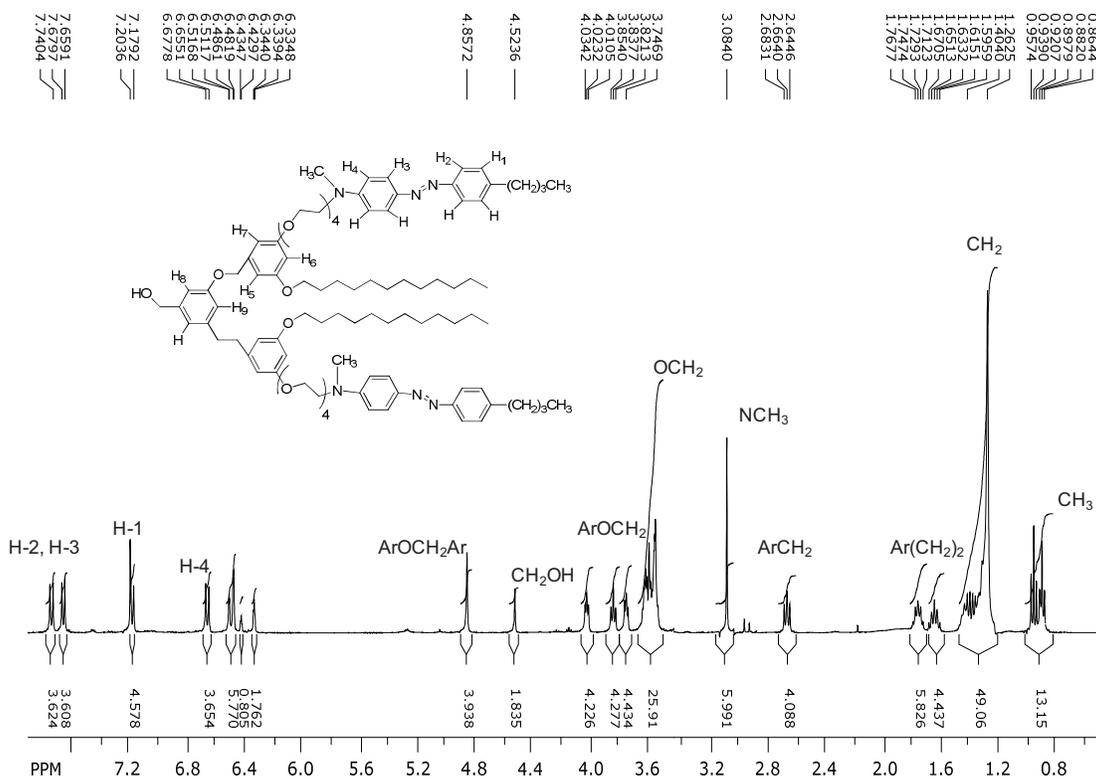


Espectro de MALDI-TOF del dendrón G2-PEG-4-O.

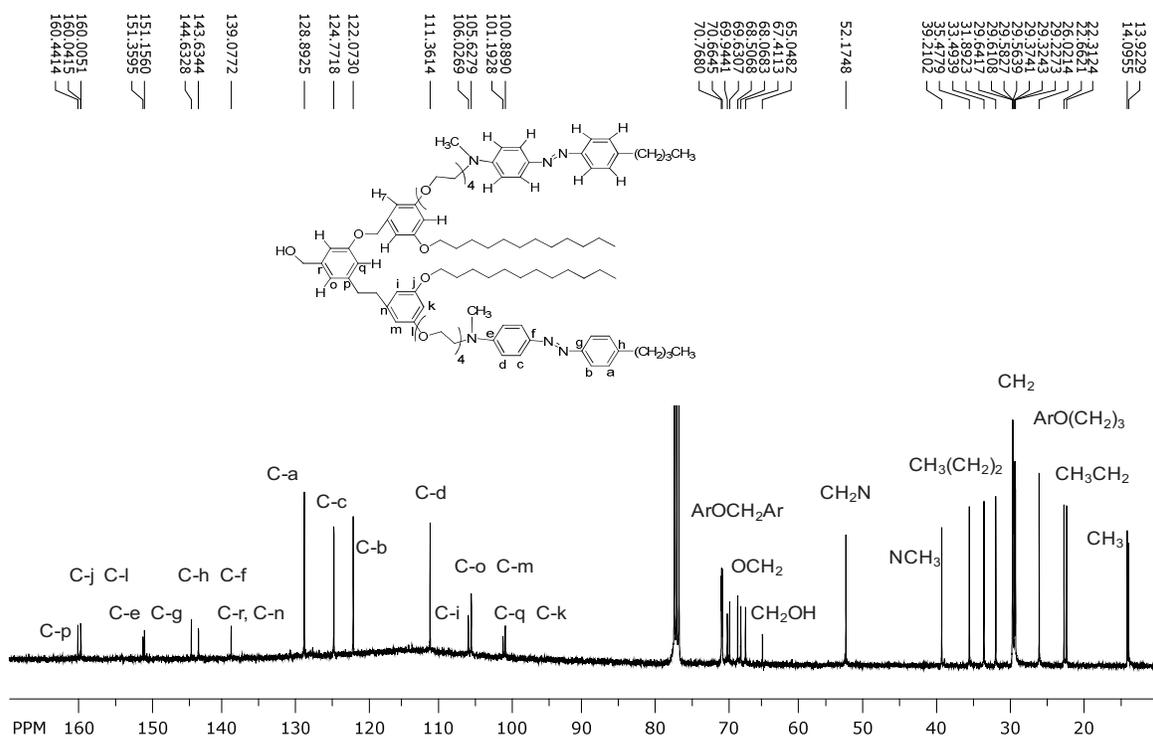
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del dendrón G1-PEG-4-C.

Espectro de RMN <sup>13</sup>C del dendrón G1-PEG-4-C.

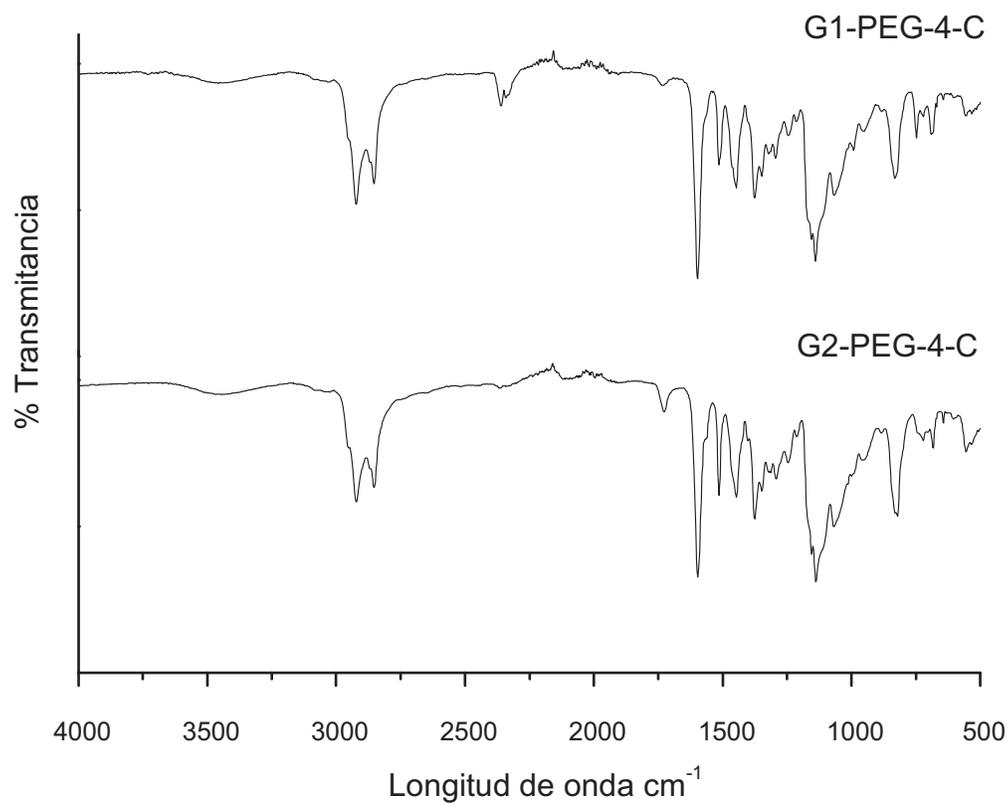
Espectro de MALDI-TOF del dendrón G1-PEG-4-C.



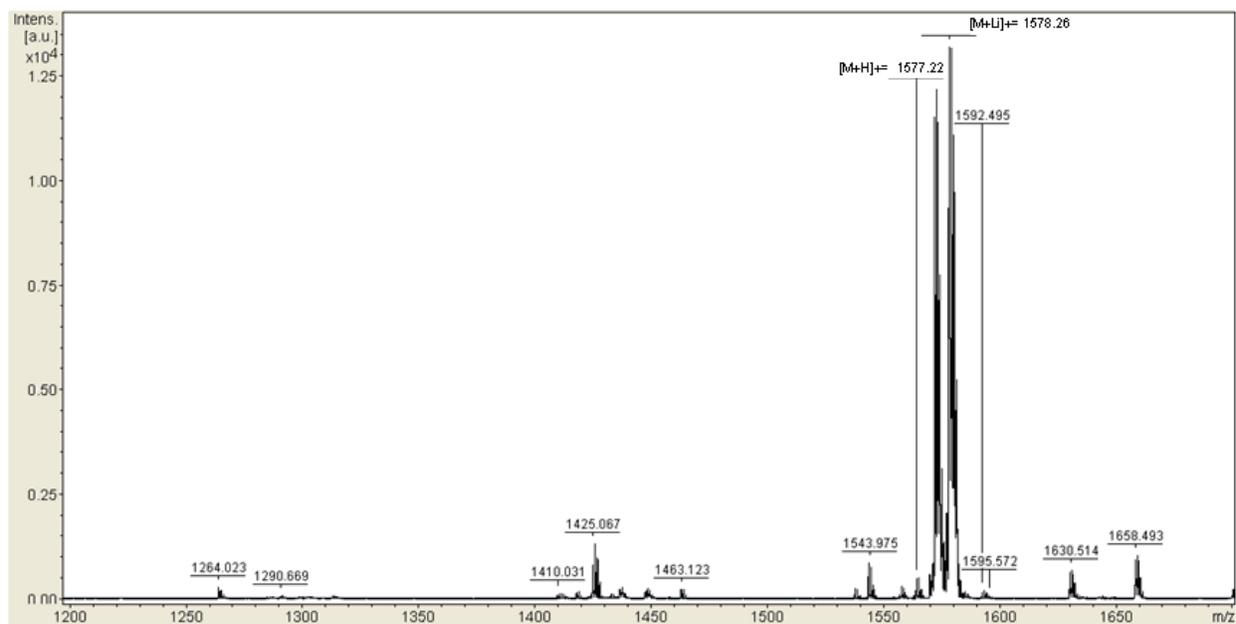
Espectro de RMN <sup>1</sup>H del dendrón G2-PEG-4-C.



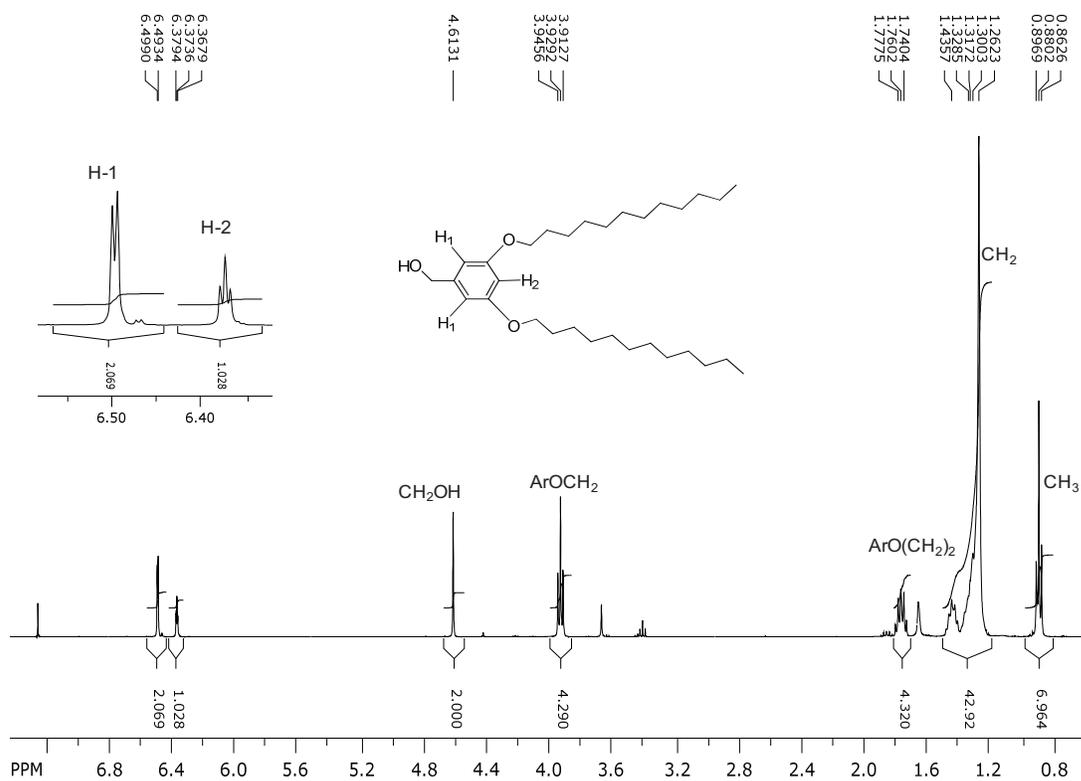
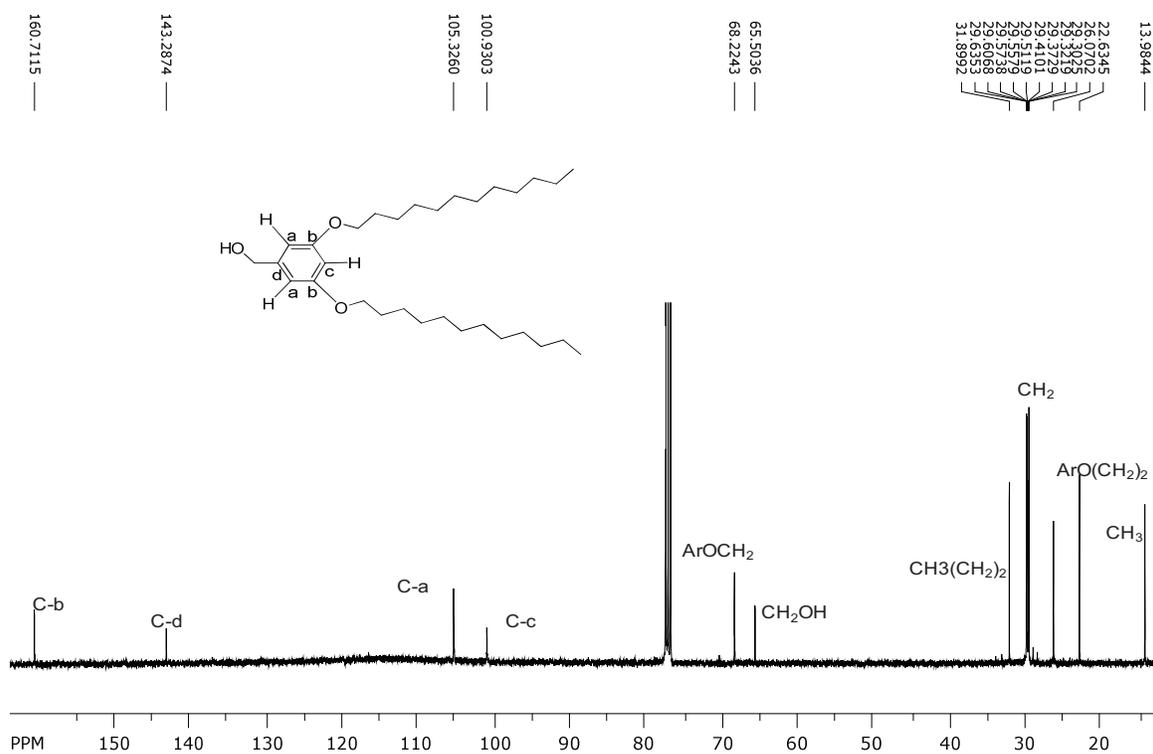
Espectro de RMN <sup>13</sup>C del dendrón G2-PEG-4-C.

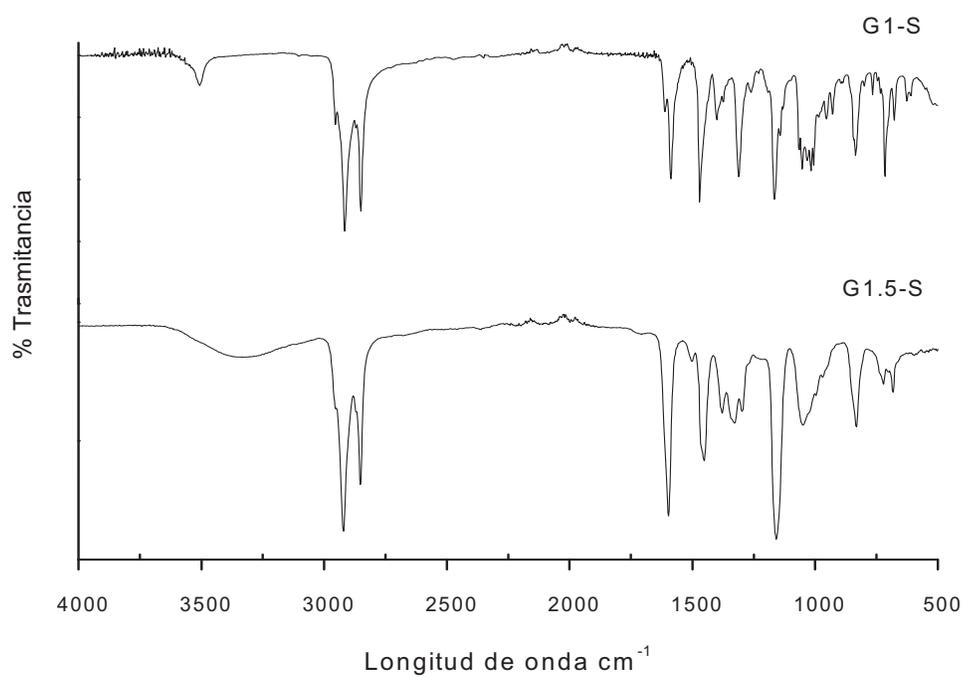


Espectro FTIR de los dendrones G1-PEG-4-C y G2-PEG-4-C.

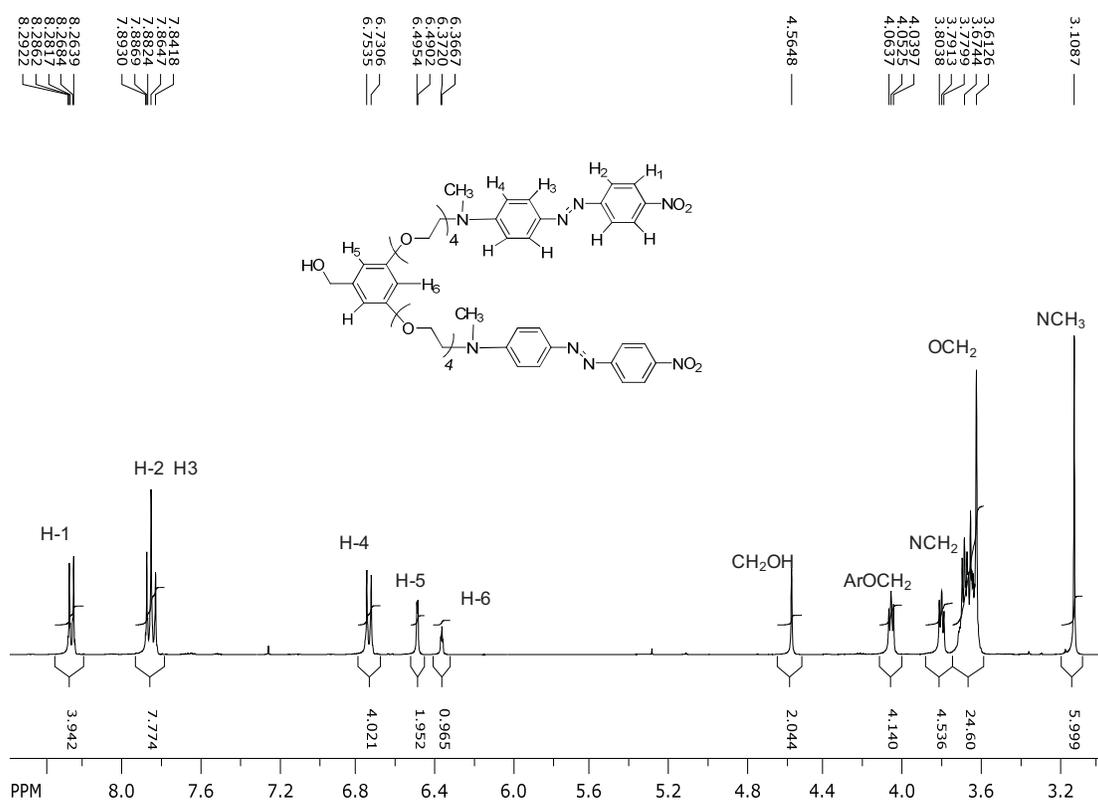


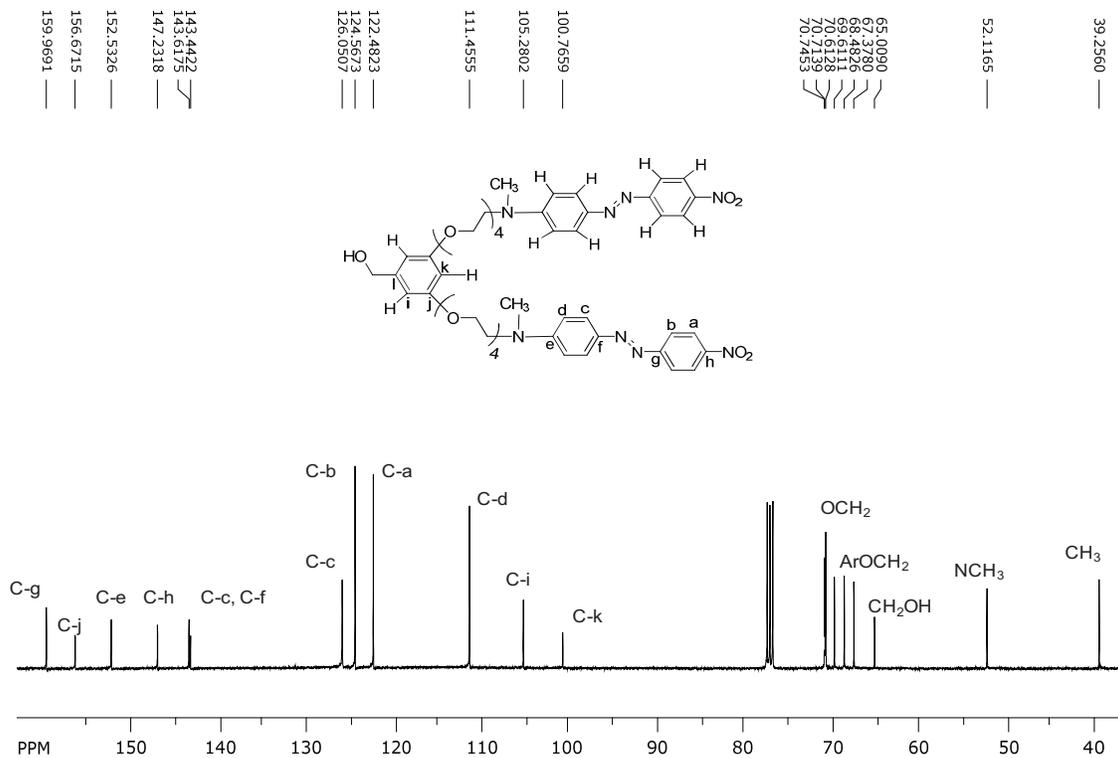
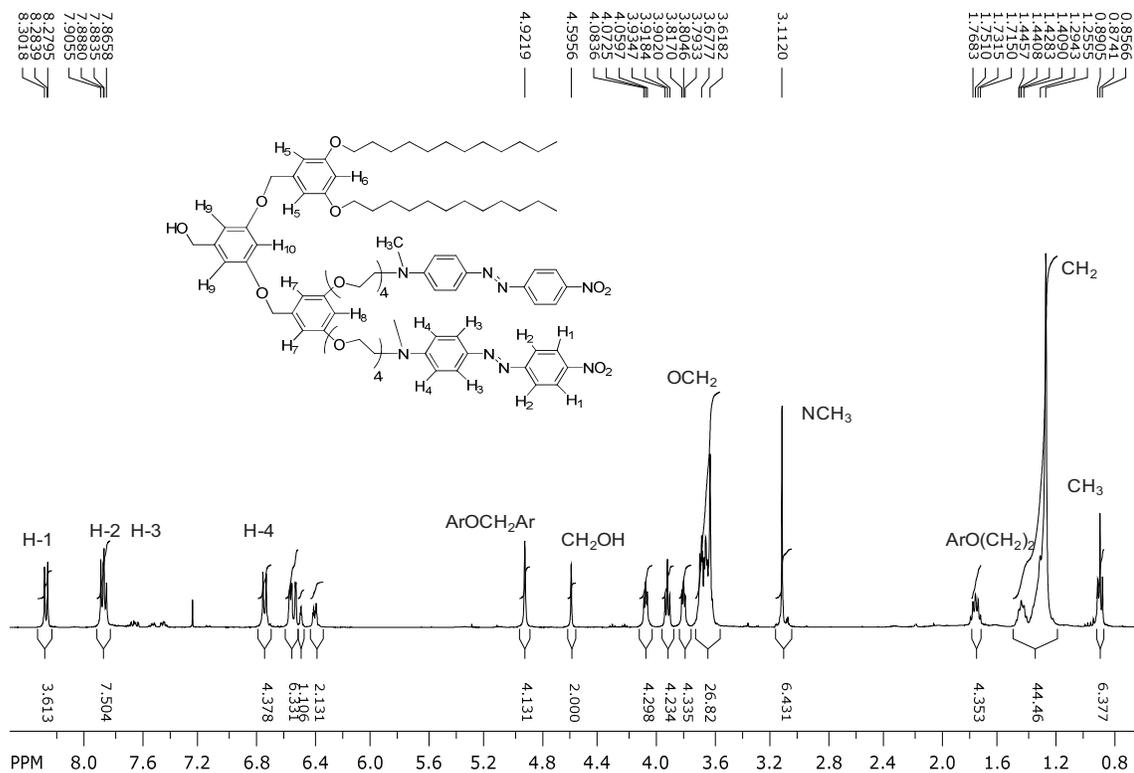
Espectro de MALDI-TOF del dendrón G2-PEG-4-C.

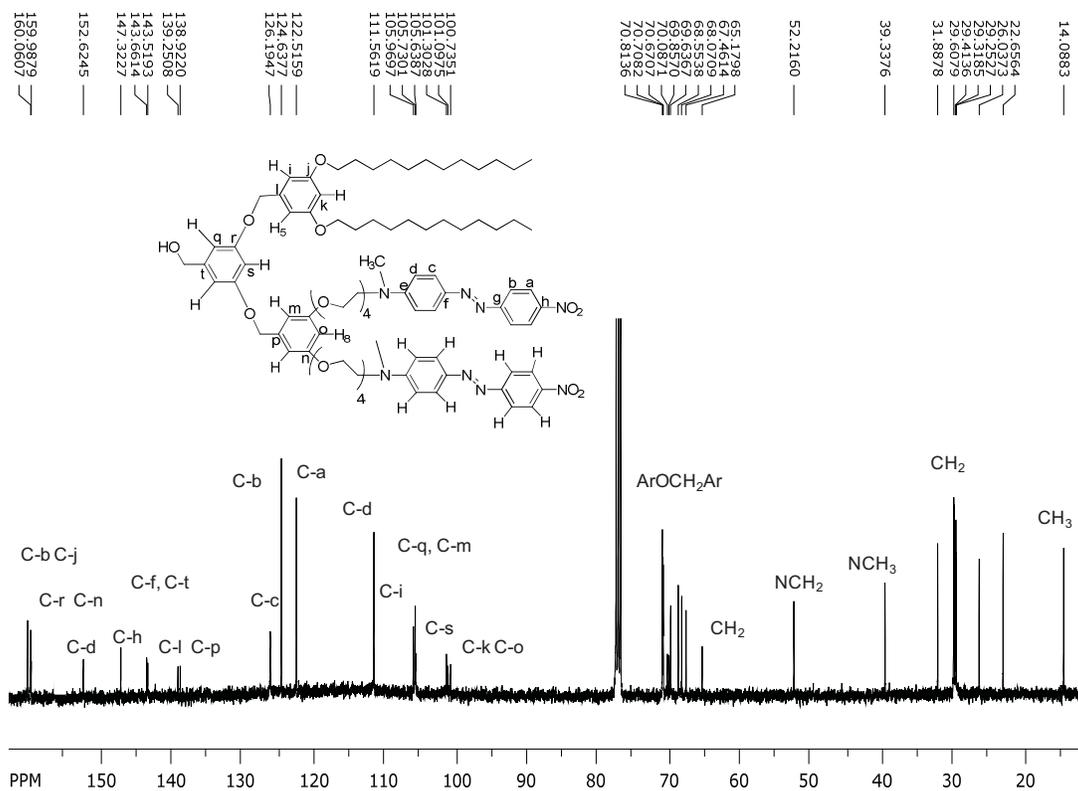
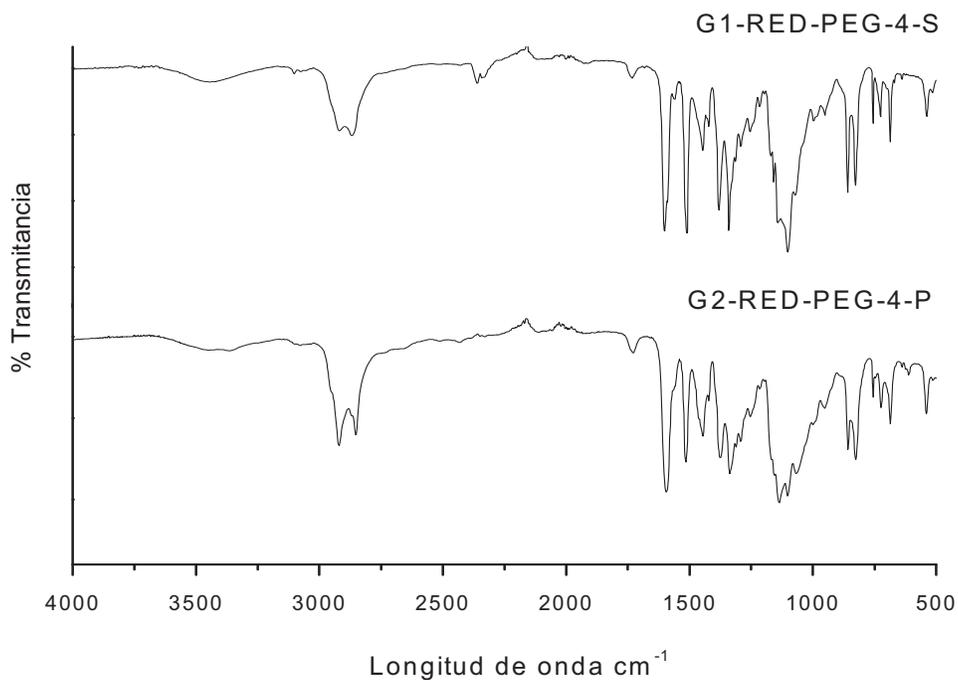
Espectro de RMN <sup>1</sup>H del dendrón G1-S.Espectro de RMN <sup>13</sup>C del dendrón G1-S.



Espectro FTIR de los dendrones G1-S y G1.5-S.

Espectro de RMN <sup>1</sup>H del dendrón G1-RED-PEG-4-S.

Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del dendrón G1-RED-PEG-4-S.Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del dendrón G1-RED-PEG-4-P.

Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del dendrón G1-RED-PEG-4-P.

Espectro FTIR de los dendrones G1-RED-PEG-4-S y G2-RED-PEG-4-P.

Article

# Synthesis and Characterization of Novel Dendrons Bearing Amino-Nitro-Substituted Azobenzene Units and Oligo(ethylene glycol) Spacers: Thermal, Optical Properties, Langmuir Blodgett Films and Liquid-Crystalline Behaviour

Jesús Ortiz-Palacios<sup>1</sup>, Efraín Rodríguez-Alba<sup>1</sup>, Mayra Avelar<sup>1</sup>, Ana Martínez<sup>1</sup>,  
Maria del Pilar Carreón-Castro<sup>2</sup> and Ernesto Rivera<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510 D.F., Mexico

<sup>2</sup> Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510 D.F., Mexico

\* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: riverage@unam.mx; Tel.: +52-55-5622-4733; Fax: +52-55-5616-1201.

Received: 6 December 2012; in revised form: 28 December 2012 / Accepted: 18 January 2013 / Published: 25 January 2013

---

**Abstract:** In this work, we report the synthesis and characterization of a novel series of first and second generation Fréchet type dendrons bearing amino-nitro substituted azobenzene units and tetra(ethylene glycol) spacers. These compounds were fully characterized by FTIR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopies, and their molecular weights were determined by MALDI-TOF-MS. The thermal properties of the obtained dendrons were studied by TGA and DSC and their optical properties by absorption spectroscopy in solution and cast film. Molecular calculations were performed in order to determine the optimized geometries of these molecules in different environments. Besides, Langmuir and Langmuir Blodgett films were prepared with the first generation dendrons that were shown to be amphiphilic. Finally, some of the dendrons showed a liquid crystalline behaviour, which was studied by light polarized microscopy as a function of the temperature in order to determine the transition temperatures and the structure of the mesophase.

**Keywords:** dendron; azobenzene; optical properties; liquid crystals; Langmuir-Blodgett films

---

## 1. Introduction

Nowadays, dendrimers and dendrons are considered one of the most attractive research fields in polymer chemistry, due to their sophisticated structures and potential applications [1–4]. These molecules can be modified by introducing functional groups and specific units at different levels of their structure: core, branches or surface [5], giving rise to well-defined and highly functionalized molecules. Depending on the type of functional groups present in dendrimers, various properties have been already studied such as response to light, which has a wide variety of potential applications. Many reviews include the first examples of photo-responsive dendrimers [6–9] taking into account various examples of azo-dendrimers. The most recent review covering the most important aspects of azobenzene-containing dendrons and dendrimers reported until 2009 has been published by Caminade and Deloncle [10].

In the beginning azobenzenes had been exclusively incorporated as terminal groups of dendrimers and dendrons; the first examples were described by Vögtle and co-workers [11]. The first reported structures were obtained from poly(propyleneimine) (PPI) dendrimers built from either ethylenediamine [12] or 1,4-diaminobutane [1–14] cores. Except for the first example, all the terminal groups were generally azobenzenes [15–18].

The most popular types of dendrimers: poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers [19] and poly(arylether) dendrimers [20] have been rarely used as supports for azobenzene moieties. The first example of Fréchet-type azo-dendrimers was prepared by grafting through their core poly(arylether) dendrons bearing a single azobenzene group on the surface, leading to original dendrimers [21,22], having azobenzene units as terminal groups. Other types of poly(ether) dendrimers having long alkyl chains and azobenzene groups from generation 0 to generation 3 have been reported in the literature [23].

Unlike dendrimers, dendrons have been infrequently functionalized with azobenzene units on their surface. The first example was synthesized to be used as building block for dendrimers [21,22]. Also, more sophisticated systems such as polyether dendrons linked to a fullerene as core have been prepared [24].

Rau classified azobenzenes into three main groups, based on their photochemical behaviour [25]. Unsubstituted photochromic azobenzenes makes up the first group, known as “azobenzenes”. The thermally stable trans isomer exhibits a strong  $\pi$ - $\pi^*$  transition at 350 nm and a weak  $n$ - $\pi^*$  transition at 440 nm, whereas the cis isomer undergoes similar transitions but with a more intense  $n$ - $\pi^*$  band. In addition, “azobenzenes” have a relatively poor  $\pi$ - $\pi^*$  and  $n$ - $\pi^*$  overlap. The second group, known as “aminoazobenzenes” typically includes azobenzenes that are substituted by an electron-donor group and are characterized by the overlapping of the  $\pi$ - $\pi^*$  and  $n$ - $\pi^*$  bands. Finally, azobenzenes bearing both electron-donor and electron-acceptor groups belong to the third category, “pseudostilbenes”, where the  $\pi$ - $\pi^*$  and  $n$ - $\pi^*$  bands are practically superimposed and inverted on the energy scale with respect to the “azobenzenes” bands [25].

When donor-acceptor substituted azobenzenes are incorporated into a polymer backbone or side-chain, they provide very versatile materials from the applications point of view. In particular, “pseudostilbene” azobenzenes undergo rapid trans-cis-trans photoisomerization when they are irradiated with linear polarized light. The use of polarized light allows the selective activation of

“pseudostilbenes” with polarization axis parallel to the absorbing radiation [26–32]. Azobenzene molecules are also known to undergo chromic changes through aggregation in various media including solution, spin-cast films and Langmuir-Blodgett layers. Both H-type and J-type aggregates have been observed [33]. On the other hand, azobenzene and poly(ethylene glycol) have been employed in the synthesis of amphiphilic azo-dyes, copolymers [34,35], nanomaterials [36,37], cellulose derivatives [38,39] and cyclodextrin polymers [40,41], sometimes forming supramolecular complexes with interesting properties [42]. Poly(ethylene glycol) segments provide flexibility and water solubility to the systems to which they are incorporated [43,44].

Previously, we have published the synthesis and characterization of four novel azo-dyes bearing terminal hydroxyl groups (RED-PEG series), the preparation of grafted azo-polymer films containing oligo(ethylene glycol) segments (AC-g-PE-RED-PEG series) [45], and the synthesis and characterization of a new series of azo-polymers bearing RED-PEG units in their structure (pnPEGMAN series) [46]. Very recently, we reported the synthesis and characterization of a series of liquid crystalline dyes bearing two amino-nitro-substituted azobenzene units linked by well defined oligo(ethylene glycol) spacers (DIRED-PEG series) [47].

In the last years, our research group has worked on the synthesis and characterization of amphiphilic azo-dyes and azo-polymers bearing oligo(ethylene glycol) segments with different architectures. Herein, we report the incorporation of the RED-PEG dyes into Fréchet type dendrons in order to obtain new liquid crystalline materials bearing azobenzene units. The thermal and optical properties of these dendrons were studied in detail. Some of them exhibited a liquid crystalline behaviour that was studied by DSC and Light Polarized Microscopy as a function of the temperature. Finally, the viability of these compounds to form Langmuir and Langmuir-Blodgett films was also investigated.

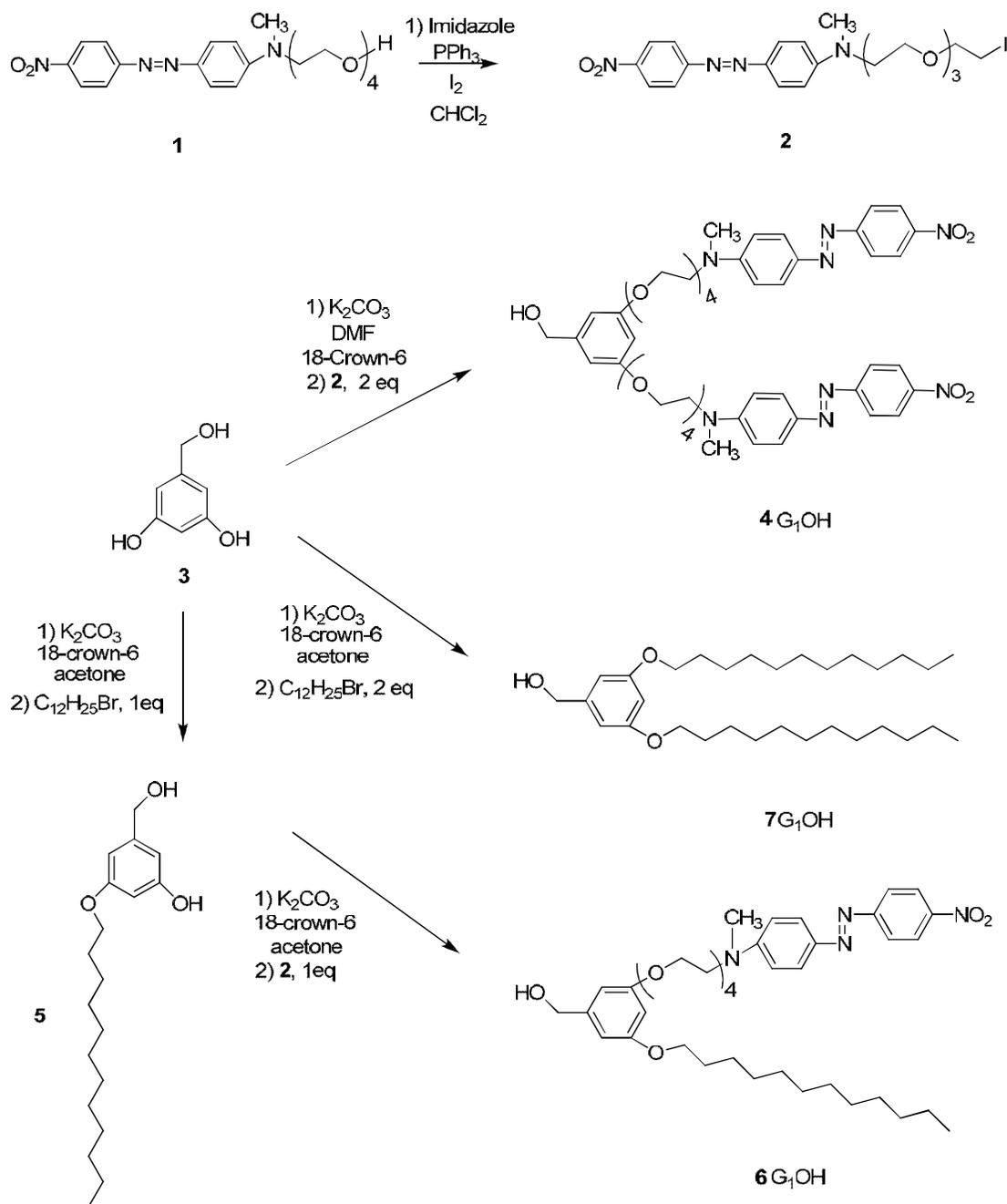
## 2. Results and Discussion

### 2.1. Synthesis of the Dendrons

Six novel Fréchet type dendrons bearing azobenzene groups have been synthesized using 3,5 dihydroxybenzylic alcohol as building unit, using the classical methodology described in the literature [45,48]. First and second generation dendritic molecules were prepared according to the synthetic sequences illustrated in Schemes 1 and 2, respectively.

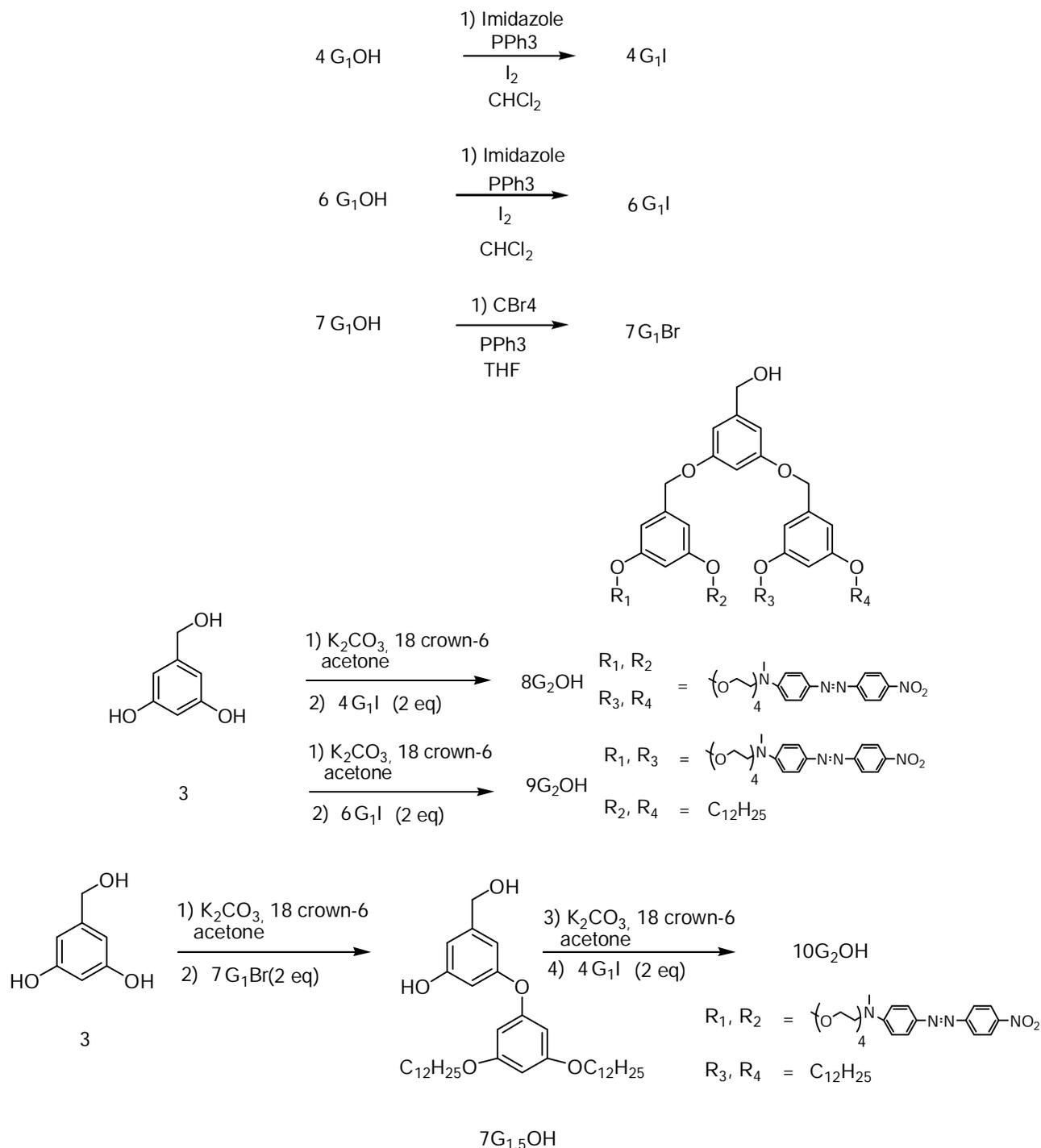
First RED-PEG-4 (1) was treated in the presence of iodine and imidazole to give the corresponding alkyl iodide 2. Then 3,5-dihydroxybenzylic alcohol (3) was reacted with 2 using  $K_2CO_3$  as base and DMF as solvent, in the presence of 18-crown-6 to give the first generation dendron 4G<sub>1</sub>OH. On the other hand, when 3 was treated with 1-dodecyl bromide (1 eq) under the same reaction conditions it gave the monoalkylated compound 5. This intermediate was reacted with 2 (1 equiv.) in the presence of  $K_2CO_3$ , DMF and 18-crown-6 to give 6G<sub>1</sub>OH. Similarly, 3 was reacted with 2 equiv. of 1-dodecyl bromide under the same reaction conditions to yield the symmetric compound 7G<sub>1</sub>OH.

Scheme 1. Synthesis of the first generation dendritic molecules.



First generation dendron **4G<sub>1</sub>OH** and **6G<sub>1</sub>OH** were treated with iodine and imidazole to give the corresponding halogenated compounds **4G<sub>1</sub>I** and **6G<sub>1</sub>I**. In the case of **7G<sub>1</sub>OH**, this compound was brominated in the presence of  $\text{CBr}_4$  and triphenylphosphine to give **7G<sub>1</sub>Br**. Once the activated first generation dendrons were obtained, **3** was reacted with 2 eq of **4G<sub>1</sub>I** or **6G<sub>1</sub>I** in the presence of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and 18-crown-6 using DMF as solvent, to give the corresponding symmetric second generation dendritic molecules **8G<sub>2</sub>OH** and **9G<sub>2</sub>OH**, respectively. Similarly, **3** was reacted first with **7G<sub>1</sub>Br** and then with **4G<sub>1</sub>I** under the same reaction conditions to give the asymmetric dendron **10G<sub>2</sub>OH**.

Scheme 2. Synthesis of the second generation dendritic molecules.



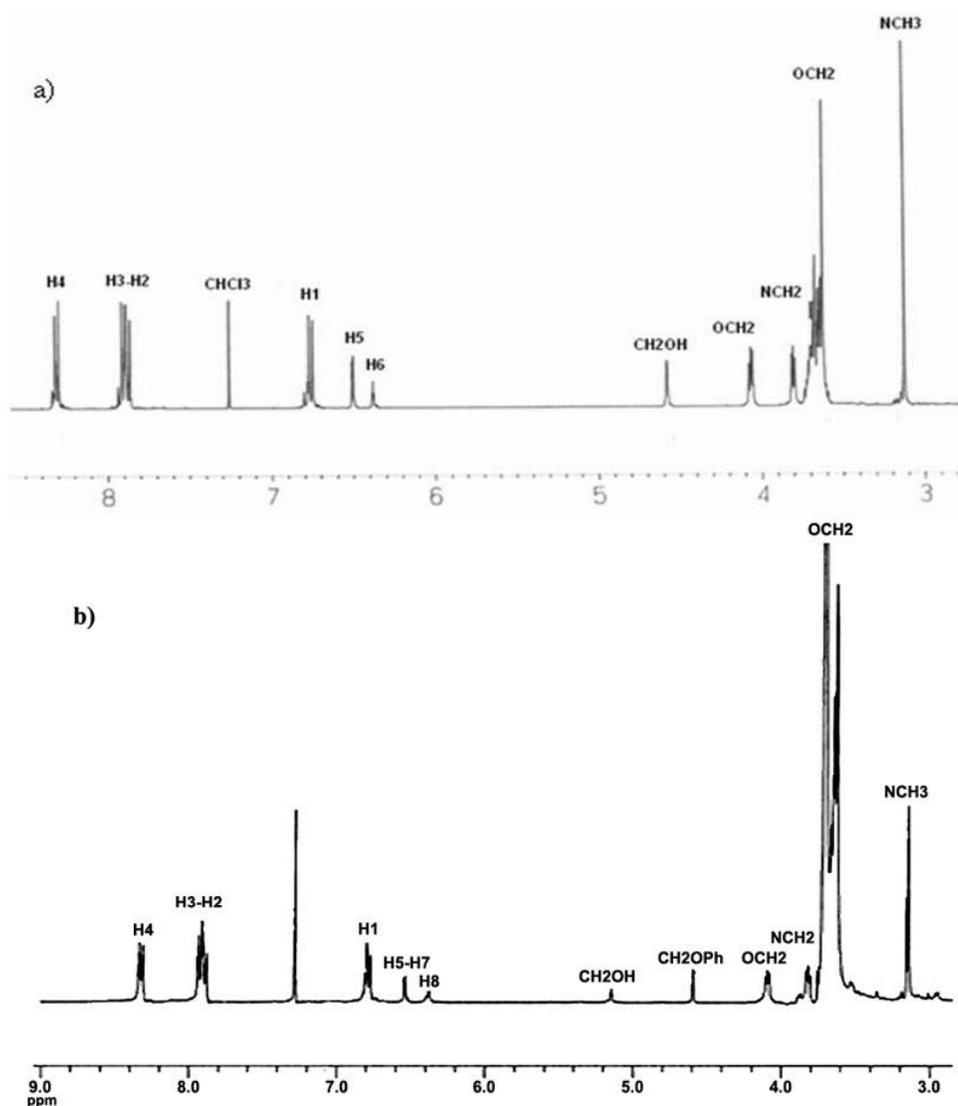
## 2.2. Characterization of the Dendrons

All dendritic compounds were fully characterized by FTIR,  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopies and their molecular weights and purity were confirmed by MALDI-TOF-MS. The spectroscopic characterization of these compounds and that of the intermediates involved in the synthesis is included in the Experimental part, and in this section we explain in detail the assignment of the signals only for  $4\text{G}_1\text{OH}$  and  $8\text{G}_2\text{OH}$ .

The FTIR spectra of the azo-dendrons (not shown) were quite similar and exhibited the signals corresponding to the functional groups present in the molecules. For instance 4G<sub>1</sub>OH and 8G<sub>2</sub>OH exhibited a series of signals at 3442 (O-H), 2920, 2852(C-H), 1594(C=C), 1514, 1445 (N=N), 1375 (C-H), 1336 (NO<sub>2</sub>), 1292, 1102, 1067 (C-O of aryl and alkyl ethers), 857 and 826 (=C-H out of plane) cm<sup>-1</sup>.

The <sup>1</sup>H-NMR spectrum of 4G<sub>1</sub>OH is shown in Figure 1a (the assignment of the signals is indicated in the experimental part). As we can see, in the aromatic region there are five signals corresponding to the protons present in the azobenzene unit and the phenyl group, which appear at 8.31 ppm (H<sup>4</sup>), 7.93 ppm (H<sup>3</sup>), 7.88 ppm (H<sup>2</sup>), 6.77 ppm (H<sup>1</sup>), 6.51 ppm (H<sup>5</sup>) and 6.37 ppm (H<sup>6</sup>). In the aliphatic region, we can observe five signals: a singlet at 4.59 ppm (CH<sub>2</sub>-OH), two triplets at 4.06 ppm and 3.82 ppm corresponding to protons OCH<sub>2</sub> and NCH<sub>2</sub>), followed by a multiplet at 3.68 ppm due to the protons of all other OCH<sub>2</sub> present in the tetra(ethylene glycol) segments. Finally, a singlet related to the methyl groups NCH<sub>3</sub> was observed at 3.06 ppm.

Figure 1. <sup>1</sup>H-NMR of: (a) First generation dendron 4G<sub>1</sub>OH and (b) Second generation dendron 8G<sub>2</sub>OH.



In the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of this dendron (not shown) (the assignment of the signals is indicated in the experimental part), we can observe 12 signals in the aromatic region at 160.20, 157.50, 152.7, 147.50, 143.87, 143.54, 126.05, 124.56, 122.52, 111.61, 106.74, 101.10 ppm due to the 12 types of aromatic carbons present in the structure. In the aliphatic zone, we can see a series of signals at 71.07, 71.04, 70.64, 69.75, 68.57 ppm corresponding to all  $\text{OCH}_2$  carbons present in the tetra(ethylene glycol) segment. Finally, we can observe three more signals at 67.56 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 52.16 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ) and 39.10 ppm ( $\text{CH}_3\text{N}$ ). The molecular weight of  $4\text{G}_1\text{OH}$  was confirmed by MALDI-TOF mass spectrometry and the base peak was observed at  $m/z = 969.5$  as expected.

The  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of  $8\text{G}_2\text{OH}$  is shown in Figure 1b (the assignment of the signals is indicated in the experimental part). In the aromatic region, one can see six signals at 8.34 ppm ( $\text{H}^4$ ), 7.95 ppm ( $\text{H}^3$ ), 7.89 ppm ( $\text{H}^2$ ), 6.87 ppm ( $\text{H}^1$ ), 6.54 ppm ( $\text{H}^5\text{-H}^7$ ), 6.41 ppm ( $\text{H}^8$ ), corresponding to the protons present in the azobenzene units and the phenyl groups of the dendron. In the aliphatic zone, we can observe two singlets at 5.14 ppm ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) and 4.59 ppm ( $\text{CH}_2\text{OPh}$ ), followed by two triplets at 4.08 and 3.81 ppm due to protons  $\text{OCH}_2$  and  $\text{NCH}_2$ , respectively. Finally, a multiplet at 3.66 related to protons  $\text{OCH}_2$  present in the tetra(ethylene glycol) segment as well as a singlet at 3.14 ppm due to the  $\text{NCH}_3$  groups, were also seen.

The  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of this dendron (not shown) (see experimental part) exhibits 16 signals in the aromatic zone at 160.15, 160.12, 156.89, 152.63, 147.48, 143.95, 143.46, 143.43, 126.05, 124.89, 122.79, 111.98, 105.98, 105.90, 101.11, 100.02 ppm, due to the 16 types of aromatic carbons present in the structure of the dendron. Moreover, in the aliphatic zone, we can observe different signals at 71.01, 70.99, 69.98, 68.82 and 67.87 ppm, due to carbons ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) present in the tetra(ethylene glycol) segments. Finally, 3 more signals were perceived at 65.98 ppm ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 52.18 ppm ( $\text{CH}_2\text{N}$ ) and 39.98 ppm ( $\text{CH}_3\text{N}$ ). The molecular weight of  $8\text{G}_2\text{OH}$  was confirmed by MALDI-TOF mass spectrometry and the base peak was clearly observed at  $m/z = 2042.2$ , as expected.

### 2.3. Thermal Properties of the Dendritic Molecules

The thermal properties of the obtained dendritic compounds were studied by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), and the results are summarized in Table 1. TGA curves of the dendrons are shown in Figure 2. All dendritic compounds exhibited good thermal stability, with  $T_{10}$  values ranging from 123 and 302 °C, and showed drastic degradation between 270 and 470 °C. As we can observe, dendrons  $4\text{G}_1\text{OH}$  and  $8\text{G}_2\text{OH}$  containing exclusively peripheral azobenzene groups are more susceptible towards degradation than those containing also side alkyl chains. We believe that this can be due to the presence of intramolecular H-aggregates resulting from the proximity of the azobenzene units, which make these compounds more susceptible towards degradation. After thermal fragmentation an azobenzene aggregate is more stabilized than a non-paired azobenzene unit. In contrast, the other dendritic compounds showed a higher thermal stability, which slightly decreases as the number of azobenzene units present in their structure augments. That is why first generation dendrons were shown to be thermally more stable than those of second generation. If we make a comparison between second generation dendrons  $9\text{G}_2\text{OH}$  and  $10\text{G}_2\text{OH}$ , it is worth pointing out that the latter, where the azobenzene groups are located in the same branch, showed a lower thermal stability. This fact revealed the formation of H-aggregates, which are more susceptible

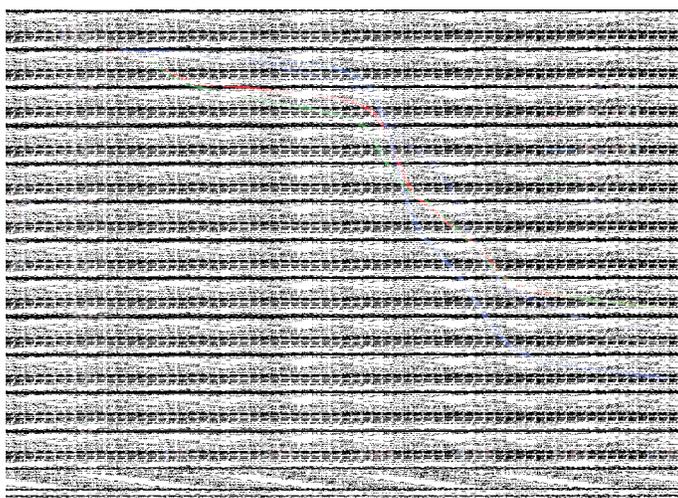
towards degradation than azobenzene units themselves. The presence of such kind of aggregates was further confirmed by absorption spectroscopy in solid state (vide infra).

Table 1. Thermal and optical properties of the dendrons.

Dendrons	$T_{10}$ (°C) <sup>a</sup>	$T_m$ (°C) <sup>a</sup>	$\lambda_{max}$ (nm) <sup>b</sup>	Cut off (nm) <sup>b</sup>	Dipole Moment	Dipole Moment
					$\mu$ (D) [M062x]	$\mu$ (D) [BPW91]
6G <sub>1</sub> OH	302	36	478	628	14.5253	13.9576
4G <sub>1</sub> OH	172	71	482	610	9.4828	9.1611
9G <sub>2</sub> OH	295	29	480	615	29.9523	29.4126
8G <sub>2</sub> OH	124	68	480	602	17.2420	15.5955
10G <sub>2</sub> OH	283	51	476	624	17.0627	15.7889

(a) Under nitrogen atmosphere using a heating rate of 10 °C/min; (b) In chloroform solution at room temperature.

Figure 2. TGA of the obtained dendritic compounds.

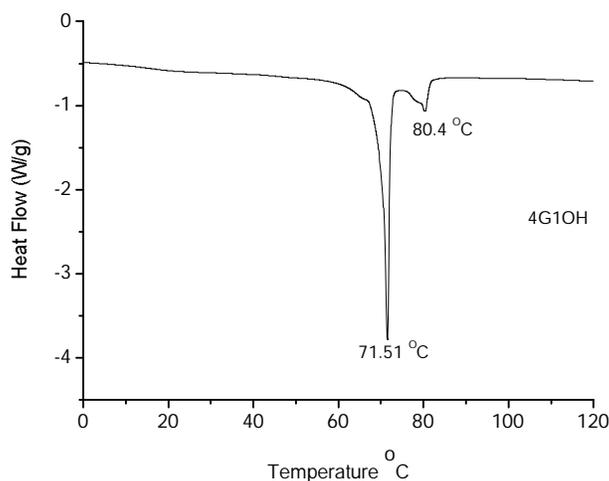


Melting points ( $T_m$ ) of the dendritic compounds were determined by DSC and the values are included in Table 1. All compounds exhibited  $T_m$  values between 29 and 71 °C. In particular 4G<sub>1</sub>OH (Figure 3), exhibited a well defined mesophase, which clearly indicates the presence of liquid-crystalline domains.

DSC of 6G<sub>1</sub>OH, 9G<sub>2</sub>OH, 8G<sub>2</sub>OH and 10G<sub>2</sub>OH (not shown) exhibited broad asymmetric endotherms at 36, 30, 68 and 51 °C, respectively. The broadness of the curves indicates the presence of a discrete mesophase, which appears prior to the melting point. This behaviour was confirmed by repeating the DSC experiments after cooling down at a heating rate of 10 °C/min. A similar broadness in the DSC curves was reported in the literature for some dendrons containing azobenzene units, triazole, alkyl chains and poly(ethylene glycol) segments in their structure [63]. In the particular case of 4G<sub>1</sub>OH (Figure 3), a well defined endotherm can be observed at 71 °C, revealing the presence of mesophase, followed by a second endotherm at 80 °C, due to the melting point of the dendron. In contrast, 9G<sub>2</sub>OH only showed a symmetric endotherm at 30 °C, which is related to the melting point of this compound. In this particular case, no mesophase was detected because despite the presence of

an azobenzene unit, the long oligo(ethylene glycol) spacers jointly with the alkyl chains make the structure of this dendritic compound too flexible to favour the formation of liquid crystalline domains.

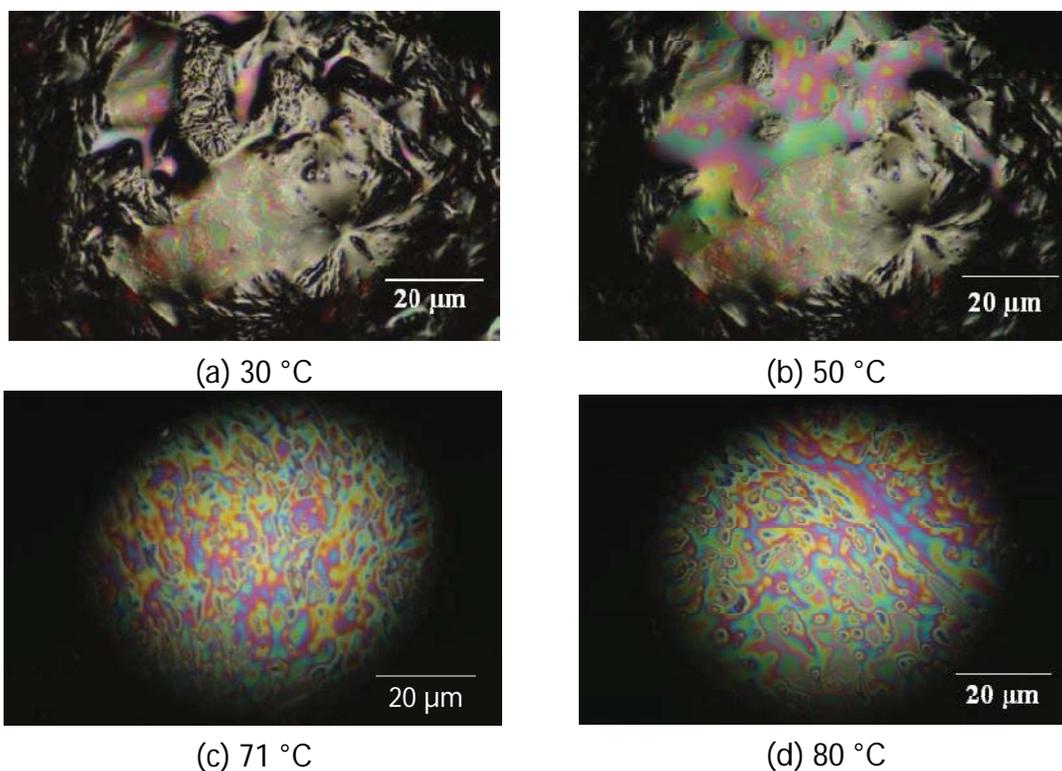
Figure 3. DSC of dendron 4G<sub>1</sub>OH.



#### 2.4. Liquid Crystalline Behaviour of the Dendrons

In order to confirm the liquid-crystalline (LC) behaviour of 4G<sub>1</sub>OH, light polarized optical microscopy studies in function of the temperature were carried out [64,65] with a heating rate of 1 °C/min. Thus, the samples were gradually heated, which allowed us to observe LC behaviour in the range of temperatures of the mesophase. The images along the heating process are illustrated in Figure 4.

Figure 4. Liquid crystalline behaviour monitored by Light Polarized Microscopy Images for dendron 4G<sub>1</sub>OH.

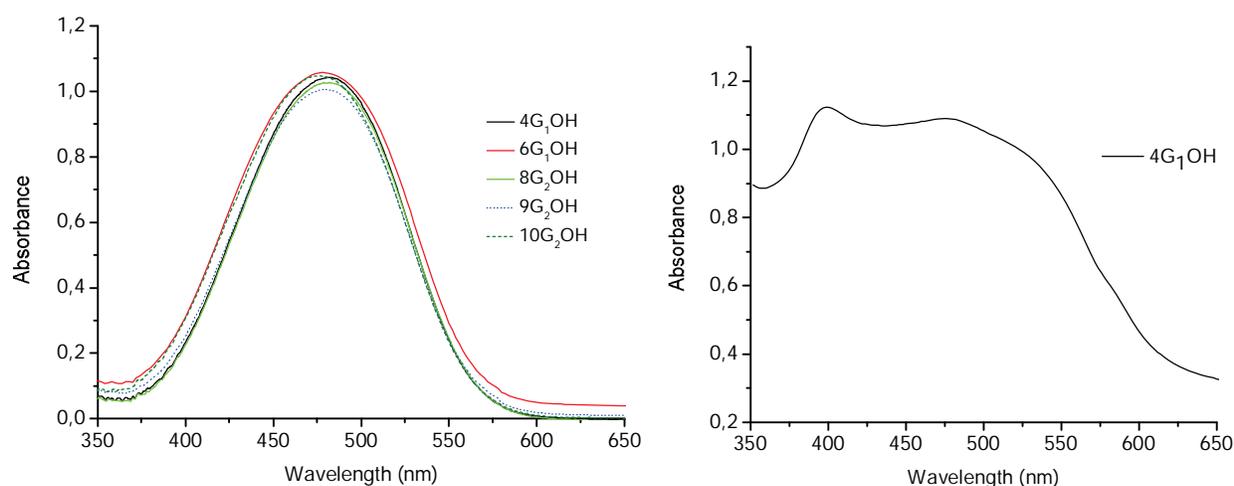


Along gradual heating, the formation of structural arrangements was seen in the range of temperatures of the mesophase. For 4G<sub>1</sub>OH (Figure 4 picture a, T = 30 °C), we can notice the presence of a crystalline structure. After heating, the dendron starts to soften and exhibits the presence of coloured domains (picture b, T = 50 °C). Furthermore, in the range of temperatures of the mesophase, we can notice the appearance of a LC phase with a well defined structure (picture c, T = 71 °C), which persist until melting point was reached at 80 °C (picture d). Beyond this temperature, 4G<sub>1</sub>OH passes from the LC to the isotropic phase, so that only darkness can be observed (not shown). During the cooling process this dendron adopts again a LC structure and recrystallises again at 40 °C. Experiments performed with light polarized microscopy allowed us to detect the C-LC and CL-I transitions for this compound at 71 °C and 82 °C, respectively.

## 2.5. Optical Properties of the Dendrons

Absorption spectra of the obtained compounds in chloroform solution are shown in Figure 5 and their optical properties are summarized in Table 1. All these compounds except 7G<sub>1</sub>OH showed maxima absorption wavelength in the range between  $\lambda = 476\text{--}482\text{ nm}$  in CHCl<sub>3</sub> solution [32,43–47]. Since these compounds contain high dipole moment azobenzene units in their structure, they exhibit the typical photochemical behaviour of azobenzenes belonging to the “pseudostilbenes” category. According to Rau, these compounds exhibit a total overlap of the  $\pi\text{-}\pi^*$  and  $n\text{-}\pi^*$  bands, which are inverted in the energy scale, so that only one band can be observed in their absorption spectra [25,32]. In fact, the higher the generation of the dendron is the more red-shifted the absorption band appears, which is an indication of the high conjugation degree in these molecules. On the other hand, in solid state these dyes behave differently. The absorption spectra of all these compounds in cast film are very similar. The UV-vis spectrum of 4G<sub>1</sub>OH in cast film is shown in Figure 5b.

Figure 5. Absorption spectra of the obtained compounds: in solution (left) and in cast film (right).



As we can see, the absorption spectra of the dendritic molecules in cast film showed a bathochromic shift of the maxima absorption bands. Besides, we can observe the presence of additional blue-shifted bands at ca.  $\lambda = 400\text{ nm}$  for both 4G<sub>1</sub>OH and 6G<sub>1</sub>OH, which reveals the presence of H-aggregates (Figure 5b, parallel interactions) [33]. A similar behaviour was observed

with the second generation dendrons 9G<sub>2</sub>OH and 10G<sub>2</sub>OH. In this case, an additional blue shifted band appears at higher wavelength values due to formation of H-aggregates between the azobenzene chromophores [33,64]. Moreover, in the absorption spectra of these compounds in cast film, we can notice the presence of red-shifted absorption tails due to the presence of traces of J-aggregates (Figure 5b, head to tail interactions) [33].

## 2.6. Theoretical Results

Optimized structures of the dendrons in chloroform solution are shown in Figure 6. As we can see in the case of dendrons bearing more than one azobenzene units, these chromophores stay away from each other, which avoid the formation of aggregates in solution. This results match well with those observed in the absorption spectra of the dendrons in chloroform solution. The dihedral angles (C-C-N-C) are equal to 90 degrees in 4G<sub>1</sub>OH, 8G<sub>1</sub>OH, 9G<sub>2</sub>OH and 10G<sub>2</sub>OH whereas 6G<sub>1</sub>OH presents dihedral angles close to 180 degrees. For 7G<sub>1</sub>OH all the carbon atoms of the aliphatic chains are quasi-linear due to the sp<sup>3</sup> hybridization.

Figure 6. Optimized geometry of the first and second generation dendritic molecules in solution.

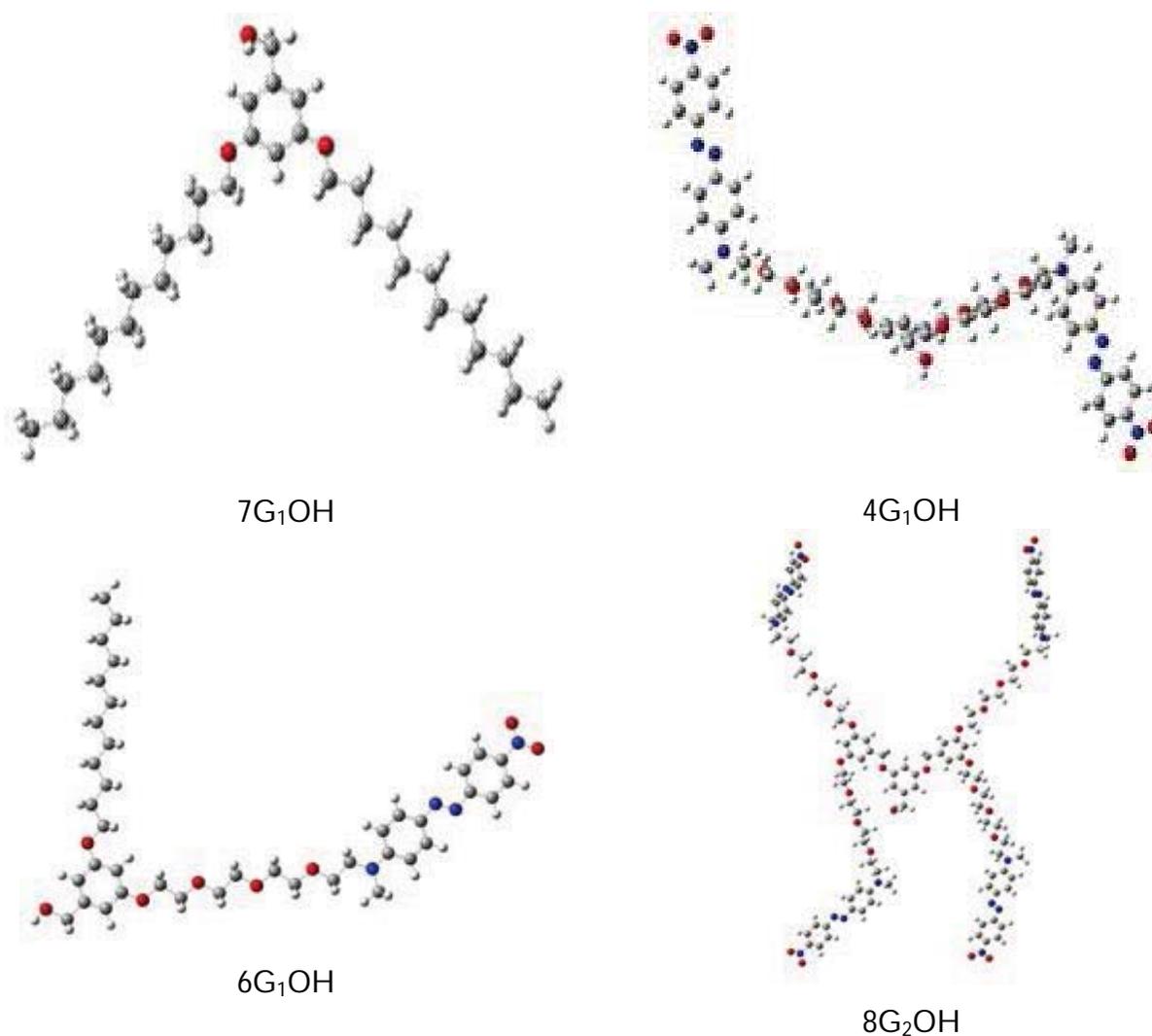
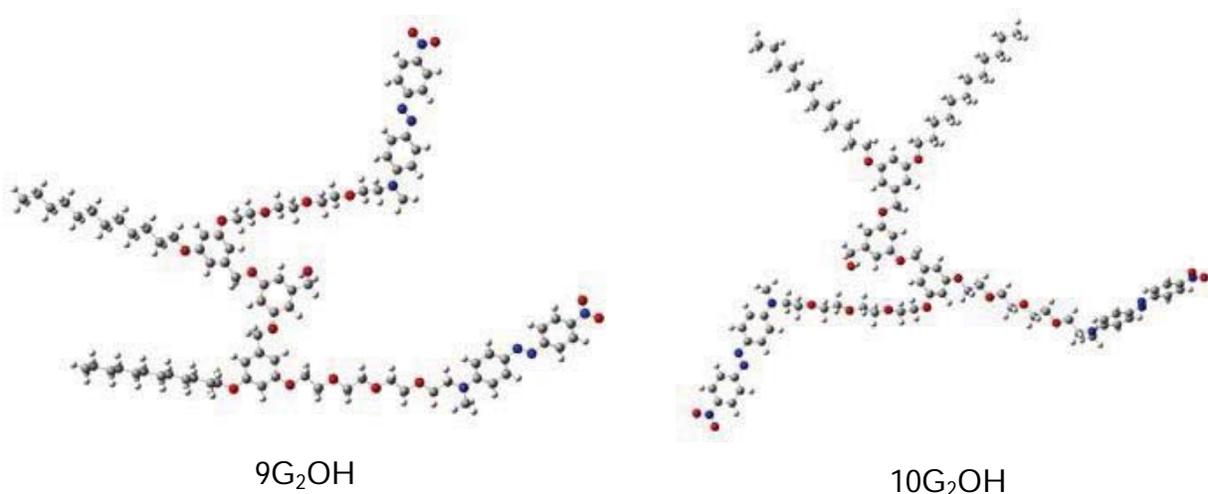


Figure 6. Cont.



Theoretical UV-Vis spectra of the dendrons were calculated and the predicted  $\lambda_{\max}$  values are listed in Table 2. Moreover, available experimental results are included for comparison. As it can be seen, there is a very good agreement between theoretical and experimental results. With these data it is possible to say that the methodology is appropriate and the structures correspond with the experimental ones. Analyzing the values, the most important difference is the change in the  $\lambda_{\max}$  of the compounds with and without nitrogen functional groups. The molecule without azobenzene (7G<sub>1</sub>OH) is colorless and the  $\lambda_{\max}$  appears in the UV region. In contrast, azobenzene compounds present a  $\lambda_{\max}$  located in the blue region of the visible spectrum. It is important to note that there is no effect of the azobenzene content of the molecule since all the azobenzene units exhibit almost the same  $\lambda_{\max}$  value.

Table 2. UV-vis  $\lambda_{\max}$  in nm obtained at M062x/LANL2DZ level in chloroform are reported. Oscillator strengths (f) in parenthesis are included.

Dendrons	$\lambda$ (f)	$\lambda$ (exp)	Error (%)
7G <sub>1</sub> OH	189 (0.83)	-	-
4G <sub>1</sub> OH	469 (1.86)	482	3
6G <sub>1</sub> OH	470 (1.40)	478	3
8G <sub>2</sub> OH	469 (3.07)	482	3
9G <sub>2</sub> OH	469 (2.14)	480	2
10G <sub>2</sub> OH	471 (1.48)	476	1

Azobenzene dendrons have a small shoulder at lower  $\lambda$  close to the UV region with an absorption lambda similar to the value of the compound without nitrogen functional groups. Compound 6G<sub>1</sub>OH present the most intense shoulder, while 10G<sub>2</sub>OH present a weak intensity shoulder. Apparently, this second signal is correlated with the number of azobenzene units, i.e. and the intensity of the shoulder decreases as the number of azobenzene groups increases.

Table 3 reports the results of vertical ionization energy (I), vertical electron affinity (A) and the HOMO-LUMO gap (the energy difference between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)). The presence of the azobenzene groups in the dendrons generate a  $\pi$ -conjugated system that decreases slightly the ionization energy and increases

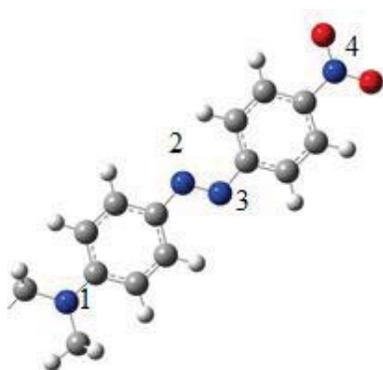
dramatically the electron affinity. As a consequence, all azo-dendrons are better electron acceptors than compound 7G<sub>1</sub>OH. The HOMO-LUMO gap is in agreement with the absorption spectra. Small values of the HOMO-LUMO gap indicate lower excitation energy and correspond to a greater  $\lambda$  values.

Table 3. Ionization energy (I), electron affinity (A) and the HOMO-LUMO gap in eV.

Dendrons	7G <sub>1</sub> OH	4G <sub>1</sub> OH	6G <sub>1</sub> OH	8G <sub>2</sub> OH	9G <sub>2</sub> OH	10G <sub>2</sub> OH
I	6.8	6.2	6.1	6.1	6.1	6.1
A	0.2	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
HOMO-LUMO	7.9	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1

The atomic charge of the azobenzene groups is analyzed and reported in Table 4. There is no difference in the atomic charge between the complexes. In all compounds, the N atoms have practically the same charge. The N atom of the tertiary amine is negative (N1), while one atom of the azo-group is negative (N3) and the other is positive (N2). Finally the N atom of the nitro group is positive (N4).

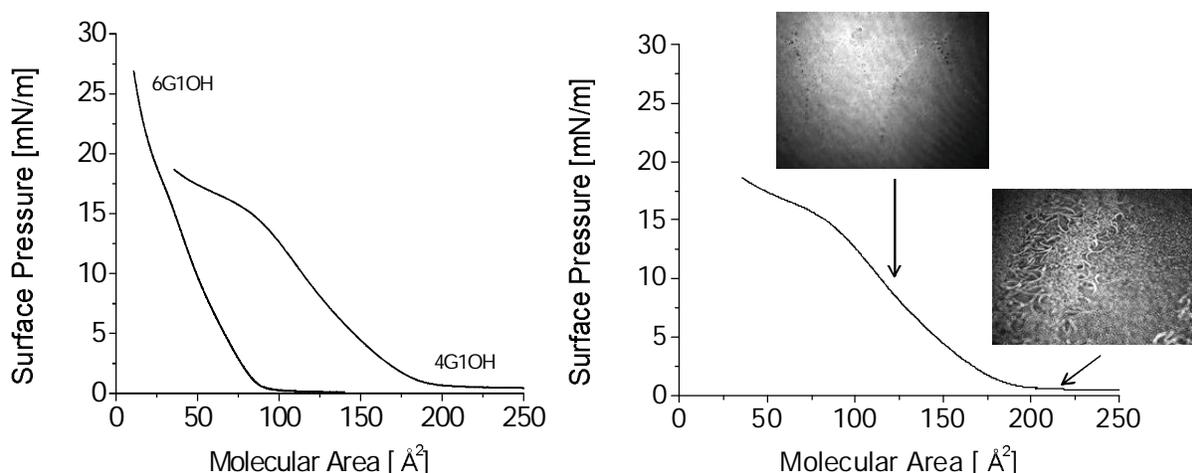
Table 4. Atomic charges.



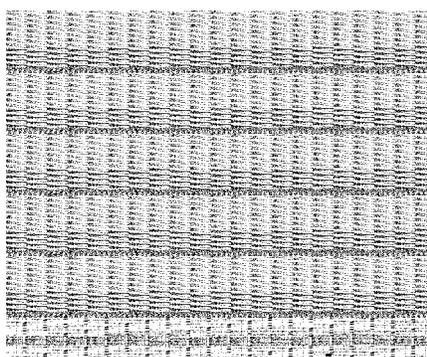
Atom	Atomic Charge
N1	-1.2
N2	0.7
N3	-0.7
N4	1.6

## 2.7. Preparation of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films

It has been possible to prepare Langmuir films with some of these compounds and to plot the corresponding isotherms. Langmuir films of compounds 6G<sub>1</sub>OH and 4G<sub>1</sub>OH have been characterized by their surface pressure versus molecular area ( $\pi/A$ ) isotherms and Brewster angle microscopy (BAM). The  $\pi/A$  isotherms obtained with 4G<sub>1</sub>OH and 6G<sub>1</sub>OH are shown in Figure 7a. The two main parameters of these isotherms, final molecular area  $A_0$  extrapolated at zero pressure and collapse pressure  $\pi_c$ , have been calculated from this graph. The good quality of the obtained films was confirmed by BAM images. In the film obtained with 4G<sub>1</sub>OH (Figure 7b), when the molecular area reaches  $A \approx 188 \text{ \AA}^2$  ( $\pi_c \approx 15 \text{ mN/m}$ ), a change of slope appears in the surface pressure curve, thereby indicating a greater compressibility of the film. At the same time, defects can be seen in the BAM picture showing that the film is collapsing at this point. In the case of 6G<sub>1</sub>OH (not shown), the film is not continuous at large molecular areas and shows holes through which water can be seen. These domains smoothly weld together when the molecular area goes below  $A \approx 100 \text{ \AA}^2$ , and as long as the film does not enter the collapse regime only defectless surfaces are observed. This clearly indicates the formation of a homogeneous monomolecular layer.

Figure 7. Isotherms of the Langmuir monolayers of 4G<sub>1</sub>OH and 6G<sub>1</sub>OH with BAM images.

Finally Langmuir-Blodgett films were prepared with 4G<sub>1</sub>OH and 6G<sub>1</sub>OH by transferring the monolayer on quartz slides. Film transfers were performed at surface pressures close to the collapse point, corresponding to the most condensed phase in the monolayer. The vertical dipping method with a dipping speed of 5 mm/min allowed us to get 2, 10, 14 and 24 multilayer films (Figure 8). The obtained multilayers films exhibited good quality and were analyzed by absorption spectroscopy. Figure 8 shows the UV-vis spectra of 4G<sub>1</sub>OH in solution and LB film (24 layers). As we can observe the LB film of this dendron shows a maximum absorption wavelength at 468 nm. Moreover, we can perceive a blue shifted shoulder at  $\lambda = 425$  nm, which reveals the formation of H-aggregates with the azobenzene units after the compression process. The amphiphilicity of 4G<sub>1</sub>OH and 6G<sub>1</sub>OH allows the preparation of LB films which can be useful for the future elaboration of NLO devices.

Figure 8. UV-Visible spectra of 4G<sub>1</sub>OH.

--- dissolution and LB films 24 layers.

### 3. Experimental

#### 3.1. General Conditions

All reagents used in the synthesis of the dendrons were purchased from Aldrich and used as received without further purification. Acetone and dichloromethane were dried by distillation over

calcium hydride. Precursor dye RED-PEG-4 was synthesized according to the method previously reported by us [45] and the poly(aryl ether) dendrons were prepared as described in the literature [48].

FTIR spectra of the compounds were carried out on a Spectrum 100 (Perkin Elmer PRECISELY) spectrometer in solid state.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of these compounds were recorded in  $\text{CDCl}_3$  solution at room temperature on a Bruker Avance 400 MHz spectrometer, operating at 400 MHz and 100 MHz for  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ , respectively.

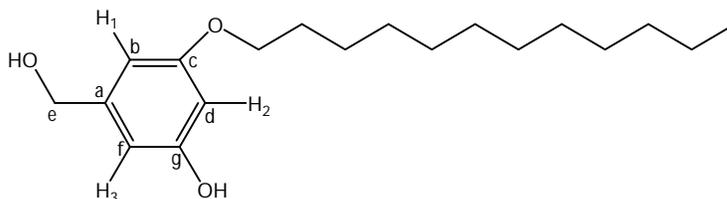
Thermal properties of the obtained azo-dendrons were studied by determining  $T_{10}$  (10% weight loss temperature) and  $T_m$  (melting point). Thermogravimetric Analysis (TGA) was conducted on a Hi-Res TGA 2950 Instrument (from 20 to 800 °C) under inert atmosphere and Differential Scanning Calorimetry (DSC) was carried out in a DSC 2910 Instrument (from 20 to 250 °C), in both cases with a heating rate of 10 °C/min.

All dendritic compounds were dissolved in spectral quality solvents purchased from Aldrich, and their absorption spectra were recorded on a Varian Cary 1 Bio UV-vis (model 8452A) spectrophotometer at room temperature, using 1 cm quartz cuvettes. Absorption spectra of these compounds were also recorded in cast films, using the same instrument. Cast films were prepared from a saturated solution of the compounds in  $\text{CHCl}_3$ , which was deposited over a glass substrate with further evaporation of the solvent.

### 3.2. Synthesis of the Dendrons

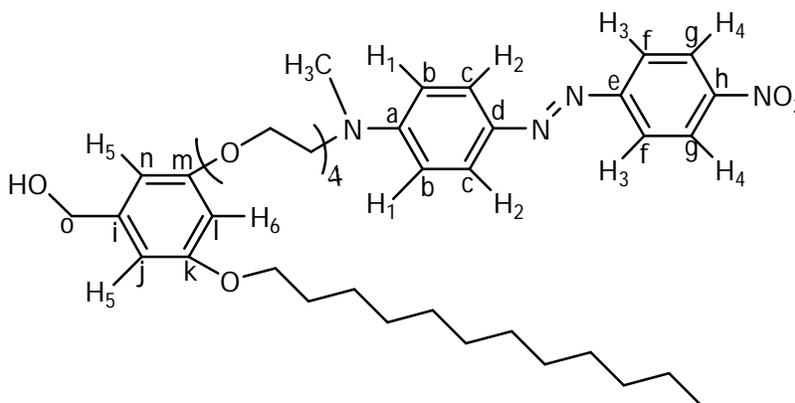
Precursor azo-dye RED-PEG-4 (1) was prepared according to the method previously reported by us [45]. The synthesis of first and second generation dendritic molecules is shown in Schemes 1 and 2, respectively.

3-Dodecyloxy-5-hydroxybenzyl alcohol (5). A mixture of 1-bromododecane (1.12 g, 8.02 mmol), 3,5-dihydroxybenzyl alcohol (3, 1 g, 4.01 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (4.43 g, 32 mmol) and 18-crown-6 in 500 mL of acetone was heated to reflux with vigorous stirring for 48 h. The reaction mixture was filtrated and concentrated at reduced pressure. The resulting product was purified by column chromatography using ethyl acetate/hexane 4:6, 5:5, and 6:4 as eluent to yield (5). Yield: 68%.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.35 (s, 2H,  $\text{H}^1\text{-H}^3$ ), 6.28 (s, 1H,  $\text{H}^2$ ), 4.46 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.80 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{OPh}$ ), 1.69 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$ ), 1.26 (m, 18H, other  $\text{CH}_2$  of the aliphatic chain), 0.88 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 160.41 (1C,  $\text{C}^g$ ), 157.13 (1C,  $\text{C}^c$ ), 142.67 (1C,  $\text{C}^a$ ), 106.32 (1C,  $\text{C}^f$ ), 105.49 (1C,  $\text{C}^b$ ), 101.28 (1C,  $\text{C}^d$ ), 68.13 (1C,  $\text{C}^e$ ), 64.91 (1C,  $\text{CH}_2\text{OPh}$ ), 31.88 (1C,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$ ), 29.61, 29.41, 29.32, 29.18, 25.98, 22.64 (9C, other  $\text{CH}_2$  of the aliphatic chain), 14.05 (1C,  $\text{CH}_3$ ) ppm.



(2-{2-[2-(2-Iodo-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethyl)-methyl-[4-(4-nitro-phenylazo)-phenyl]-amine (2). The intermediate 1 was treated with imidazole (0.89 g, 13.1 mmol), triphenylphosphine (3.44 g, 13.1 mmol) and iodine (3.34 g, 13.1 mmol) in anhydrous dichloromethane (50 mL) at room temperature. The resulting solution was stirred for 6 h, filtered and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography over silica gel using mixtures of ethyl acetate/hexane 4:6, 5:5 and 6:4 as eluent. Since this intermediate is very unstable it has to be immediately employed in the next reaction. Relative yield: 80% [the formation of this compound was confirmed by FTIR spectroscopy, due to the absence of the band at  $3400\text{ cm}^{-1}$  (OH) and the appearance of a new band at  $600\text{ cm}^{-1}$  (C-I)].

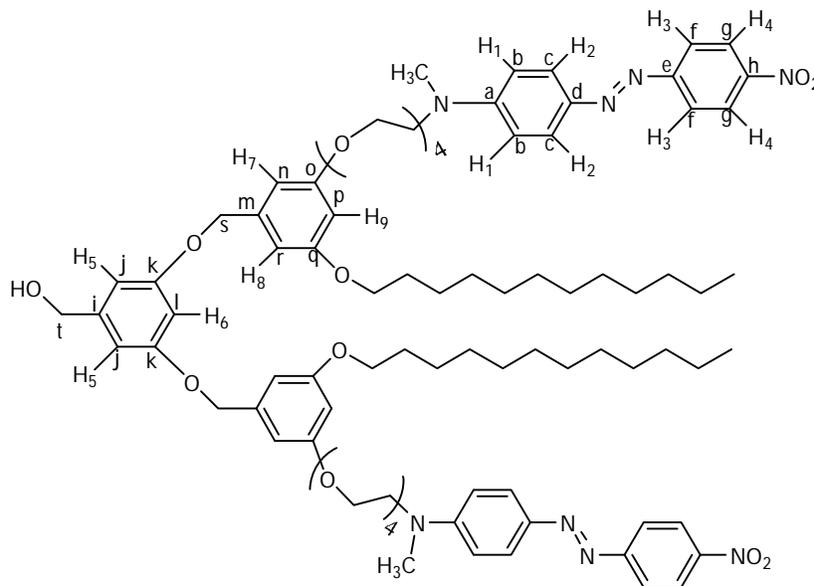
[3-Dodecyloxy-5-(2-{2-[2-(2-{methyl-[4-(4-nitro-phenylazo)-phenyl]-amino}-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-phenyl]-methanol ( $6G_1OH$ ). A mixture of 5 (0.706 g, 229 mmol), 2 (1.14 g, 210 mmol),  $K_2CO_3$  (1.58 g, 149 mmol) and 18-crown-6 dissolved in anhydrous DMF (50 mL) was heated at  $80\text{ }^\circ\text{C}$  with vigorous stirring for 48 h. The reaction mixture was filtered and evaporated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica gel using mixtures ethyl acetate/hexane 5:5 and 6:4 as eluent, to yield  $6G_1OH$ . Yield: 62%.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.24 (d,  $J = 9.02\text{ Hz}$ , 2H,  $H^4$ ), 7.84 (d,  $J = 9.05\text{ Hz}$ , 2H,  $H^3$ ), 7.81 (d,  $J = 9.21\text{ Hz}$ , 2H,  $H^2$ ), 6.70 (d,  $J = 9.23\text{ Hz}$ , 2H,  $H^1$ ), 6.44 (s, 2H,  $H^5$ ), 6.31 (s, 1H,  $H^6$ ), 4.53 (s, 2H,  $CH_2OH$ ), 4.03 (t, 2H,  $CH_2-OPh$ ), 3.84 (t, 2H,  $CH_2N$ ), 3.75 (t, 2H,  $OCH_2R$ ), 3.64-3.57 (m, 12H, all other  $OCH_2$ ), 3.06 (s, 3H,  $CH_3N$ ), 1.68 (m, 2H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.35 (m, 2H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.30-1.19 (m, 16H, other  $CH_2$  groups of the dodecyl chain), 0.81 (t, 3H,  $CH_3$  of the aliphatic chain) ppm.  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 160.63$  (1C,  $C^k$ ), 160.22 (1C,  $C^m$ ), 156.89 (1C,  $C^e$ ), 152.67 (1C,  $C^a$ ), 147.53 (1C,  $C^h$ ), 143.92 (1C,  $C^d$ ), 143.37 (1C,  $C^i$ ), 126.08 (2C,  $C^c$ ), 124.62 (2C,  $C^g$ ), 122.59 (2C,  $C^f$ ), 111.60 (2C,  $C^b$ ), 105.60 (1C,  $C^j$ ), 105.26 (1C,  $C^n$ ), 101.04 (1C,  $C^l$ ), 70.88, 70.77, 69.80, 68.68, 68.22 (7C, all  $CH_2O$ ), 67.63 (1C,  $C^o$ ), 65.35 (1C,  $OCH_2R$ ), 52.31 (1C,  $CH_2N$ ), 39.26 (1C,  $CH_3N$ ), 31.91, 29.65, 29.62, 29.59, 29.39, 29.31, 26.06, 22.65 (10C, other  $CH_2$  of the aliphatic chain) 14.03 (1C,  $CH_3$  of the aliphatic chain) ppm. MALDITOF:  $C_{40}H_{58}N_4O_8$  Calcd: 722.91 Found: ( $m/z = 722.47$ ).



[2-(2-{2-[2-(3-Dodecyloxy-5-iodomethyl-phenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-ethyl]-methyl-[4-(4-nitro-phenylazo)-phenyl]-amine ( $6G_1I$ ).  $6G_1OH$  (0.22 g, 0.44 mmol) was treated with imidazole (0.055 g, 0.80 mmol), triphenylphosphine (0.21 g, 0.80 mmol) and iodine (0.20 g, 0.80 mmol) in anhydrous dichloromethane (50 mL) at room temperature. The resulting solution was stirred for 6 h, filtered and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica

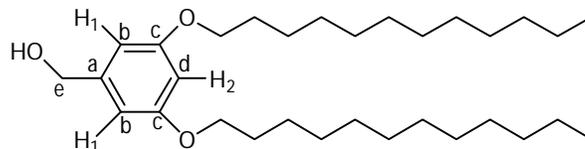
gel using a mixture of ethyl acetate/hexane (5:5 and 6:4) as eluent to give 6G<sub>1</sub>I. Because of its instability this intermediate was immediately used in the next reaction. Relative yield: 65% (the formation of this compound was confirmed by FTIR spectroscopy).

3,5-Bis-[3-dodecyloxy-5-(2-{2-[2-(2-{methyl-[4-(4-nitro-phenylazo)-phenyl]-amino}-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-benzyloxy]-phenyl)-methanol (9G<sub>2</sub>OH). 3,5-Dihydroxybenzyl alcohol (3, 0.043 g, 0.31 mmol) was reacted with 6G<sub>1</sub>I (0.13 g, 0.015 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.18 g, 1.2 mmol) and a catalytic amount of 18-crown-6 in dry acetone (50 mL). The reaction mixture was heated to reflux for 48 h, cooled to room temperature, filtered and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica gel using mixtures of ethyl acetate/hexane 8:2, 9:1 and pure ethyl acetate as eluent, to give 9G<sub>2</sub>OH. Yield: 45%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.28 (d, J = 9.10 Hz, 4H, H<sup>4</sup>), 7.89 (d, J = 9.01 Hz, 4H, H<sup>3</sup>), 7.87 (d, J = 9.30 Hz, 4H, H<sup>2</sup>), 6.75 (d, J = 9.30 Hz, 4H, H<sup>1</sup>), 6.57 (s, 2H, H<sup>9</sup>), 6.54 (s, 4H, H<sup>7</sup>-H<sup>8</sup>), 6.49 (s, 1H, H<sup>6</sup>), 6.40 (s, 2H, H<sup>5</sup>), 4.92 (s, 4H, PhOCH<sub>2</sub>Ph), 4.59 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 4.08 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.90 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>R), 3.81 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.70–3.60 (m, 24H, other OCH<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>N), 3.11 (s, 6H, CH<sub>3</sub>N), 1.74 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R), 1.41 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R), 1.33–1.25 (m, 32H, other CH<sub>2</sub> of the aliphatic chains), 0.87 (t, 6H, CH<sub>3</sub> of the aliphatic chains) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 160.51 (2C, C<sup>k</sup>), 160.08 (2C, C<sup>o</sup>), 156.09 (2C, C<sup>q</sup>), 152.98 (2C, C<sup>e</sup>), 147.29 (2C, C<sup>a</sup>), 143.74 (2C, C<sup>h</sup>), 143.41 (2C, C<sup>d</sup>), 130.12 (2C, C<sup>m</sup>), 126.50 (4C, C<sup>g</sup>), 124.63 (4C, C<sup>f</sup>), 122.34 (4C, C<sup>c</sup>), 111.85 (4C, C<sup>b</sup>), 106.03 (4C, C<sup>n</sup>-C<sup>i</sup>), 105.71 (2C, C<sup>j</sup>), 101.31 (2C, C<sup>p</sup>), 100.98 (1C, C<sup>l</sup>), 70.82 (2C, C<sup>s</sup>), 70.73, 70.69, 69.99 (6C, OCH<sub>2</sub>), 68.57 (1C, C<sup>t</sup>), 68.14, 67.63, 67.49, 65.51 (10C, all other OCH<sub>2</sub>), 52.37 (2C, CH<sub>2</sub>N), 39.43 (2C, CH<sub>3</sub>N), 31.88, 30.57, 29.63, 29.59, 29.58, 29.38, 29.30, 29.25, 26.03, 22.64 (22C, CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 14.06 (2C, CH<sub>3</sub> of the aliphatic chain) ppm. MALDITOF: C<sub>87</sub>H<sub>120</sub>N<sub>8</sub>O<sub>17</sub> Calcd: 1549.93 Found: (m/z = 1549.91).



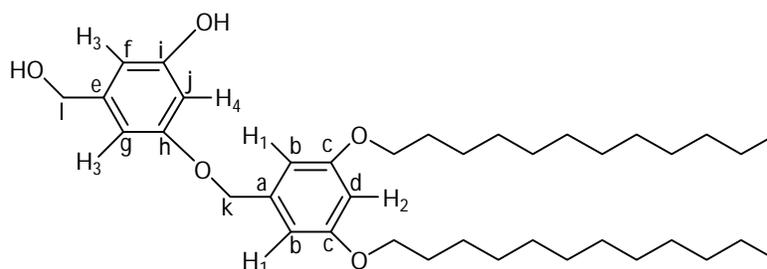
(3,5-Bis-dodecyloxy-phenyl)-methanol (7G<sub>1</sub>OH). A mixture of 1-bromododecane (1 g, 4.01 mmol), 3,5-dihydroxybenzyl alcohol (3, 0.28 g, 2.0 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.10 g, 8.0 mmol) and 18-crown-6 dissolved in 50 mL of acetone was heated to reflux with vigorous stirring for 48 h. The reaction mixture was filtered and concentrated at reduced pressure. The resulting product was purified by flash column chromatography in silica gel using mixtures ethyl acetate/hexane (1:9 and 2:8) as eluent to

give 7G<sub>1</sub>OH. Yield: 75%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.49 (s, 2H, H<sup>1</sup>), 6.37 (s, 1H, H<sup>2</sup>), 4.61 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.93 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.76 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.26 (s, 36H, other CH<sub>2</sub> of the aliphatic chains), 0.88 (t, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 160.52 (2C, C<sup>e</sup>), 143.16 (1C, C<sup>a</sup>), 105.02 (2C, C<sup>b</sup>), 100.52 (1C, C<sup>d</sup>), 68.03 (1C, C<sup>e</sup>), 65.44 (2C, OCH<sub>2</sub>), 63.08 (2C, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 32.79, 31.90, 29.58, 29.36, 29.25, 26.02, 25.7, 22.87, (18C, all other CH<sub>2</sub>), 14.09 (2C, CH<sub>3</sub>) ppm.



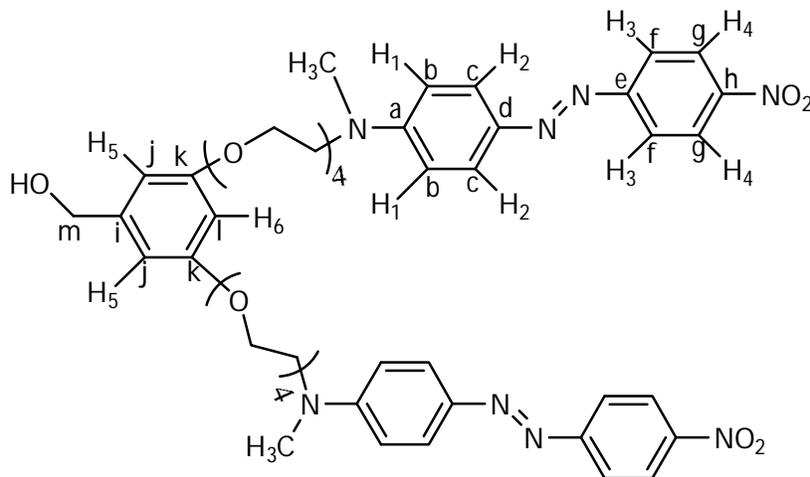
1,3-Bis-dodecyloxy-5-iodomethyl-benzene (7G<sub>1</sub>Br). 7G<sub>1</sub>OH was treated with carbon tetrabromide (1.33 g, 4 mmol) and triphenylphosphine (1.07 g, 4 mmol) in dry THF (50 mL) at 0 °C and the resulting solution was stirred for 6 h at room temperature. The crude product was purified by column chromatography in silica gel using mixtures acetate/hexane 1:9 and 2:8 as eluent to give 7G<sub>1</sub>Br. Because of its instability, this intermediate was used in the next step. Relative yield: 60% (the formation of this compound was confirmed by FTIR spectroscopy).

3-(3,5-Bis-dodecyloxy-benzyloxy)-5-hydroxymethyl-phenol (7G<sub>1.5</sub>OH). 7G<sub>1</sub>Br (0.235 g, 0.43 mmol), 3,5-dihydroxybenzyl alcohol (3, 0.122 g, 0.87 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.602 g, 4.3 mmol) and 18-crown-6 dissolved in 500 mL of acetone were heated to reflux with vigorous stirring for 48 h. The reaction mixture was filtered and concentrated at reduced pressure. The resulting product was purified by flash column chromatography in silica gel using mixtures ethyl acetate/hexane 3:7 and 4:6 as eluent to give 7G<sub>1.5</sub>OH. Yield: 60%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.39 (s, 1H, H<sup>2</sup>), 6.28 (s, 2H, H<sup>3</sup>), 6.26 (s, 2H, H<sup>1</sup>), 6.22 (s, 1H, H<sup>4</sup>), 5.17 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.70 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 4.35 (s, 4H, PhOCH<sub>2</sub>R), 3.77 (t, 4H, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R), 1.16 (m, 4H, CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 1.28 (m, 4H, CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 1.14 (m, 28H, other CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 0.76 (t, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 160.43 (1C, C<sup>h</sup>), 160.11 (1C, C<sup>i</sup>), 157.30 (2C, C<sup>c</sup>), 143.03 (1C, C<sup>e</sup>), 139.04 (1C, C<sup>a</sup>), 106.76 (1C, C<sup>f</sup>), 105.81 (1C, C<sup>g</sup>), 105.66 (2C, C<sup>b</sup>), 101.65 (1C, C<sup>j</sup>), 100.79 (1C, C<sup>d</sup>), 70.01 (1C, C<sup>k</sup>), 68.16 (2C, OCH<sub>2</sub>R), 64.96 (1C, C<sup>l</sup>), 53.43, 31.96, 29.72, 29.68, 29.64, 29.47, 29.39, 29.30, 26.09, 22.72 (20C, other CH<sub>2</sub> of the aliphatic chains), 14.14 (2C, CH<sub>3</sub>) ppm.



[3,5-Bis-(2-{2-[2-(2-{methyl-[4-(4-nitro-phenylazo)-phenyl]-amino}-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-phenyl]-methanol (4G<sub>1</sub>OH). A mixture of 2 (1.3 g, 2.3 mmol), 3,5-dihydroxybenzyl alcohol (3, 0.11 g, 0.79 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.44 g, 3.1 mmol) and 18-crown-6 dissolved in 50 mL of anhydrous DMF was heated at 80 °C with vigorous stirring for 48 h. Then, the reaction mixture was filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by flash column chromatography in silica

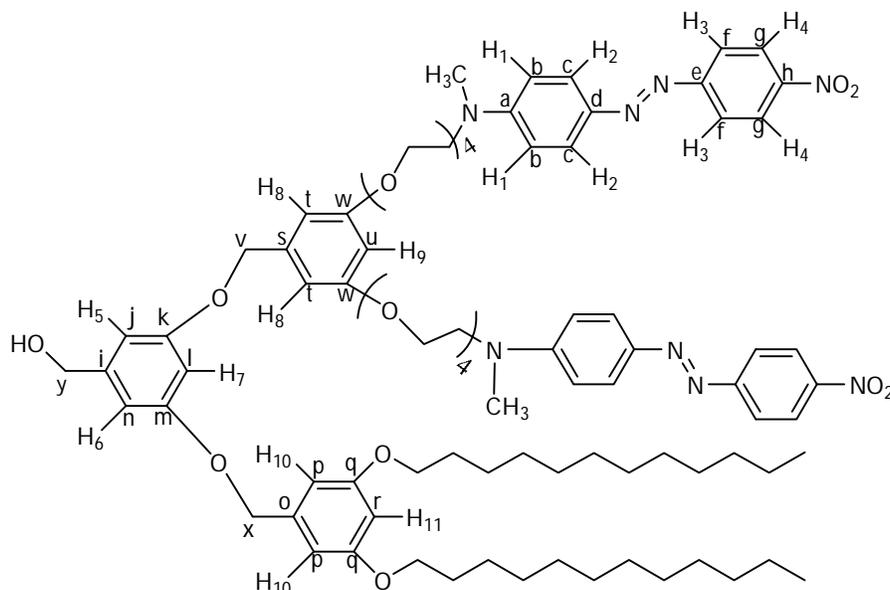
gel eluting first with a mixture ethyl acetate/hexane 9:1, and then with ethyl acetate 100% to give the first generation dendron 4G<sub>1</sub>OH. Yield: 45%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.31 (d, 4H, J = 9.06 Hz, H<sup>4</sup>), 7.93 (d, 4H, J = 9.06 Hz, H<sup>3</sup>), 7.88 (d, 4H, J = 9.32 Hz, H<sup>2</sup>), 6.77 (d, 4H, J = 9.32 Hz, H<sup>1</sup>), 6.51 (s, 2H, H<sup>5</sup>), 6.37 (s, 1H, H<sup>6</sup>), 4.59 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 4.06 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.82 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.68 (m, 24H, all OCH<sub>2</sub>), 3.06 (s, 6H, CH<sub>3</sub>N) ppm. <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ = 160.27(2C, C<sup>k</sup>), 157.44 (2C, C<sup>e</sup>), 152.70 (2C, C<sup>a</sup>), 147.55 (2C, C<sup>h</sup>), 143.91 (2C, C<sup>d</sup>), 143.65 (1C, C<sup>i</sup>), 126.05 (4C, C<sup>c</sup>), 124.56 (4C, C<sup>g</sup>), 122.52 (4C, C<sup>f</sup>), 111.61 (4C, C<sup>b</sup>), 106.74 (2C, C<sup>j</sup>), 101.10 (1C, C<sup>l</sup>), 70.90, 70.77, 70.53, 69.74, 68.57 (14C, all OCH<sub>2</sub>), 67.56 (1C, C<sup>m</sup>), 52.19 (2C, CH<sub>2</sub>N), 39.13 (2C, CH<sub>3</sub>N) ppm. MALDITOF: C<sub>49</sub>H<sub>60</sub>N<sub>8</sub>O<sub>13</sub> Calcd: 969.05 Found: (m/z = 969.5).



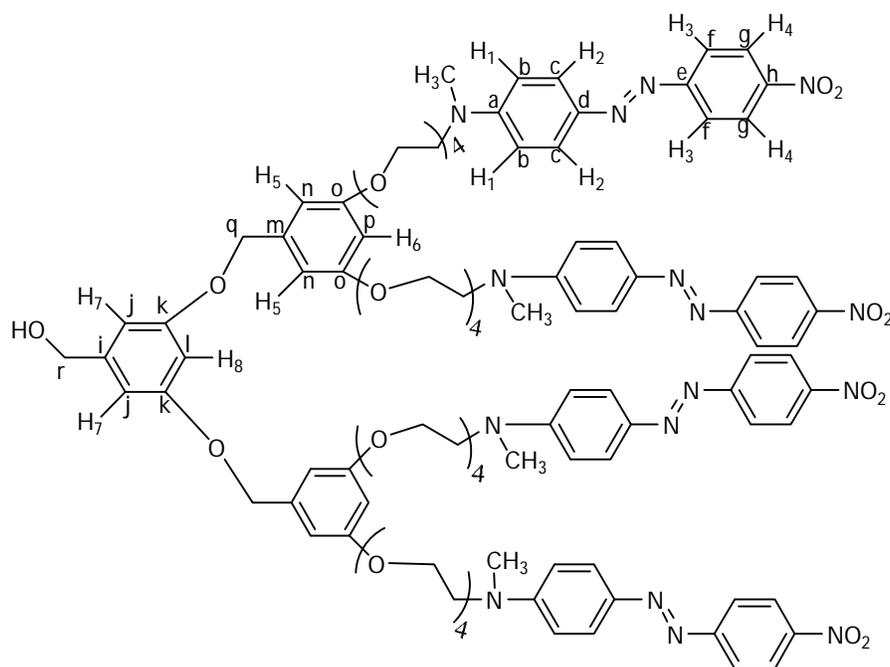
(E)-N,N'-(2,2'-(2,2'-(2,2'-(2,2'-(5-(iodomethyl)-1,3-phenylene)bis(oxy) bis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy) bis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy) bis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy) bis(ethane-2,1-diyl))bis(N-methyl-4-((E)-(4-nitrophenyl)diazenyl)aniline) (4G<sub>1</sub>I). 4G<sub>1</sub>OH (0.22 g, 0.44 mmol), imidazole (0.055 g, 0.80 mmol), triphenylphosphine (0.21 g, 0.80 mmol) and iodine (0.20 g, 0.80 mmol) were dissolved in 50 mL of anhydrous dichloromethane at room temperature. The resulting solution was stirred for 6 h, filtered and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica gel using a mixture of ethyl acetate/hexane 8:2 as eluent to give 4G<sub>1</sub>I. Because of its instability this intermediate was immediately used in the next reaction. Relative yield: 60% (the formation of this compound was confirmed by FTIR spectroscopy).

{3-(3,5-Bis-dodecyloxy-benzyloxy)-5-[3,5-bis-(2-{2-[2-(2-{methyl-[4-(4-nitro-phenylazo)-phenyl]-amino}-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-benzyloxy]-phenyl}-methanol (10G<sub>2</sub>OH). 7G<sub>1.5</sub>OH (0.123 g, 0.02 mmol), 4G<sub>1</sub>I (0.224 g, 0.022 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.11 g, 0.082 mmol) and 18-crown-6 were dissolved in 50 mL of acetone and heated to reflux for 48 h. The reaction mixture was filtered and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica gel first eluting with a mixture ethyl acetate/hexane 8:2 and then with ethyl acetate 100%, to yield 10G<sub>2</sub>OH. Yield: 70%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.17 (d, J = 8.94 Hz, 4H, H<sup>4</sup>), 7.77 (d, J = 7.02 Hz, 4H, H<sup>3</sup>), 7.75 (d, J = 7.08 Hz, 4H, H<sup>2</sup>), 6.63 (d, J = 9.2 Hz, 4H, H<sup>1</sup>), 6.44 (s, 4H, H<sup>8</sup>-H<sup>10</sup>), 6.41 (s, 2H, H<sup>5</sup>-H<sup>6</sup>), 6.37 (s, 1H, H<sup>7</sup>), 6.27 (s, 2H, H<sup>9</sup>-H<sup>11</sup>), 4.80 (s, 4H, PhOCH<sub>2</sub>Ph), 4.47 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.95 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.79 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>R), 3.68 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.57–3.49 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>), 2.99 (s, 6H, CH<sub>3</sub>N), 1.63 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R), 1.30 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.13 (m, 32H, other CH<sub>2</sub> of the aliphatic chains), 0.75 (t, 6H,

CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 160.52 (2C, C<sup>k</sup>-C<sup>m</sup>), 160.08 (2C, C<sup>w</sup>), 160.01 (2C, C<sup>q</sup>), 152.65 (2c, C<sup>e</sup>), 147.34 (1C, C<sup>a</sup>), 143.68 (2C, C<sup>h</sup>), 143.54 (1C, C<sup>s</sup>), 139.27 (1C, C<sup>o</sup>), 138.94 (2C, C<sup>d</sup>), 126.22 (4C, C<sup>g</sup>), 124.66 (4C, C<sup>c</sup>), 122.54 (4C, C<sup>f</sup>), 111.59 (4C, C<sup>b</sup>), 106.00 (1C, C<sup>j</sup>), 105.76 (1C, C<sup>n</sup>), 105.67 (2C, C<sup>l</sup>), 101.33 (2C, C<sup>p</sup>), 101.12 (1C, C<sup>u</sup>), 100.76 (1C, C<sup>i</sup>), 100.00 (1C, C<sup>l</sup>), 70.85 (1C, C<sup>v</sup>), 70.74 (1C, C<sup>x</sup>), 70.70, 70.12, 69.89, 69.67 (8C, OCH<sub>2</sub>), 68.59(1C, C<sup>y</sup>), 68.10, 67.50, 65.21 (8C, all other OCH<sub>2</sub>), 52.25 (2C, CH<sub>2</sub>N), 39.38 (2C, CH<sub>3</sub>N), 31.93, 29.68, 29.65, 29.42, 29.36, 29.29, 26.08, 22.70 (20C, all other CH<sub>2</sub> of the aliphatic chains), 14.13 (2C, CH<sub>3</sub> of the aliphatic chains) ppm. MALDITOF: C<sub>87</sub>H<sub>120</sub>N<sub>8</sub>O<sub>17</sub> Calcd: 1549.93 Found: (m/z = 1549.91).



(3,5-bis(3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrophenyl)diazenyl)phenyl)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azanonadecan-19-yloxy)benzyloxy)phenyl)methanol (8G<sub>2</sub>OH). 3 (0.0704 g, 0.503 mmol) was reacted in the presence of 4G<sub>1</sub>I (1.091 g, 1.106 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.556 g, 4.02 mmol), DMF (10 mL) and 18-crown-6 as catalyst. The reaction was heated at 100 °C with vigorous stirring for 4 days. The crude product was dried under vacuum and purified by column chromatography in silica gel using chloroform 100% as eluent, increasing gradually the polarity until chloroform: acetone 97:3 to give 8G<sub>2</sub>OH as a red powder. Yield: 15%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.34 (d, 8H, J = 8.81 Hz, H<sup>4</sup>), 7.95 (d, 8H, J = 8.81 Hz, H<sup>3</sup>), 7.89 (d, 8H, J = 9.32 Hz, H<sup>2</sup>), 6.87 (d, 8H, J = 9.32 Hz, H<sup>1</sup>), 6.54 (s, 6H, H<sup>5</sup>-H<sup>7</sup>), 6.41 (s, 3H, H<sup>6</sup>-H<sup>8</sup>), 5.14 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 4.59 (s, 4H, PhCH<sub>2</sub>OPh), 4.18 (t, 8H, CH<sub>2</sub>O), 3.81 (t, 8H, CH<sub>2</sub>N), 3.64 (m, 48H, OCH<sub>2</sub>), 3.16 (s, 12H, CH<sub>3</sub>N) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 160.15 (4C, C<sup>o</sup>), 160.12 (2C, C<sup>k</sup>), 156.89 (4C, C<sup>e</sup>), 152.63 (4C, C<sup>a</sup>), 147.48 (4C, C<sup>h</sup>), 143.95 (4C, C<sup>d</sup>), 143.46 (1C, C<sup>i</sup>), 143.43 (2C, C<sup>m</sup>), 126.05 (8C, C<sup>c</sup>), 124.89 (8C, C<sup>g</sup>), 122.79 (8C, C<sup>f</sup>), 111.98 (8C, C<sup>b</sup>), 105.98 (2C, C<sup>j</sup>), 105.90 (4C, C<sup>n</sup>), 101.11 (1C, C<sup>l</sup>), 100.02 (2C, C<sup>p</sup>), 71.01 (2C, C<sup>q</sup>), 70.99 (1C, C<sup>i</sup>), 69.98, 68.82, 67.87, 65.98 (28C, all OCH<sub>2</sub>), 52.18 (4C, CH<sub>2</sub>N), 39.98 (4C, CH<sub>3</sub>N) ppm. MALDITOF: Calcd (C<sub>105</sub>H<sub>124</sub>N<sub>16</sub>O<sub>27</sub>): 2042.20 Found (m/z = 2042.20).



### 3.3. Computational Details

Density functional theory [49–51] as implemented in Gaussian09 [52] was used for all calculations. Full geometry optimizations of the obtained compounds without symmetry constraints and frequency analysis were carried out for all the stationary points, using the BPW91 density functional [53–55], and the LANL2DZ basis set [56–58]. Local minima were identified by the number of imaginary frequencies (NIMAG = 0). The absorption spectra of the dendritic molecules have been computed with time-dependent density functional theory (TD-DFT) using M062X functional [59] and the same basis sets. Theoretically, the intensity of the bands was expressed in terms of the oscillator strengths ( $f$ ). Stationary points were first modeled in gas phase (vacuum), and solvent effects were included a posteriori, applying single point calculations at the same level of theory, using a polarizable continuum model, specifically the integral-equation-formalism (IEF-PCM) [60–62] with chloroform as solvent, in order to make a comparison with available experimental results. Vertical Ionization Energy ( $I$ ) was calculated as the difference between the energy of the cation and the neutral molecule, assuming that both of these have the ground-state nuclear configuration of the neutral molecule. Vertical Electron Affinity ( $A$ ) represents the energy difference between the neutral molecule and the anion, calculated with the ground-state nuclear configuration of the former.

### 3.4. Preparation of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films

Solutions of the dendritic molecules were prepared by dissolving these compounds in chloroform, using concentrations of 1 mg/mL. These solutions were spread on the water surface with a microsyringe, and the film was left to equilibrate for 15–20 min before the compression started. Data were collected with a KSV 5000 system 3 using a Teflon trough and barriers in a dust-free environment, the isotherms were recorded at 20 °C and temperature was controlled to  $\pm 0.1$  °C. Ultrapure water ( $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) obtained from a Milli-DIPAK/ Milli-Q185 ultrapurification system from Millipore was used as subphase. The monolayers were compressed at 5 mm/min. Langmuir-

Blodgett films were obtained by transfer on quartz slides. The vertical dipping method with a dipping speed of 5 mm/min was used to obtain 2, 10, 14 and 24 multilayer films. Film transfers were performed at surface pressures close to the collapse point, corresponding to the most condensed phase in the monolayer. The phase transitions of the spread monolayer were monitored using a Nanofilm Technologie Brewster Angle Microscope (BAM) fitted with a Teflon trough. Along the compression process, some images on the air-solution interface were taken with a CCD camera. The image contrast consisted of 256 gray levels.

#### 4. Conclusions

Two novel series of first and second generation Frechet type dendritic compounds bearing amino-nitro-substituted azobenzene units and tetra(ethylene glycol) spacers were synthesized and characterized. These materials exhibited a good thermal stability with  $T_{10}$  values between 124–302 °C Showing drastical degradation between 270 and 470 °C All compounds bearing pseudostilbene type azobenzene units in  $\text{CHCl}_3$  solution exhibited maxima absorption wavelengths in the range of  $\lambda = 476\text{--}482$  nm and no aggregation was observed, which is in agreement with the results and the optimized geometries obtained by molecular modelling. However, in cast film these molecules showed an additional absorption band at  $\lambda = 400$  nm that indicates the formation of H-aggregates. Differential Scanning Calorimetry jointly with Light Polarized Microscopy studies revealed that dendron 4G<sub>1</sub>OH exhibited a liquid crystalline behaviour, with the formation of a mesophase. Besides, 4G<sub>1</sub>OH and 6G<sub>1</sub>OH are able to form Langmuir films and Langmuir Blodgett multilayers due to their amphiphilic character and good compressibility.

#### Acknowledgements

We are grateful to Miguel Angel Canseco for his assistance with UV-vis spectroscopy and Gerardo Cedillo for his help with <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. We thank Esteban Fregoso for his help with TGA and DSC measurements. We acknowledge José Reyes Gasga and Pedro Mexía Hernández for their assistance recording microscopy images. This project was financially supported by PAPIIT-DGAPA (Projects IN-105610, IN-118808), CONACYT (Project 128788) and resources provided by the Instituto de Investigaciones en Materiales IIM. JOP, ERA and MA acknowledge CONACYT for scholarships. Theoretical work was carried out using a KanBalam supercomputer, provided by DGTIC, UNAM. We also thank DGTIC of Universidad Nacional Autónoma de México for his excellent and free supercomputing services. The authors acknowledge Oralia L Jiménez A. and María Teresa Vázquez for their technical support.

#### References

1. Fréchet, J.M.J.; Tomalia, D. *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*; Wiley: New York, NY, USA, 2002.
2. Newkome, G.R.; Vögtle, F. Moorefield, C.N. *Dendrimers and Dendrons*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2001.

3. Newkome, G.R.; Shreiner, C.D. Poly(amidoamine), polypropylenimine, and related dendrimers and dendrons possessing different 1/2 branching motifs: An overview of the divergent procedures. *Polymer* 2008, 49, 1–173.
4. Majoral, J.P.; Caminade, A.M. Dendrimers Containing Heteroatoms (Si, P, B, Ge, or Bi). *Chem. Rev.* 1999, 99, 845–880.
5. Vögtle, F.; Richardt, G.; Werner, N. *Dendrimer Chemistry*; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2009.
6. Momotake, A.; Arai, T. Synthesis, excited state properties, and dynamic structural change of photoresponsive dendrimers. *Polymer* 2004, 45, 5369–5390.
7. Momotake, A.; Arai, T. Photochemistry and photophysics of stilbene dendrimers and related compounds. *J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev.* 2004, 5, 1–25.
8. Shibaev, V.; Bobrovsky, A.; Boiko, N. Photoactive liquid crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties. *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 729–836.
9. Villavicencio, O.; McGrath, D.V. Advances in dendritic. *Macromolecules* 2002, 5, 1–44.
10. Deloncle, R.; Caminade, A.M. Stimuli-responsive dendritic structures: The case of light-driven azobenzene-containing dendrimers and dendrons. *J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev.* 2010, 11, 25–45.
11. Mekelburger, H.B.; Rissanen, K.; Vögtle, F. Repetitive-Synthesis of Bulky Dendrimers A reversibly Photoactive Dendrimers with six Azobenzene Side Chains. *Chem. Ber.* 1993, 126, 1161–1169.
12. Buhleier, E.W.; Wehner, W.; Vögtle, F. Cascade and Nonskid-Chain-like Syntheses of molecular Cavity Topologies. *Synthesis* 1978, 2, 155–158.
13. Wörner, C.; Mülhaupt, R. Polynitrile and polyamine functional poly(trimethylene imine) dendrimers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1306–1308.
14. De Brabander-van den Berg, E.M.M.; Meijer, E.W. Poly(propylene imine) dendrimers: Large-Scale synthesis by Heterogeneously catalyzed Hydrogenations. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1308–1311.
15. Archut, A.; Vögtle, F.; De Cola, L.; Azzellini, G.C.; Balzani, V.; Ramanujam, P.S.; Berg, R.H. Azobenzene-Functionalized Cascade Molecules: Photoswitchable Supramolecular Systems. *Chem. Eur. J.* 1998, 4, 699–706.
16. Dirksen, A.; Zuidema, E.; Williams, R.M.; De Cola, L.; Kauffmann, C.; Vögtle, F.; Roque, A.; Pina, F. Photoactivity and pH Sensitivity of Methyl Orange Functionalized Poly(Propyleneamine) Dendrimers. *Macromolecules* 2002, 35, 2743–2747.
17. Schenning, A.P.; Elissen-Roman, C.; Weener, J.W.; Baars, M.W.; Van der Gaast, S.J.; Meijer, E.W. Amphiphilic Dendrimers as Building Blocks in Supramolecular Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 8199–8208.
18. Alcalá, R.; Gimenez, R.; Oriol, L.; Pinol, M.; Serrano, J.L.; Villacampa, B.; Vinales, A.I. Synthesis, Characterization, and Induction of Stable Anisotropy in Liquid Crystalline Photo-addressable PPI Dendrimers. *Chem. Mater.* 2007, 19, 235–246.
19. Tomalia, D.A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. A New Class of Polymers: Starbursts-Dendritic Macromolecules. *Polym. J.* 1985, 17, 117–132.

20. Hawker, C.J.; Fréchet, J.M.J. Preparation of Polymers with Controlled Molecular Architecture. A New Convergent Approach to Dendritic Macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7638–7647.
21. Li, S.; McGrath, D.V. Macromolecular isomers of azobenzene-containing photochromic dendrimers. *Polym. Prep.* 2000, 41, 861–864.
22. Li, S.; McGrath, D.V. Effect of Macromolecular Isomerism on the Photomodulation of Dendrimer Properties. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 6795–6796.
23. Nithyanandhan, J.; Jayaraman, N.; Davis, R.; Das, S. Synthesis, Fluorescence and Photoisomerization Studies of Azobenzene-Functionalized Poly(alkyl aryl ether) Dendrimers. *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 689–698.
24. Kay, K.Y.; Han, K.J.; Yu, Y.J.; Park, Y.D. Dendritic fullerenes (C<sub>60</sub>) with photoresponsive azobenzene groups. *Tetrahedron Lett.* 2002, 43, 5053–5056.
25. Rau H. Photochemistry and Photophysics; Rabek, J.K., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1990; Volume 2, p. 119.
26. Natansohn, A.; Rochon, P. Macromolecular Science and Engineering Award lecture The Versatility of azobenzene Polymers. *Can. J. Chem.* 2001, 79, 1093–1100.
27. Todorov, T.; Nikalova, L.; Tomova, N. Polarization Holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. *Appl. Opt.* 1984, 23, 4309–4312.
28. Xie, S.; Natansohn, A.; Rochon, P. Recent Developments in Aromatic Azo Polymers Research. *Chem. Mater.* 1993, 5, 403–411.
29. Viswanathan, N.K.; Kim, D.Y.; Bian, S.; Williams, J.; Liu, W.; Li, L.; Samuelson, L.; Kumar, J.; Tripathy, S.K. Surface relief structures on azo polymer films. *J. Mater. Chem.* 1999, 9, 1941–1955.
30. Ichimura, K. Photoalignment of Liquid-Crystal Systems. *Chem. Rev.* 2000, 100, 1847–1874.
31. Delaire, J.A.; Nakatani, K. Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials. *Chem. Rev.* 2000, 100, 1817–1846.
32. Natansohn, A.; Rochon, P. Photoinduced Motions in Azo Containing Polymers. *Chem. Rev.* 2002, 102, 4139–4175.
33. Kasha, M. Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates. *Radiat. Res.* 1963, 20, 55–71.
34. He, X.; Zhang, H.L.; Yan, D.L.; Wang, X. Synthesis of Side-Chain Liquid-Crystalline Homopolymers and Triblock Copolymers with p-Methoxyazobenzene Moieties and Poly(ethylene glycol) as Coil Segments by Atom Transfer Radical Polymerization and Their Thermotropic Phase Behavior. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2003, 41, 2854–2864.
35. Tian, Y.Q.; Watanabe, K.; Kong, X.X.; Abe, J.; Iyoda, T. Synthesis, Nanostructures, and Functionality of Amphiphilic Liquid Crystalline Block Copolymers with Azobenzene Moieties. *Macromolecules* 2002, 35, 3739–3747.
36. Saito, M.; Shimomura, T.; Okumura, Y.; Ito, K.; Hayakawa, R. Temperature dependence of inclusion-dissociation behavior between molecular nanotubes and linear polymers. *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 1–3.
37. Shimomura, T.; Funaki, T.; Ito, K. Circular Dichroism Study of the Inclusion-Dissociation Behavior of Complexes between a Molecular Nanotube and Azobenzene Substituted Linear Polymers. *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.* 2002, 44, 275–278.

38. Zheng, P.J.; Wang, C.; Hu, X.; Tam, K.C.; Li, L. Supramolecular Complexes of Azocellulose and R-Cyclodextrin: Isothermal Titration Calorimetric and Spectroscopic Studies. *Macromolecules* 2005, 38, 2859–2864.
39. Hu, X.; Zheng, P.J.; Zhao, X.Y.; Li, L.; Tam, K.C.; Gan, L.H. Preparation, characterization and novel photoregulated rheological properties of azobenzene functionalized cellulose derivatives and their  $\alpha$ -CD complexes. *Polymer* 2004, 45, 6219–6225.
40. Takashima, Y.; Nakayama, T.; Miyauchi, M.; Kawaguchi, Y. Complex Formation and Gelation between Copolymers Containing Pendant Azobenzene Groups and Cyclodextrin Polymers. *Chem. Lett.* 2004, 33, 890–891.
41. Ikeda, T.; Ooya, T.; Yui, N. Regulation of Pseudo-Polyrotaxane Formation between  $\alpha$ -Cyclodextrins and Azobenzene-terminated poly(ethylene glycol). *Polym. J.* 1999, 31, 658–663.
42. Tung, C.H.; Wu, L.Z.; Zhang, L.P.; Chen, B. Supramolecular Systems as Microreactors: Control of Product Selectivity in Organic Phototransformation. *Acc. Chem. Res.* 2003, 36, 39–47.
43. Rivera, E.; Belletête, M.; Natansohn, A.; Durocher, G. Synthesis characterization and optical properties of a novel azo-dye bearing an oligo(ethylene glycol) methyl ether side chain in solution and in the solid state. *Can. J. Chem.* 2003, 81, 1076–1082.
44. Rivera, E.; Carreón-Castro, M.P.; Buendía, I.; Cedillo, G. Optical properties and aggregation of novel azo-dyes bearing an end-capped oligo(ethylene glycol) side chain in solution, solid state and LangmuireBlodgett films. *Dyes Pigm.* 2006, 68, 217–226.
45. Rivera, E.; Carreón-Castro, M.P.; Salazar, R.; Huerta, G.; Becerril, C.; Rivera, L. Preparation and characterization of novel grafted polyethylene based azo-polymers bearing oligo(ethylene glycol) spacers. *Polymer* 2007, 48, 3420–3428.
46. García, T.; Carreón-Castro, M.P.; Gelover-Santiago, A.; Ponce, P.; Romero, M.; Rivera, E. Synthesis and Characterization of Novel Amphiphilic Azo-Polymers Bearing Well-Defined Oligo(Ethylene Glycol) Spacers. *Des. Monomers Polym.* 2012, 15, 159–174.
47. Caicedo, C.; Rivera, E.; Valdez-Hernández, Y.; Carreón-Castro, M.P. Synthesis and characterization of novel liquid-crystalline azo-dyes bearing two amino-nitro substituted azobenzene units and a well-defined, oligo(ethylene glycol) spacer. *Mater. Chem. Phys.* 2011, 130, 471–480.
48. Alvarez-Venicio, V.; Jiménez-Nava, B.; Carreón-Castro, M.P.; Rivera, E.; Méndez, I.A.; Huerta, A.A.; Gutiérrez-Nava, M. Synthesis and incorporation in Langmuir films of oligophenylenevinylene dendrimers bearing a polar head group and different dendritic poly(benzyl ether) branches. *Polymer* 2008, 49, 3911–3922.
49. Kohn, W.; Becke, A.D.; Parr, R.G. Density Functional Theory of Electronic Structure. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12974–12980.
50. Hohenberg, P.; Kohn, W. inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 1964, 136, B864–B871.
51. Kohn, W. Sham, L. self-consistent equations including exchange and correlations effects. *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133–A1138.
52. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; et al. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc. Wallingford, CT, USA, 2009.

53. Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098–3100.
54. Perdew, J.P. *Electronic Structure of Solids*; Ziesche, P., Eschrig, H., Eds.; Akademie Verlag: Berlin, Germany, 1991, p. 11.
55. Perdew, J.P.; Chevary, J.A.; Vosko, S.H.; Jackson, K.A.; Pederson, M.R.; Singh, D.J.; Fiolhais, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 1992, 46, 6671–6687.
56. Hay, P.J.; Wadt, W.R. Ab Initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 270–283.
57. Hay, P.J.; Wadt, W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 299–310.
58. Wadt, W.R.; Hay, P.J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 284–298.
59. Dunning, T.H.; Hay, P.J. *Modern Theoretical Chemistry*; Schaefer, H.F., III, Ed.; Plenum: New York, NY, USA, 1976, pp. 1–28.
60. Zhao, Y.; Truhlar, D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* 2008, 120, 215–241.
61. Cancès, M.T.; Mennucci, B.; Tomasi, J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic Dielectrics. *J. Chem. Phys.* 1997, 107, 3032–3037.
62. Mennucci, B.; Tomasi, J. Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries *J. Chem. Phys.* 1997, 106, 5151–5158.
63. Del Barrio, J.; Oriol, L.; Alcalá, R.; Sánchez, C. Azobenzene-Containing Linear-Dendritic Diblock Copolymers by Click Chemistry: Synthesis, Characterization, Morphological Study, and Photoinduction of Optical Anisotropy. *Macromolecules* 2009, 42, 5752–5760.
64. Iftime, G.; Lagugné-Labarthe, F.; Natansohn, A.; Rochon, P. Control of Chirality of an Azobenzene Liquid Crystalline Polymer with Circularly Polarized Light. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 12646–12650.
65. Lagugné-labarthe, F.; Freiberg, S.; Pellerin, C.; Pezolet, M.; Natansohn, A.; Rochon, P. Spectroscopic and Optical Characterization of a Series of Azobenzene-Containing Side-Chain Liquid Crystalline Polymers. *Macromolecules* 2000, 33, 6815–6823.

Sample Availability: Samples of the compounds 4G<sub>1</sub>OH and 6G<sub>1</sub>OH are available from the authors.

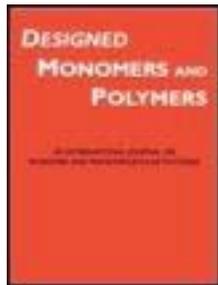
© 2013 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

This article was downloaded by: [UNAM Ciudad Universitaria]

On: 01 March 2013, At: 14:43

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Designed Monomers and Polymers

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/tdmp20>

### Fréchet-type dendrons bearing azobenzene units and flexible oligo(ethylene glycol) spacers: synthesis, characterization, thermal and optical properties

Jesús Ortiz-Palacios<sup>a</sup>, Efraín Rodríguez-Alba<sup>a</sup>, Gerardo Zaragoza-Galán<sup>a</sup> & Ernesto Rivera<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Rheology and Polymers, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, D.F. México, Mexico

Version of record first published: 01 Mar 2013.

**To cite this article:** Jesús Ortiz-Palacios, Efraín Rodríguez-Alba, Gerardo Zaragoza-Galán & Ernesto Rivera (2013): Fréchet-type dendrons bearing azobenzene units and flexible oligo(ethylene glycol) spacers: synthesis, characterization, thermal and optical properties, *Designed Monomers and Polymers*, DOI:10.1080/15685551.2013.771310

**To link to this article:** <http://dx.doi.org/10.1080/15685551.2013.771310>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## Fréchet-type dendrons bearing azobenzene units and flexible oligo(ethylene glycol) spacers: synthesis, characterization, thermal and optical properties

Jesús Ortiz-Palacios, Efraín Rodríguez-Alba, Gerardo Zaragoza-Galán and Ernesto Rivera\*

Department of Rheology and Polymers, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, D.F. México, Mexico

(Received 9 October 2012; accepted 27 January 2013)

In this study, we report the synthesis and characterization of a novel series of first- and second-generation Fréchet-type dendrons bearing amino-nitro, amino-methoxy and amino-butyl substituted azobenzene units and tetra(ethylene glycol) spacers. These compounds were fully characterized by FTIR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopies, and their molecular weights were determined by MALDITOF. The thermal properties of the obtained dendrons were studied by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry and their optical properties by absorption spectroscopy in solution. Molecular calculations were performed in order to determine the dipole moment of these molecules. Some of the dendrons showed a liquid crystalline behaviour, which was studied by light polarized microscopy as a function of the temperature in order to determine the transition temperatures and the structure of the mesophase.

**Keywords:** dendron; azobenzene; optical properties; liquid crystals

### Introduction

Recently, dendrimers and dendrons have been considered as one of the most attractive research fields in polymer chemistry, due to their well-defined structures and potential applications.[1–4] These molecules can be modified by introducing functional groups and specific units at different levels of their structure: core, branches or periphery,[5] giving rise to well-structured and highly functionalized molecules. Depending on the type of functional groups present in dendrimers, different properties have been already studied such as response to light. Some reviews include the first examples of photo-responsive dendrimers [6–9] including many examples of azo-dendrimers. The most recent review covering the most important aspects of azobenzene containing dendrons and dendrimers has been published by Deloncle and Caminade.[10]

At the beginning, azobenzenes had been exclusively used as terminal groups of dendrimers and dendrons; the first examples were described by Vögtle and co-workers. [11] The first reported structures were prepared from poly(propyleneimine) dendrimers built from either ethylenediamine [12] or 1,4-diaminobutane [1–14] as core. In most of the cases, all the terminal groups were generally azobenzenes.[15–18]

The most popular types of dendrimers/poly(amidoamine) dendrimers [19] and poly(arylether) dendrimers

[20] have been rarely used as support of azobenzene moieties. The first example of Fréchet type azo-dendrimers was synthesized by grafting through their core poly(arylether) dendrons bearing a single azobenzene group on the surface, leading to original dendrimers,[21–23] having azobenzene units as terminal groups.

On the other hand, dendrons have been infrequently functionalized with azobenzene units on their surface. The first example was synthesized to be used as building block for dendrimers.[21,22] Besides, more sophisticated systems such as polyether dendrons linked to a fullerene as core have been prepared.[24]

Rau classified azobenzenes into three main groups based on their photochemical behaviour.[25] Unsubstituted photochromic azobenzene makes up the first group, known as ‘azobenzenes’. The thermally stable *trans* isomer exhibits a strong  $\pi\text{-}\pi^*$  transition at 350 nm and a weak  $n\text{-}\pi^*$  transition at 440 nm, whereas the *cis* isomer undergoes similar transitions but with a more intense  $n\text{-}\pi^*$  band. In addition, ‘azobenzenes’ have a relatively poor  $\pi\text{-}\pi^*$  and  $n\text{-}\pi^*$  overlap. The second group, known as ‘aminoazobenzenes’ typically includes azobenzenes that are substituted by an electron-donor group and are characterized by the overlapping of the  $\pi\text{-}\pi^*$  and  $n\text{-}\pi^*$  bands. Finally, azobenzenes bearing both electron-donor and electron-acceptor groups belong to the third category, ‘pseudostilbenes’, where the  $\pi\text{-}\pi^*$  and  $n\text{-}\pi^*$  bands

\*Corresponding author. Email: riverage@unam.mx

are practically superimposed and inverted on the energy scale with respect to the ‘azobenzenes’ bands.[25]

When donor–acceptor substituted azobenzenes are incorporated into a polymer backbone or side-chain, they provide very versatile materials from the applications point of view. In particular, ‘pseudostilbene’ azobenzenes undergo rapid *trans-cis-trans* photoisomerization when they are irradiated with linear polarized light. The use of polarized light allows the selective activation of ‘pseudostilbenes’ with polarization axis parallel to the absorbing radiation.[26–32]

Azobenzene molecules can also undergo chromic changes through aggregation in various media including solution, spin-cast films and Langmuir–Blodgett layers. Both H-type and J-type aggregates have been observed.[33] Although many azo-polymers bearing different architectures have been reported in the literature,[34–39] very recently azobenzene and poly(ethylene glycol) have been employed in the synthesis of amphiphilic azo-dyes, copolymers,[40,41] nanomaterials,[42,43] cellulose derivatives [44,45] and cyclodextrin polymers,[46,47] sometimes forming supramolecular complexes with interesting properties.[48] Poly(ethylene glycol) segments provide flexibility and water solubility to the systems to which they are incorporated.[49,50]

Previously, we published the synthesis and characterization of four novel azo-dyes bearing terminal hydroxyl groups (**RED-PEG** series), the preparation of grafted azo-polymer films containing oligo(ethylene glycol) segments (**AC-g-PE-RED-PEG** series),[51] and the synthesis and characterization of a new series of azo-polymers bearing **RED-PEG** units in their structure (**pnPEGMAN** series).[52] Very recently, we reported the synthesis and characterization of a series of liquid crystalline dyes bearing two amino-nitro substituted azobenzene units linked by well-defined oligo(ethylene glycol) spacers (**DIRED-PEG** series).[53]

In the last ten years, our research group has worked on the synthesis and characterization of amphiphilic azo-dyes and azo-polymers bearing oligo(ethylene glycol) segments with different architectures. Herein, we report the incorporation of high and middle dipole moment azo-dyes into Fréchet type dendrons in order to get new liquid crystalline materials bearing azobenzene units. The thermal and optical properties of these dendrons were studied in detail. Some of them exhibited a liquid crystalline behaviour, which was studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Light Polarized Microscopy as a function of the temperature.

## Experimental part

### General conditions

All reagents used in the synthesis of the dendrons were purchased from Aldrich and used as received, without

further purification. Acetone and dichloromethane were dried by distillation over calcium hydride. Precursor dye **RED-PEG-4** was synthesized according to the method previously reported by us and the poly(aryl ether) dendrons were prepared as described in the literature.[54]

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of these compounds in  $\text{CDCl}_3$  solution were recorded at room temperature on a Bruker Avance 400 MHz spectrometer operating at 400 and 100 MHz for  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ , respectively. Thermal properties of the obtained azo-dendrons were studied by determining  $T_{10}$  (10% weight loss temperature) and  $T_m$  (melting point). Thermogravimetric analysis (TGA) was conducted on a Hi-Res TGA 2950 Instrument (from 30 to 650 °C) under inert atmosphere and DSC was carried out in a DSC 2910 Instrument (from –50 to 100 °C), in both cases with a heating rate of 10 °C/min.

All dendrons were dissolved in spectral quality solvents purchased from Aldrich, and their absorption spectra were recorded on a Varian Cary 1 Bio UV-vis (model 8452A) spectrophotometer at room temperature, using 1-cm quartz cuvettes.

### Molecular modelling

Molecular modelling was performed on the obtained compounds using HyperChem™ 6.03 for Windows, using the semi-empirical method PM3, employing the Polak Ribière algorithm with a maximum of 1100 cycles and RMS gradient of 0.05 kcal/Åmol.

### Synthesis of the precursors azo-dyes

Precursor azo-dye **RED-PEG-4** (**5**) was prepared according to the method previously reported by us in the literature.[51]

### Synthesis of the 2-{{4-(4-methoxy-phenylazo)-phenyl}-methyl-amino}-ethanol (**6**)

The intermediate 2-(2-{{2-[2-(Methyl-phenyl-amino)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy}-ethanol (**4**) have been synthesized according to the method previously reported by us for the synthesis of the **RED-PEG** series. However, the diazonium salts were prepared *in situ*, since they are not commercially available. Then, p-anisidine (4.7 g, 3.74 mmol) and  $\text{NaNO}_2$  (2.43 g, 3.74 mmol) were dissolved in a HCl solution 30% (50 mL) at 0 °C with vigorous stirring. Then, the intermediate (**4**) (4.14 g, 1.16 mmol) was added dropwise, and the reaction mixture was stirred for 4 h. Afterwards, it was neutralized with a NaOH solution (10%). The crude product was extracted with  $\text{CHCl}_3$  and the organic phase was dried with anhydrous  $\text{MgSO}_4$ , filtered and concentrated at reduced pressure. The resulting product was purified by column chromatography in silica gel using mixtures

ethyl acetate/hexane (6:4 and 7:3) as eluent to yield the precursor dye (**6**). Yield: 68%.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Scheme 1(a)):  $\delta$ =7.76 (d,  $J$ =9.01 Hz, 2 H,  $\text{H}^3$ ), 7.75 (d,  $J$ =9.29 Hz, 2 H,  $\text{H}^2$ ), 6.91 (d,  $J$ =9.02, 2 H,  $\text{H}^4$ ), 6.70 (d,  $J$ =9.23, 2 H,  $\text{H}^1$ ), 3.79 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.65–3.51 (m, 16 H,  $\text{NCH}_2$  and  $\text{OCH}_2$ ), 3.02 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ) ppm.

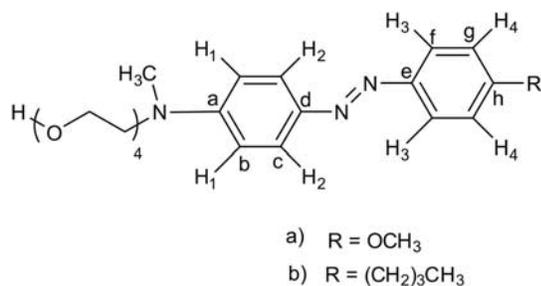
$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Scheme 1(a)):  $\delta$ =160.86 (1C,  $\text{C}^h$ ), 151.05 (1C,  $\text{C}^a$ ), 147.36 (1C,  $\text{C}^e$ ), 143.65 (1C,  $\text{C}^d$ ), 124.68 (2C,  $\text{C}^c$ ), 123.81 (2C,  $\text{C}^f$ ), 114.12 (2C,  $\text{C}^g$ ), 111.59 (2C,  $\text{C}^b$ ), 72.72, 70.63, 70.50, 70.18, 66.82, 61.35 (7C,  $\text{OCH}_2$ ), 56.33 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 55.60 ( $\text{OCH}_3$ ), 39.16 (1C,  $\text{CH}_3\text{N}$ ) ppm.

#### Synthesis of the 2- $\{[4-(4\text{-Butyl-phenylazo})\text{-phenyl}]\text{-methyl-amino}\}$ -ethanol (**7**)

4-butyl-phenylamine (7.89 g, 5.3 mmol) and  $\text{NaNO}_2$  (3.65 g, 5.2 mmol) were dissolved in a HCl solution 30% (80 mL) at  $0^\circ\text{C}$  with vigorous stirring. Then, intermediate (**4**) (10 g, 3.5 mmol) was added dropwise, and the reaction mixture was stirred for 4 h. Afterwards, it was neutralized with a NaOH solution 10%. The crude product was extracted with  $\text{CHCl}_3$ , and the organic solution was dried with anhydrous  $\text{MgSO}_4$ , filtered and concentrated under vacuum. The resulting product was purified by column chromatography in silica gel using mixtures ethyl acetate/hexane (6:4 and 7:3) as eluent, to yield precursor dye (**7**). Yield: 59%.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Scheme 1(b)):  $\delta$ =7.83 (d,  $J$ =9.1 Hz, 2 H,  $\text{H}^3$ ), 7.73 (d,  $J$ =8.7 Hz, 2 H,  $\text{H}^2$ ), 7.26 (d,  $J$ =8.2 Hz, 2 H,  $\text{H}^4$ ), 6.76 (d,  $J$ =9.1 Hz, 2 H,  $\text{H}^1$ ), 3.72–3.57 (m, 16 H,  $\text{OCH}_2$  and  $\text{NCH}_3$ ), 3.09 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.57 (t, 2 H,  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.54 (m, 2 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 1.29 (m, 2H,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 0.851 (t, 3H,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Scheme 1(b)):  $\delta$ =152.67 (1C,  $\text{C}^a$ ), 149.68 (1C,  $\text{C}^e$ ), 148.01 (1C,  $\text{C}^h$ ), 145.02 (1C,  $\text{C}^d$ ), 129.98 (2C,  $\text{C}^g$ ), 127.17 (2C,  $\text{C}^f$ ), 126.53 (2C,  $\text{C}^c$ ), 111.56 (2C,  $\text{C}^b$ ), 72.72, 70.63, 70.50, 70.18, 66.82, 61.35 (7C,  $\text{OCH}_2$ ), 56.33 (1C,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 39.16 1C, ( $\text{CH}_3\text{N}$ ), 34.68 (1C,  $\text{PhCH}_2$ ), 33.50 (1C,



Scheme 1. Assignments for compounds (a) **6** and (b) **7**.

$\text{PhCH}_2\text{CH}_2$ ), 21.84 (1C,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 13.77 (1C,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ) ppm.

#### Synthesis of the dendrons

*Synthesis of the 3-Dodecyloxy-5-hydroxybenzyl alcohol (12).* A mixture of 1-bromododecane (1.12 g, 8.02 mmol), 3,5-dihydroxy benzyl alcohol (**11**) (1 g, 4.01 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (4.43 g, 32 mmol) and 18-crown-6 in 500 mL of acetone was heated to reflux with vigorous stirring for 48 h. The reaction mixture was filtrated and concentrated at reduced pressure. The resulting product was purified by column chromatography in silica gel using mixtures ethyl acetate/hexane (6:4 and 7:3) as eluent, to yield (**12**). Yield: 68%.

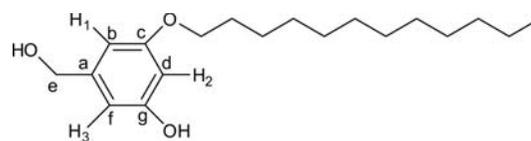
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Scheme 2):  $\delta$ =6.35 (s, 2 H,  $\text{H}^1\text{--H}^3$ ), 6.28 (s, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 4.46 (s, 2 H,  $\text{PhCH}_2\text{OH}$ ), 3.80 (t, 2 H,  $\text{PhOCH}_2$ ), 1.69 (m, 2 H,  $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.26 (m, 18 H, all  $\text{CH}_2$  of the aliphatic chain), 0.88 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Scheme 2):  $\delta$ =160.41 (1C,  $\text{C}^g$ ), 157.13 (1C,  $\text{C}^e$ ), 142.67 (1C,  $\text{C}^a$ ), 106.32 (1C,  $\text{C}^f$ ), 105.49 (1C,  $\text{C}^b$ ), 101.28 (1C,  $\text{C}^d$ ), 68.13 (1C,  $\text{C}^c$ ), 64.91 (1C,  $\text{PhOCH}_2$ ), 31.88 (1C,  $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2$ ), 29.61, 29.41, 29.32, 29.18, 25.98, 22.64 (9C, all  $\text{CH}_2$  of the aliphatic chain), 14.05 (1C,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### Synthesis of (2- $\{2-[2-(2\text{-Iodo-ethoxy})\text{-ethoxy}]\text{-ethoxy}\}$ -ethyl)-methyl-[4-(4-nitro-phenylazo)-phenyl]-amine (**8**).

The intermediate (**5**) (4.37 g, 10.11 mmol) was reacted with imidazole (0.89 g, 13.1 mmol), triphenylphosphine (3.44 g, 13.1 mmol) and iodine (3.34 g, 13.1 mmol) in 50 mL anhydrous dichloromethane at room temperature. The resulting solution was stirred for 6 h, filtered and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica gel, using mixtures of ethyl acetate/hexane (4:6, 5:5, and 6:4) as eluent. Since this intermediate is very instable, it was immediately used in the next reaction without further purification. Relative yield: 80%.

*Synthesis of [3-dodecyloxy-5-(2- $\{2-[2-(2\text{-methyl-[4-(4-nitro-phenylazo)-phenyl]-amino}\}$ -ethoxy)-ethoxy]-ethoxy)-phenyl]-methanol (**13G<sub>1</sub>OH**).* (**8**) (0.706 g, 229 mmol), (**12**) (1.14 g, 210 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.58 g, 149 mmol) and 18-crown-6 were dissolved in 50 mL of



Scheme 2. Assignments for compound **12**.

anhydrous DMF, and the reaction mixture was heated with stirring at 80 °C for 48 h. Then, it was filtrated and evaporated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica gel using mixtures ethyl acetate/hexane (5:5, and 6:4) as eluent, to yield the first generation dendron **13G<sub>1</sub>OH**. Yield: 62%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Scheme 3(a)): δ=8.24 (d, *J*=9.02 Hz, 2 H, H<sup>7</sup>), 7.84 (d, *J*=9.05 Hz, 2 H, H<sup>6</sup>), 7.81 (d, *J*=9.21 Hz, 2 H, H<sup>5</sup>), 6.70 (d, *J*=9.23 Hz, 2 H, H<sup>4</sup>), 6.44 (s, 2 H, H<sup>1</sup>-H<sup>3</sup>), 6.31 (s, 1 H, H<sup>2</sup>), 4.53 (s, 2 H, PhCH<sub>2</sub>OH), 4.03 (t, 2 H, PhOCH<sub>2</sub> of the tetra(ethylene glycol) chain), 3.84 (t, 2 H, PhOCH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 3.75 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 3.64–3.57 (m, 12 H, OCH<sub>2</sub>), 3.06 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>N), 1.68 (q, 2 H, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.35 (q, 2 H, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30–1.19 (m, 18 H, all CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 0.81 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Scheme 3(a)): δ=160.63 (1C, C<sup>c</sup>), 160.22 (1C, C<sup>c</sup>), 156.89 (1C, C<sup>k</sup>), 152.67 (1C, C<sup>n</sup>), 147.53 (1C, C<sup>g</sup>), 143.92 (1C, C<sup>j</sup>), 143.37 (1C, C<sup>a</sup>), 126.08 (2C, C<sup>i</sup>), 124.62 (2C, C<sup>m</sup>), 122.59 (2C, C<sup>l</sup>), 111.60 (2C, C<sup>h</sup>), 105.60 (1C, C<sup>b</sup>), 105.26 (1C, C<sup>f</sup>), 101.04 (1C, C<sup>d</sup>), 70.88, 70.77, 69.80, 67.63 (6C, OCH<sub>2</sub>), 68.68 (1C, PhOCH<sub>2</sub> aliphatic chain), 68.22 (1C, PhOCH<sub>2</sub> of the tetra(ethylene glycol) chain), 65.35 (1C, C<sup>o</sup>), 52.31 (1C, NCH<sub>2</sub>), 39.26 (1C, NCH<sub>3</sub>), 31.91, 29.65, 29.62, 29.59, 29.39, 29.31, 26.06, 22.65 (10C, all CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 14.03 (1C, CH<sub>3</sub>) ppm. MALDITOF: C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> Calcd: 722.91 Found: (*m/z*=722.47).

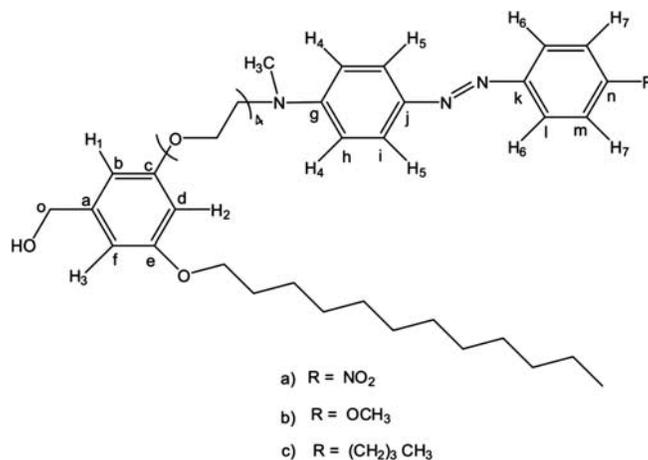
*Synthesis of the (2-{2-[2-(2-Iodo-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethyl)-[4-(4-methoxy-phenylazo)-phenyl]-methyl-amine (9).* (6) (3.77 g, 9.0 mmol), imidazole (0.79 g, 11.7 mmol), triphenylphosphine (3.07 g, 11.7 mmol) and iodine (2.98 g, 11.7 mmol) were dissolved in 50 mL anhydrous dichloromethane at room temperature. The

resulting solution was stirred for 6 h, filtered and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica gel using mixtures of ethyl acetate/hexane (7:3) as eluent. Since this intermediate is very instable, it was immediately used in the next step without further purification. Relative yield: 85%.

*Synthesis of the [3-Dodecyloxy-5-(2-{2-[2-(2-{[4-(4-methoxy-phenylazo)-phenyl]-methyl-amino}-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-phenyl]-methanol (14G<sub>1</sub>OH).* A mixture of (12) (2.02 g, 6.89 mmol), (9) (3.02 g, 5.73 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.5 g, 32 mmol) and 18-crown-6 dissolved in 50 mL of anhydrous DMF was heated with stirring at 80 °C for 48 h. Then, the reaction mixture was filtrated and evaporated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica gel using mixtures ethyl acetate/hexane (5:5, 6:4 and 7:3) as eluent to yield the first generation dendron **14G<sub>1</sub>OH**. Yield: 64%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Scheme 3(b)): δ=7.83 (d, *J*=9.1 Hz, 2 H, H<sup>6</sup>), 7.73 (d, *J*=8.7 Hz, 2 H, H<sup>5</sup>), 7.26 (d, *J*=8.2 Hz, 2 H, H<sup>7</sup>), 6.76 (d, *J*=9.1 Hz, 2 H, H<sup>4</sup>), 6.50 (s, 2 H, H<sup>1</sup>-H<sup>3</sup>), 6.37 (s, 1 H, H<sup>2</sup>), 4.60 (s, 2 H, PhCH<sub>2</sub>OH), 4.08 (t, 2 H, PhOCH<sub>2</sub> of the tetra(ethylene glycol) chain), 3.90 (t, 2 H, PhOCH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 3.87 (s, 3 H, PhOCH<sub>3</sub>), 3.82 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 3.69–3.62 (m, 12 H, OCH<sub>2</sub>), 3.11 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>N), 1.74 (m, 2 H, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.42 (m, 2 H, PhO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.34–1.26 (m, 16 H, all CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 0.884 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Scheme 3(b)): δ=160.72 (1C, C<sup>n</sup>), 160.34 (1C, C<sup>c</sup>), 159.96 (1C, C<sup>c</sup>), 150.90 (1C, C<sup>g</sup>), 147.34 (1C, C<sup>k</sup>), 143.51 (1C, C<sup>a</sup>), 143.35 (1C, C<sup>j</sup>), 124.49 (2C, C<sup>i</sup>), 123.71 (2C, C<sup>l</sup>), 113.99 (2C, C<sup>m</sup>), 111.36 (2C, C<sup>h</sup>), 105.30 (1C, C<sup>f</sup>), 104.86 (1C, C<sup>b</sup>), 100.56 (1C, C<sup>d</sup>), 70.67, 70.59, 69.62,



Scheme 3. Assignments for compounds (a) 13G<sub>1</sub>OH, (b) 14G<sub>1</sub>OH and (c) 15G<sub>1</sub>OH.

67.33 (6C, OCH<sub>2</sub>), 68.46 (1C, PhOCH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 67.97 (1C, PhOCH<sub>2</sub> tetra(ethylene glycol) chain), 65.04 (1C, C<sup>o</sup>), 55.39 (1C, NCH<sub>2</sub>), 52.08 (1C, OCH<sub>3</sub>), 39.10 (NCH<sub>3</sub>), 31.83, 29.58, 29.52, 29.32, 29.26, 29.16, 25.96, 22.60 (10C, all CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 14.05 (1C, CH<sub>3</sub>) ppm.

MALDITOF: C<sub>41</sub>H<sub>61</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Calcd: 707 Found: (707.41 *m/z*).

*Synthesis of the [4-(4-Butyl-phenylazo)-phenyl]-(2-[2-(2-iodo-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy)-ethyl-methyl-amine (10).* The intermediate (7) (3.90 g, 8.8 mmol) was reacted with imidazole (0.77 g, 11.4 mmol), triphenylphosphine (2.99 g, 11.4 mmol) and iodine (2.90 g, 11.4 mmol) in 50 mL of anhydrous dichloromethane. The resulting solution was stirred at room temperature for 6 h, filtered and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by flash column chromatography in silica gel, using a mixture ethyl acetate/hexane (7:3) as eluent. Since this intermediate is very unstable, it has to be immediately used in the next reaction without further purification. Relative yield: 85%.

*Synthesis of the [3-(2-[2-(2-[4-(4-Butyl-phenylazo)-phenyl]-methyl-amino)-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy]-5-dodecyloxy-phenyl]-methanol (15G<sub>1</sub>OH).* A mixture of (12) (0.922 g, 5.5 mmol), (10) (1.44 g, 2.6 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.06 g, 14.9 mmol) and 18-crown-6 dissolved in 50 mL of anhydrous DMF was heated with vigorous stirring at 80 °C for 48 h. Then, the reaction mixture was filtrated and evaporated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica gel using mixtures ethyl acetate/hexane (5:5, 6:4 and 7:3) as eluent, to yield the first generation dendron 15G<sub>1</sub>OH. Yield: 63%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Scheme 3(c)): δ=7.75 (d, *J*=9.05 Hz, 2 H, H<sup>6</sup>), 7.67 (d, *J*=8.29 Hz, 2H, H<sup>5</sup>), 7.19 (d, *J*=8.66 Hz, 2H, H<sup>7</sup>), 6.67 (d, *J*=9.14 Hz, 2H, H<sup>4</sup>), 6.42(s, 2 H, H<sup>1</sup>-H<sup>3</sup>), 6.31(s, 1 H, H<sup>2</sup>), 4.48(s, 2 H, PhCH<sub>2</sub>OH), 4.08(t, 2H, PhOCH<sub>2</sub> of the tetra(ethylene glycol) chain), 3.91 (t, 2 H, PhOCH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 3.81(t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 3.69–3.60 (m, 12 H, OCH<sub>2</sub>), 3.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 2.65 (t, 2H, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.74(m, 2H, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.63(m, 2H, PhCH<sub>2</sub>), 1.43–1.26(m, 20 H, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> and all CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 0.93(t, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.87(t, 3H, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Scheme 3(c)): δ=160.45 (1C, C<sup>c</sup>), 160.08 (1C, C<sup>e</sup>), 151.37 (1C, C<sup>g</sup>), 151.17 (1C, C<sup>k</sup>), 144.66 (1C, C<sup>n</sup>), 143.65 (1C, C<sup>j</sup>), 143.29 (1C, C<sup>a</sup>), 128.91 (2C, C<sup>m</sup>), 124.79 (2C, C<sup>i</sup>), 122.09 (2C, C<sup>l</sup>), 111.39 (2C, C<sup>h</sup>), 105.40 (2C, C<sup>f</sup>), 104.98 (1C, C<sup>b</sup>), 100.70 (1C, C<sup>d</sup>), 70.78, 70.69, 69.70, 68.54 (6C, OCH<sub>2</sub>), 68.06 (1C, PhOCH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 67.44 (1C, PhOCH<sub>2</sub> of the tetra(ethylene glycol) chain), 65.27 (1C, C<sup>o</sup>), 52.17 (NCH<sub>2</sub>), 39.21 (NCH<sub>3</sub>),

35.48 (1C, PhCH<sub>2</sub>), 33.49 (1C, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.89, 29.60, 29.31, 26.02, 22.64 (10C, all CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 22.31 (1C, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 14.07 (1C, CH<sub>3</sub>), 13.89 (1C, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

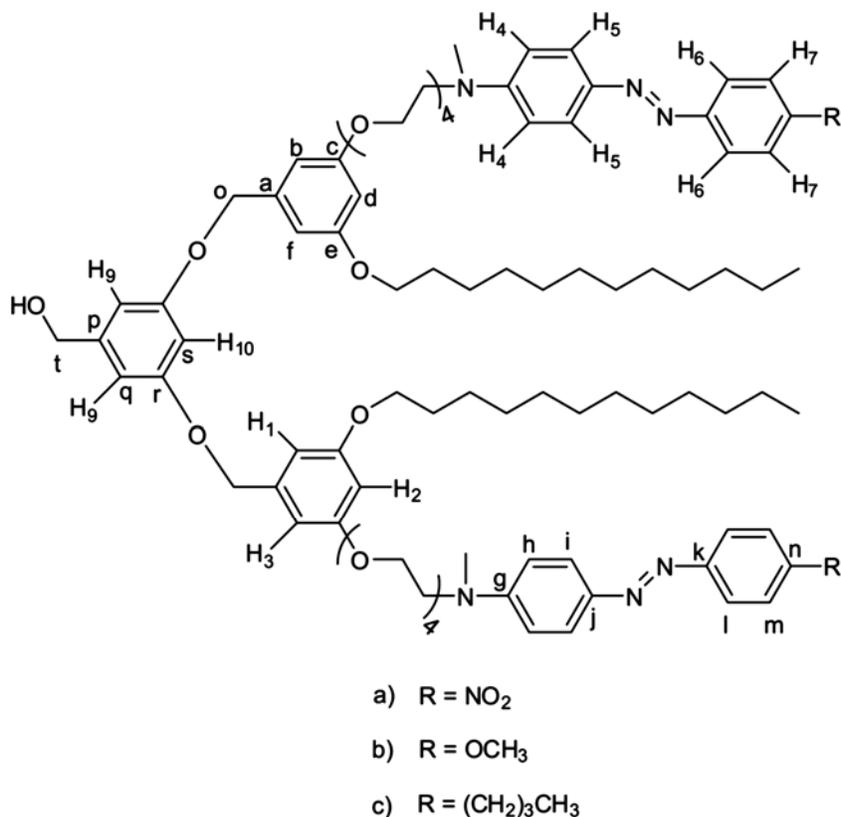
MALDITOF: C<sub>44</sub>H<sub>67</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> Calcd: 733 Found: (*m/z* = 733.54).

*Synthesis of [2-(2-[2-(2-(3-Dodecyloxy-5-iodomethyl-phenoxy)-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy)-ethyl]-methyl-[4-(4-nitro-phenylazo)-phenyl]-amine (16G<sub>1</sub>I).* 13G<sub>1</sub>OH (0.22 g, 0.44 mmol) was treated with imidazole (0.055 g, 0.80 mmol), triphenylphosphine (0.21 g, 0.80 mmol) and iodine (0.20 g, 0.80 mmol) in 50 mL anhydrous dichloromethane at room temperature. The resulting solution was stirred for 6 h, filtered and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica gel using a mixture ethyl acetate/hexane (5:5 and 6:4) as eluent to give 16G<sub>1</sub>I. Because of its instability, this intermediate was immediately employed in the next step. Relative yield: 65%.

*Synthesis of 3,5-Bis-[3-dodecyloxy-5-(2-[2-(2-[methyl-[4-(4-nitro-phenylazo)-phenyl]-amino)-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy]-benzyloxy]-phenyl]-methanol (19G<sub>2</sub>OH).* 3,5-dihydroxy benzylic alcohol (11) (0.043 g, 0.31 mmol) was reacted with 16G<sub>1</sub>I (0.13 g, 0.015 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.18 g, 1.2 mmol) and a catalytic amount of 18-crown-6 in 50 mL of dry acetone. The reaction mixture was heated to reflux for 48 h, cooled to room temperature, filtered and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica gel using mixtures of ethyl acetate/hexane 8:2, 9:1 and pure ethyl acetate as eluent, to give second-generation dendron 19G<sub>2</sub>OH. Yield: 45%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Scheme 4(a)): δ=8.28 (d, *J*=9.10 Hz, 4 H, H<sup>7</sup>), 7.89 (d, *J*=9.01 Hz, 4 H, H<sup>6</sup>), 7.87 (d, *J*=9.30 Hz, 4 H, H<sup>5</sup>), 6.75 (d, *J*=9.30 Hz, 4H, H<sup>4</sup>), 6.57 (s, 2 H, H<sup>2</sup>), 6.54 (s, 4 H, H<sup>1</sup>-H<sup>3</sup>), 6.49 (s, 1 H, H<sup>10</sup>), 6.39 (s, 2 H, H<sup>9</sup>), 4.92 (s, 4 H, PhCH<sub>2</sub>OPh), 4.59(s, 2 H, PhCH<sub>2</sub>OH), 4.08 (t, 4 H, PhOCH<sub>2</sub> of the tetra(ethylene glycol) chain), 3.89 (t, 4 H, PhOCH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 3.80 (t, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 3.70–3.60 (m, 24 H, OCH<sub>2</sub>), 3.11 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 1.74 (m, 4 H, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.41 (m, 4H, PhO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.33–1.25 (m, 36 H, all CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 0.87 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Scheme 4(a)): δ=160.51 (1C, C<sup>r</sup>), 160.08 (2C, C<sup>c-c</sup>), 156.09 (2C, C<sup>k</sup>), 152.98 (2C, C<sup>n</sup>), 147.29 (2C, C<sup>g</sup>), 143.74 (2C, C<sup>j</sup>), 143.41 (1C, C<sup>p</sup>), 139.12 (2C, C<sup>a</sup>), 126.50 (4C, C<sup>i</sup>), 124.63 (4C, C<sup>m</sup>), 122.34 (4C, C<sup>l</sup>), 111.85 (4C, C<sup>h</sup>), 106.03 (1C, C<sup>b</sup>), 105.71 (4C, C<sup>q-f</sup>), 101.31 (1C, C<sup>s</sup>), 100.98 (2C, C<sup>d</sup>), 70.71, 70.68, 69.96, 69.66, 67.43 (12c, OCH<sub>2</sub>), 70.81 (2C, C<sup>o</sup>), 68.54 (2C, PhOCH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 68.10 (2C, PhOCH<sub>2</sub> tetra(ethylene glycol)



Scheme 4. Assignments for compounds (a) 19G2OH, (b) 20G2OH and (c) 21G2OH.

chain), 65.17 (1C, C<sup>t</sup>), 55.20 (2C, NCH<sub>2</sub>), 39.33 (2C, NCH<sub>3</sub>), 31.85, 29.67, 29.64, 29.59, 29, 56, 29, 39, 29.32, 29.23, 26.03, 22.66 (20C, CH<sub>2</sub> all of the aliphatic chain), 14.00 (2C, CH<sub>3</sub>) ppm.

MALDITOF: C<sub>87</sub>H<sub>120</sub>N<sub>8</sub>O<sub>17</sub> Calcd: 1549.93 Found: (*m/z* = 1548.19).

*Synthesis of the [2-(2-[2-(2-(3-Dodecyloxy-5-iodomethyl-phenoxy)-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy)-ethyl]-[4-(4-methoxy-phenylazo)-phenyl]-methyl-amine (17G<sub>1</sub>I).* **14G<sub>1</sub>OH** (0.45 g, 0.63 mmol), imidazole (0.056 g, 0.82 mmol), triphenylphosphine (0.21 g, 0.82 mmol) and iodine (0.21 g, 0.82 mmol) were dissolved in 50 mL of anhydrous dichloromethane. The resulting solution was stirred at room temperature for 6 h, filtered and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica gel using a mixture of ethyl acetate/hexane (8:2) as eluent, to give **17G<sub>1</sub>I**. Because of its instability, this intermediate was immediately used in the next reaction. Relative yield: 61%.

*Synthesis of the {3,5-Bis-[3-dodecyloxy-5-(2-[2-(2-[2-(4-methoxy-phenylazo)-phenyl]-methyl-amino)-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy]-benzyloxy]-phenyl}-methanol (20G<sub>2</sub>OH).* 3,5-dihydroxy benzylic alcohol (**11**) (0.017 g, 0.12 mmol), **17G<sub>1</sub>I** (0.20 g, 0.024 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

(0.067 g, 0.48 mmol) and a catalytic amount of 18-crown-6 were dissolved in 50 mL of dry acetone. The reaction mixture was heated to reflux for 48 h, cooled to room temperature, filtered and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica gel using mixtures of ethyl acetate/hexane 8:2, 9:1 and pure ethyl acetate as eluent, to give second-generation dendron **20G<sub>2</sub>OH**. Yield: 46%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Scheme 4(b)): δ = 7.82 (d, *J* = 6.01 Hz, 4 H, H<sup>6</sup>), 7.79 (d, *J* = 6.03 Hz, 4 H, H<sup>5</sup>), 6.96 (d, *J* = 8.88 Hz, 4 H, H<sup>7</sup>), 6.73 (d, *J* = 8.8 Hz, 4 H, H<sup>4</sup>), 6.57 (s, 2 H, H<sup>2</sup>), 6.55 (s, 4 H, H<sup>1</sup>-H<sup>3</sup>), 6.5 (s, 1 H, H<sup>10</sup>), 6.4 (s, 2 H, H<sup>9</sup>), 4.92 (s, 4 H, PhOCH<sub>2</sub>Ph), 4.58 (s, 2 H, PhCH<sub>2</sub>OH), 4.08 (t, 4 H, PhOCH<sub>2</sub> of the tetra(ethylene glycol) chain), 3.90 (t, 4 H, PhOCH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 3.85 (s, 6 H, PhOCH<sub>3</sub>), 3.80 (t, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 3.63-3.657 (m, 24 H, OCH<sub>2</sub>), 3.05 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 1.74 (m, 4 H, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.41 (m, 4 H, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.25 (m, 36 H, all CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 0.87 (t, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Scheme 4(b)): δ = 160.77 (2C, C<sup>n</sup>), 160.45 (2C, C<sup>r</sup>), 160.05 (4C, C<sup>e-c</sup>), 150.95 (2C, C<sup>g</sup>), 147.42 (2C, C<sup>k</sup>), 143.59 (2C, C<sup>j</sup>), 143.50 (1C, C<sup>p</sup>), 139.07 (2C, C<sup>a</sup>), 124.55 (4C, C<sup>i</sup>), 123.77 (4C, C<sup>l</sup>), 114.04 (4C, C<sup>m</sup>), 111.37 (4C, C<sup>h</sup>), 106.03 (2C, C<sup>b</sup>), 105.99 (4C, C<sup>q-f</sup>), 101.30 (1C, C<sup>s</sup>),

100.90 (2C, C<sup>d</sup>), 70.77 (2C, C<sup>o</sup>), 70.74, 70.68, 70.64, 69.95, 69.64, 67.41 (12C, OCH<sub>2</sub>), 68.07 (2C, PhOCH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 68.52 (2C, PhOCH<sub>2</sub> tetra(ethylene glycol) chain), 65.13 (1C, C<sup>b</sup>), 55.46 (2C, NCH<sub>2</sub>), 52.05 (2C, PhOCH<sub>3</sub>), 39.16 (2C, NCH<sub>3</sub>), 31.88, 29.63, 29.60, 29.58, 29.55, 29.38, 29.31, 29.22, 26.02, 22.65 (20C, all CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 14.11 (2C, CH<sub>3</sub>) ppm.

MALDITOF: C<sub>89</sub>H<sub>126</sub>N<sub>6</sub>O<sub>15</sub> Calcd: 1518 Found: (*m/z* = 1518.14).

*Synthesis of the [4-(4-Butyl-phenylazo)-phenyl]-[2-(2-[2-(3-dodecyloxy-5-iodomethyl-phenoxy)-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy]-ethyl]-methyl-amine (18G<sub>1</sub>I). 15G<sub>1</sub>OH* (0.5 g, 0.68 mmol), imidazole (0.060 g, 0.88 mmol), triphenylphosphine (0.23 g, 0.88 mmol) and iodine (0.22 g, 0.88 mmol) were dissolved in 50 mL anhydrous dichloromethane. The resulting solution was stirred for 6 h at room temperature, filtered and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by flash column chromatography in silica gel using a mixture of ethyl acetate/hexane (8:2) as eluent to give **18G<sub>1</sub>I**. This instable intermediate was immediately employed in the next reaction. Relative yield: 60%.

*Synthesis of the {3,5-Bis-[3-(2-[2-(2-[4-(4-butyl-phenylazo)-phenyl]-methyl-amino)-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy]-5-dodecyloxy-benzyloxy]-phenyl}-methanol (21G<sub>2</sub>OH).* 3,5-dihydroxy benzylic alcohol (**11**) (0.018 g, 0.13 mmol) was reacted with **18G<sub>1</sub>I** (0.22 g, 0.26 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.074 g, 0.53 mmol) and a catalytic amount of 18-crown-6 in dry acetone (50 mL). The reaction mixture was heated to reflux for 48 h, cooled to room temperature, filtered and concentrated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica gel using mixtures of ethyl acetate/hexane 8:2, 9:1 and pure ethyl acetate as eluent, to give second-generation dendron **21G<sub>2</sub>OH**. Yield: 45%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Scheme 4(c)): δ = 7.75 (d, *J* = 9.01 Hz, 4H, H<sup>6</sup>), 7.66 (d, *J* = 8.24 Hz, 4H, H<sup>5</sup>), 7.19 (d, *J* = 9.83 Hz, 2H, H<sup>7</sup>), 6.66 (d, *J* = 9.09 Hz, 2H, H<sup>4</sup>), 6.51 (s, 2H, H<sup>2</sup>), 6.48 (s, 4H, H<sup>1</sup>-H<sup>3</sup>), 6.42 (s, 1H, H<sup>10</sup>), 6.33 (s, 2H, H<sup>9</sup>), 4.85 (s, 4H, PhCH<sub>2</sub>OPh), 4.52 (s, 2H, PhCH<sub>2</sub>OH), 4.02 (t, 4H, PhOCH<sub>2</sub> of the tetra(ethylene glycol) chain), 3.83 (t, 4H, PhOCH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 3.74 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.58–3.54 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>), 2.99 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.58 (t, 4H, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.67 (m, 4H, PhOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.55 (m, 4H, PhCH<sub>2</sub>), 1.30–1.18 (m, 38H Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> and all CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 0.86 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.80 (t, 6H, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (Scheme 4(c)): δ = 160.44 (2C, C<sup>f</sup>), 160.04 (2C, C<sup>e</sup>), 160.00 (2C, C<sup>c</sup>), 151.37 (2C, C<sup>g</sup>), 151.15 (2C, C<sup>k</sup>), 144.63 (2C, C<sup>n</sup>), 143.63 (2C, C<sup>j</sup>), 139.07 (3C, C<sup>p-a</sup>), 128.89 (4C, C<sup>m</sup>), 124.77 (4C, C<sup>i</sup>), 122.07 (4C, C<sup>l</sup>), 111.36 (4C, C<sup>h</sup>), 106.02 (2C, C<sup>f</sup>), 105.62 (4C, C<sup>q-b</sup>), 101.68 (1C, C<sup>s</sup>), 100.87 (2C,

C<sup>d</sup>), 70.76 (2C, C<sup>o</sup>), 70.73, 70.66, 70.63, 69.63, 67.40 (12C, OCH<sub>2</sub>), 68.50 (2C, PhOCH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 68.06 (2C, PhOCH<sub>2</sub> of the tetra(ethylene glycol) chain), 65.04 (1C, C<sup>b</sup>), 52.13 (2C, NCH<sub>2</sub>), 39.17 (2C, NCH<sub>3</sub>), 35.45 (2C, PhCH<sub>2</sub>), 33.46 (2C, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.86, 29.63, 29.62, 29.58, 29.55, 29.37, 29.30, 29.21, 26.00, 22.63 (20C, all CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain), 22.28 (2C, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 14.07 (2C, CH<sub>3</sub>), 13.89 (2C, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

MALDITOF: C<sub>95</sub>H<sub>138</sub>N<sub>6</sub>O<sub>13</sub> Calcd: 1571 Found: (*m/z* = 1571.22).

## Results and discussion

### Synthesis of the dendrons

A convergent synthetic approach was used for the preparation of three different series of first and second generation dendrons bearing azobenzene units in the periphery, using 3,5-dihydroxy benzylic alcohol as built unit. The first series of dendrons was functionalized with amino-nitro substituted azobenzenes, the second one with amino-methoxy-substituted azo-dyes and the third one with amino-butyl substituted ones. The syntheses of the precursor dyes, first-generation (G<sub>1</sub>OH) and second-generation dendrons (G<sub>2</sub>OH) are shown in Figures 1 and 2, respectively.

Precursor dye **RED-PEG-4 (5)** was prepared according to the method previously reported by us.[51] Precursors (**6**) and (**7**) were prepared following the same synthetic methodology used for the synthesis of **RED-PEG-4**. The intermediate 2-(2-[2-(2-(Methyl-phenyl-amino)-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy)-ethanol (**4**) was synthesized according to the method described by us and the diazonium salts required for the last two series were prepared *in situ*. Then, p-anisidine (1 eq) was reacted with NaNO<sub>2</sub> (1 eq) in a HCl solution (30%) at 0 °C. Afterwards, (**4**) (1 eq) was added dropwise to the reaction mixture in order to obtain (**6**) with 68% yield. On the other hand, 3,5-dihydroxy benzylic alcohol (**11**) (1 eq) was reacted with 1-dodecyl bromide (1 eq) using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as base and acetone as solvent in the presence of a catalytic amount of 18-crown-6 to give the asymmetric dendron (**12**). Intermediate (**6**) was treated in the presence of iodine, imidazole and PPh<sub>3</sub> to give the corresponding alkyl iodide (**9**). This compound was reacted with (**12**), using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as base and DMF as solvent in the presence of 18-crown-6 to give the first-generation dendron **14G<sub>1</sub>OH**. Furthermore, this compound was treated with iodine, imidazole and PPh<sub>3</sub> to give the corresponding alkyl iodide **17G<sub>1</sub>I**. Finally, 3,5-dihydroxy benzylic alcohol (**11**) (1 eq) was reacted with **17G<sub>1</sub>I** (2 eq) in the presence of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and 18-crown-6 in acetone to give second-generation dendron **17G<sub>2</sub>OH**. The other first- and second-generation dendrons were prepared following

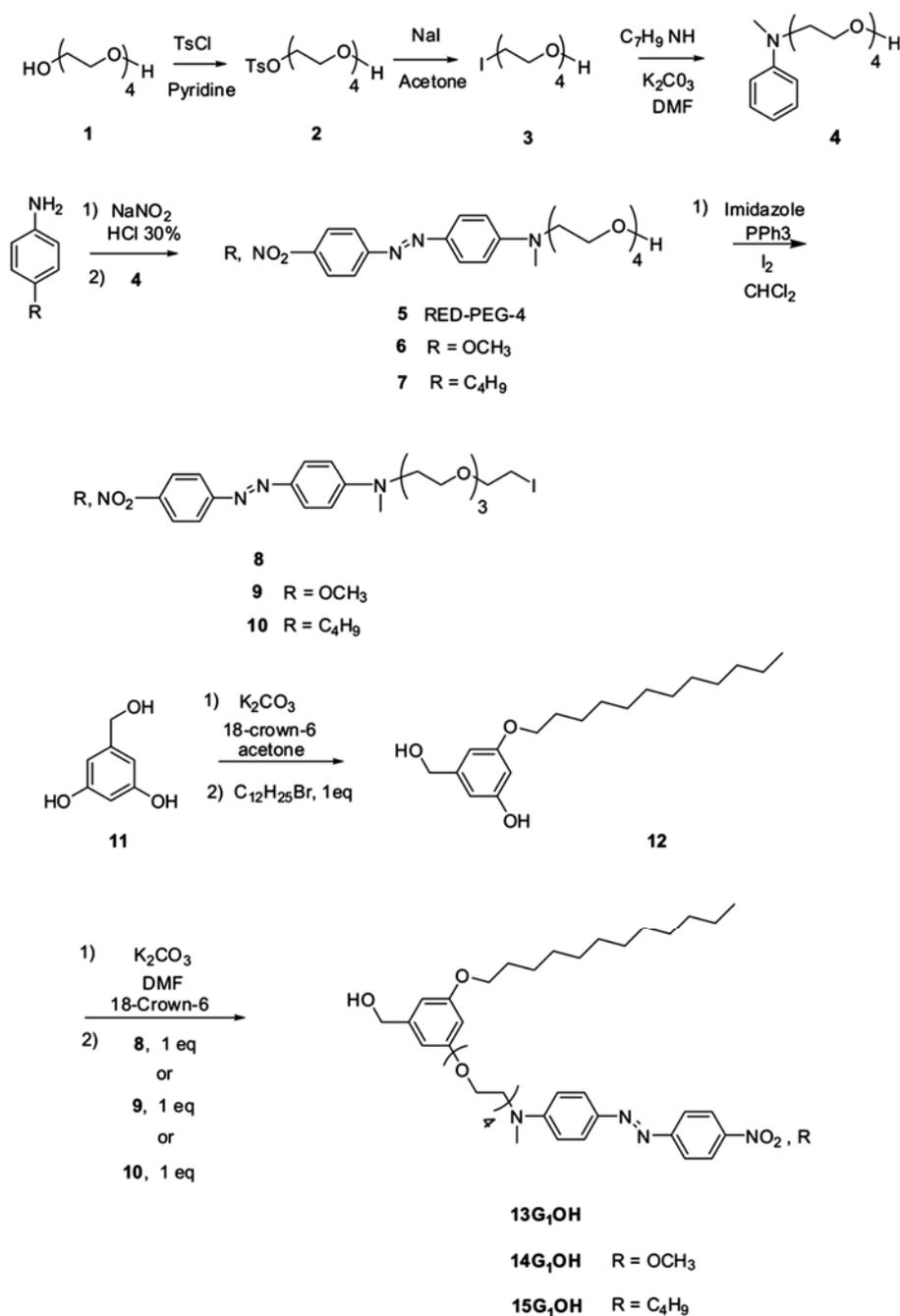


Figure 1. Synthesis of the precursor dyes and the first-generation dendrons.

the same synthetic methodology employed for the obtention of dendrons **14G<sub>1</sub>OH** and **20G<sub>2</sub>OH**. Their signal assignments are included in the experimental section.

#### Characterization of the dendrons

The structure of all the obtained dendrons were confirmed by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopies, and their

molecular weights and purity were confirmed by MALDITOF mass spectrometry using dithranol as matrix. The <sup>1</sup>H NMR spectrum of **14G<sub>1</sub>OH** in CDCl<sub>3</sub> solution is shown in Figure 3(a). As we can see, there are six signals in aromatic region at 7.83, 7.73, 7.26, 6.76, 6.50 and 6.37 ppm due to the aromatic protons present in the azobenzene unit and the phenyl group H<sup>6</sup>, H<sup>5</sup>, H<sup>7</sup>, H<sup>4</sup>, H<sup>1</sup>-H<sup>3</sup> and H<sup>2</sup>, respectively. In the aliphatic region, we can observe eight signals: a singlet at

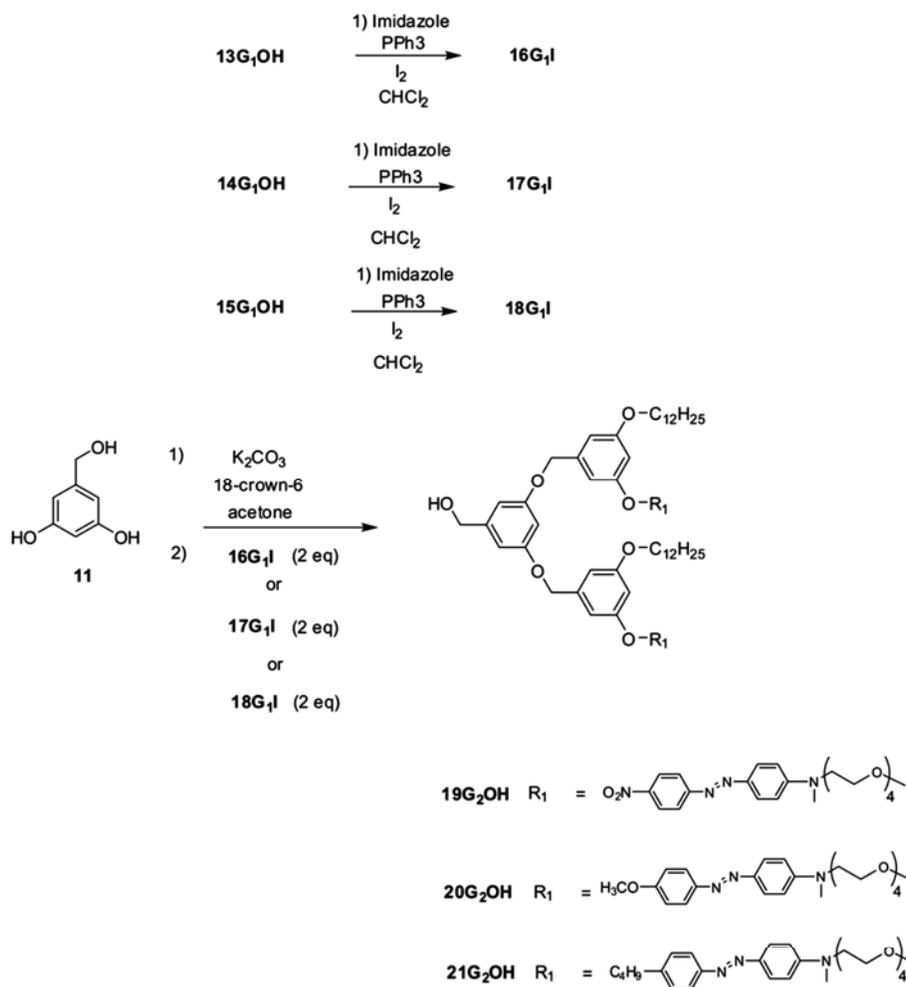


Figure 2. Synthesis of the second-generation dendrons.

4.60 ppm (PhCH<sub>2</sub>OH), two triplets at 4.08 (PhOCH<sub>2</sub> of the tetra(ethylene glycol) chain), 3.90 (PhOCH<sub>2</sub> of the aliphatic chain) followed by a singlet at 3.87 ppm (PhOCH<sub>3</sub>) and a triplet at 3.82 ppm (CH<sub>2</sub>N). In addition, a multiplet at 3.69 ppm due to the protons of the other OCH<sub>2</sub> present in the tetra(ethylene glycol) segments and a singlet related to the methyl group NCH<sub>3</sub> were also seen. Finally, the protons corresponding to methylenes (CH<sub>2</sub>) present in the aliphatic chain appear at 1.74, 1.42, 1.34 and 0.84 ppm.

On the other hand, in the <sup>1</sup>H NMR spectrum of **20G<sub>2</sub>OH** (Figure 3(b)), we can observe almost the same chemical shifts as in the previous case (Figure 3(a)). However, there are two additional peaks in the aromatic region at 6.5 and 6.4 ppm, which are assigned to protons H<sup>9</sup> and H<sup>10</sup>. Moreover, a singlet at 4.58 ppm, due to the methylene protons of the PhCH<sub>2</sub>OH can be also seen.

The <sup>13</sup>C NMR spectrum of **14G<sub>1</sub>OH** is shown in Figure 4(a). As can be seen, there are 14 signals in aromatic region at 160.72, 160.34, 159.96, 150.90, 147.34,

143.51, 143.35, 124.49, 123.71, 113.99, 111.36, 105.30, 104.86, 100.56 ppm due to the 14 types of aromatic carbons present in the structure of the dendron. In the aliphatic region, we can observe various peaks at 70.67, 70.59, 69.62 and 67.33 ppm due to the methylenes present in the tetra(ethylene glycol) segments. The carbons PhOCH<sub>2</sub> of the oligo(ethylene glycol) and the aliphatic chains appear at 68.46 and 67.97 ppm, respectively. Four more signals can be perceived at 65.04, 55.39, 52.08 and 39.10 ppm, corresponding to carbons C<sup>o</sup>, NCH<sub>2</sub>, PhOCH<sub>3</sub> and NCH<sub>3</sub>, respectively. Finally, we can perceive all the CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> present in the aliphatic chain at 31.83, 29.58, 29.52, 29.32, 29.26, 29.16, 25.96, 22.60 and 14.05 ppm.

On the other hand, <sup>13</sup>C NMR spectrum of **20G<sub>2</sub>OH** is illustrated in Figure 4(b). In the aromatic region, there are four peaks at 106.45, 143.50, 105.99 and 101.30 ppm due to the carbons of the phenyl group C<sup>r</sup>, C<sup>p</sup>, C<sup>q</sup> and C<sup>s</sup>, respectively. In addition, we can observe an additional peak at 65.16 ppm assigned to the carbon of the methylene (PhCH<sub>2</sub>OH).

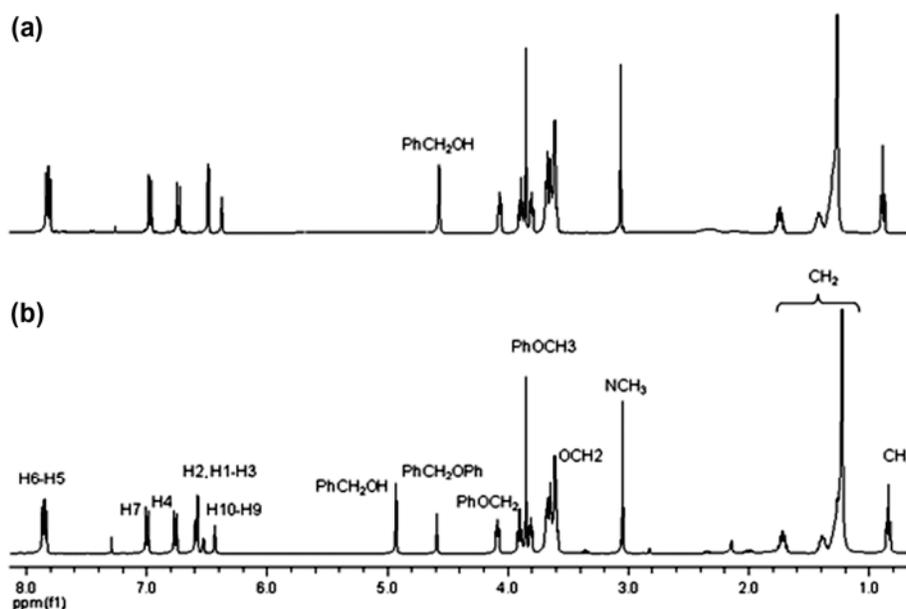


Figure 3.  $^1\text{H}$  NMR spectra of: (a) First-generation dendron **14G<sub>1</sub>OH** and (b) Second-generation dendron **20G<sub>2</sub>OH**.

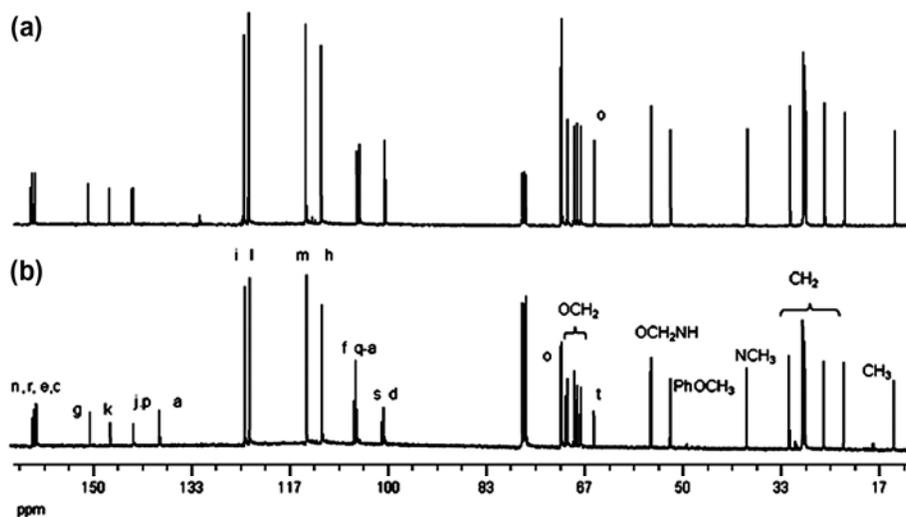


Figure 4.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of: (a) First-generation dendron **14G<sub>1</sub>OH** and (b) Second-generation dendron **20G<sub>2</sub>OH**.

The molecular weights of these compounds were determined by MALDITOF mass spectrometry. All the molecular weight values obtained experimentally match well with those calculated theoretically. Thus, dendrons **14G<sub>1</sub>OH** and **20G<sub>2</sub>OH** showed molecular ion peaks at  $m/z = 701.41$  and  $m/z = 1518.14$ , respectively.

#### Thermal properties of the dendrons

Thermal properties of the dendrons were studied by TGA from 30 to 600 °C. The  $T_{10}$  values (10% weight loss temperature) determined for these compounds are summarized in Table 1. In general, all dendrons exhib-

ited good thermal stability up to 190 °C (Figure 5). As can be seen, the TGA curves of dendrons bearing amino-butyl-substituted azobenzenes **15G<sub>1</sub>OH** and **21G<sub>2</sub>OH** showed  $T_{10}$  values of 219 and 192 °C, respectively. However, dendrons bearing amino-nitro- and amino-methoxy-substituted azobenzenes **13G<sub>1</sub>OH**, **14G<sub>1</sub>OH** and **19G<sub>2</sub>OH**, **20G<sub>2</sub>OH** exhibited  $T_{10}$  values higher than 300 °C. We believe that this increase in thermal stability is due to the polarity of the  $\text{NO}_2$  and  $\text{OCH}_3$  substituents present in the dendrons with respect to those bearing amino-butyl substituted azobenzenes (Table 1). Moreover, dendrons **13G<sub>1</sub>OH** and **19G<sub>2</sub>OH** showed drastic degradation between 252–335 °C. The weakness of the

Table 1. Thermal and optical properties of the dendrons.

Dendrons	$T_{10}$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\lambda_{\max}$ (nm)	Cut off (nm)	Dipole moment $\mu$ (D)*
<b>13G<sub>1</sub>OH</b>	302	–	40	480	628	8.06
<b>14G<sub>1</sub>OH</b>	324	–26.2	–	409	527	1.39
<b>15G<sub>1</sub>OH</b>	219	–33.3	–	409	531	1.11
<b>19G<sub>2</sub>OH</b>	295	–	28	478	615	8.49
<b>20G<sub>2</sub>OH</b>	305	–14.6	–	409	529	2.78
<b>21G<sub>2</sub>OH</b>	192	–31.1	–	409	531	1.55

\*Calculated by the semi-empirical method PM3.

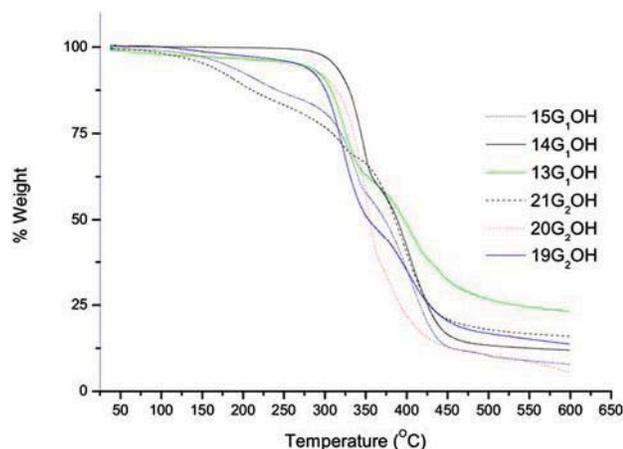


Figure 5. TGA curves of the obtained dendrons.

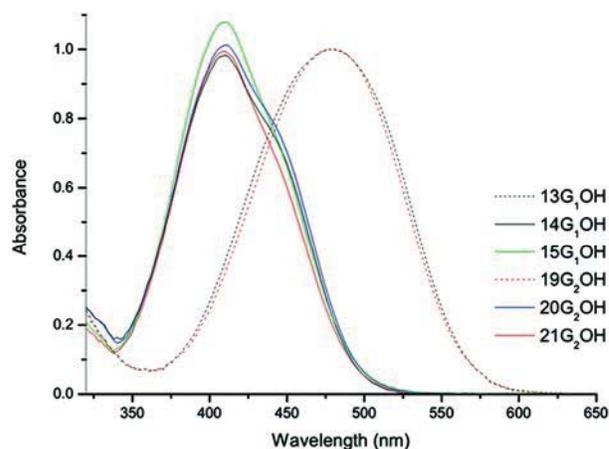
azo group ( $N=N$ ) makes these dendrons more susceptible towards degradation. It is worth to point out that first generation dendrons showed to be thermally more stable than those of second generation, since the structure of the latter is thermodynamically and sterically less stable.

Alternatively,  $T_g$  (glass transition temperature) and  $T_m$  (melting point) of the dendrons were determined by DSC; the results are summarized in the Table 1. DSC curves (not shown) of the dendrons bearing amino-nitro substituted azobenzenes **13G<sub>1</sub>OH** and **19G<sub>2</sub>OH** exhibited only an endothermic peak due to a melting point at 40 and 28 °C, respectively. No glass transition temperature value was found for these azodendrons. On the other hand, dendrons **14G<sub>1</sub>OH**, **20G<sub>2</sub>OH**, **15G<sub>1</sub>OH** and **21G<sub>2</sub>OH** clearly showed glass transitions temperatures at  $T_g = -26.2$ ,  $-14.6$ ,  $-33.3$  and  $-31.1$  °C, respectively. These results are due to the presence of the flexible alkyl and oligo(ethylene glycol) chains in the structure of the dendrons as well as to the low dipole moment of their azobenzene units. According to Rau's classification, these compounds belong to the 'aminoazobenzenes' category.

#### Optical properties of the dendrons

Optical properties of the dendrons were studied in  $\text{CHCl}_3$  solution by absorption spectroscopy in the UV-vis region,

and the results are summarized in the Table 1. The absorption spectra of high dipole moment dendrons bearing amino-nitro substituted azobenzenes (**13G<sub>1</sub>OH** and **19G<sub>2</sub>OH**) showed a maximum absorption band at  $\lambda_{\max} = 480$  nm (Figure 6). High dipole moment azo-dyes usually show the typical photochemical behaviour of azobenzenes belonging to the 'pseudostilbenes' category. According to Rau, these compounds exhibit a total overlap of the  $\pi-\pi^*$  and  $n-\pi^*$  bands, which are inverted in the energy scale so that only one band can be observed in their absorption spectra.[25,32] On the other hand, the absorption spectra of low dipole moment dendrons containing amino-butyl and amino-methoxy substituted azobenzenes **14G<sub>1</sub>OH**, **15G<sub>1</sub>OH**, **20G<sub>2</sub>OH** and **21G<sub>2</sub>OH** are also shown in Figure 6. According to Rau, these low dipole moment azo-dyes belong to the 'aminoazobenzenes' category and behave differently. They showed a maximum absorption band at  $\lambda_{\max} = 409$  nm followed by a shoulder at  $\lambda = 423$  nm. In fact, in the absorption spectra of these 'aminoazobenzenes' the  $\pi-\pi^*$  and  $n-\pi^*$  transition bands are blue shifted with respect to those of 'pseudostilbenes' and partially overlap [25,32]. It is worth to point out that there is a significant bathochromic shift in high dipole moment dendrons bearing amino-nitro substituted azobenzenes (**13G<sub>1</sub>OH** and **19G<sub>2</sub>OH**) due to a push-pull effect.

Figure 6. Absorption spectra of the dendrons in  $\text{CHCl}_3$  solution.

### Study of the liquid-crystalline behaviour

The liquid-crystalline (LC) behaviour of the obtained dendrons was studied by DSC and the presence of a mesophase was confirmed by light polarized optical microscopy. The DSC curve (not shown) of the dendrons bearing amino-nitro substituted azobenzene (**13G<sub>1</sub>OH**) showed two endothermic peaks at 21 and 40 °C, corresponding to transition temperatures from Crystal-Liquid-crystal ( $T_{C-LC}$ ) and Liquid-crystal-Isotropic phase ( $T_{LC-I}$ ), respectively. Nevertheless, dendron **19G<sub>2</sub>OH** did not exhibit any liquid crystalline behaviour; instead, it

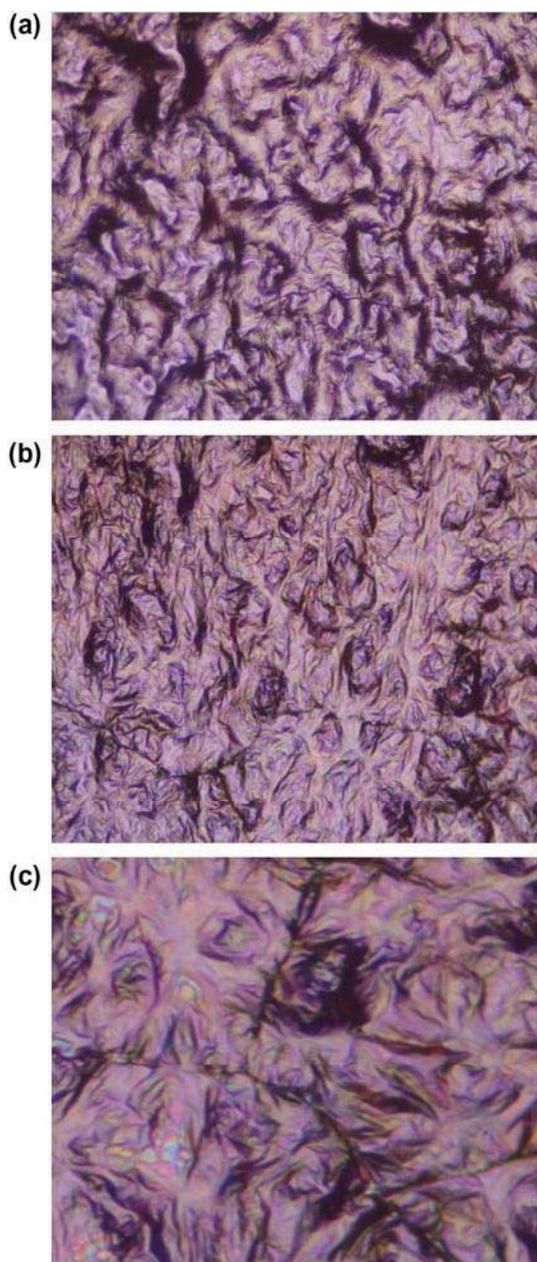


Figure 7. Texture observed upon heating (a) at 27, (b) at 33 and (c) 35 °C, respectively (magnification  $\times 100$ ).

showed an endothermic peak at 28 °C due to a melting point. The optical polarized micrographs of **13G<sub>1</sub>OH** showed the phase transitions upon heating, at 27 °C for the formation of the liquid crystalline phase ( $T_{C-LC}$ ) (Figure 7(a)). When the sample was heated at 33–35 °C, a liquid crystalline-isotropic transition ( $T_{LC-I}$ ) was also observed (Figure 7(b) and (c)). It is clear that the LC phase of **13G<sub>1</sub>OH** exhibits a typical fan texture, which is characteristic of a smectic structure. Further heating above at 40 °C led to disappearance of the LC structure to adopt an isotropic phase. In contrast, the dendrons bearing amino-butyl- and amino-methoxy substituted azobenzenes did not exhibit any liquid crystalline behaviour. Unlike the other dendrons bearing low dipole moment azobenzenes, where  $R = \text{OCH}_3$  or Butyl, **13G<sub>1</sub>OH** showed a very good liquid crystallinity. This can be attributed to the high dipole moment of this compound, because the presence of the amino and the nitro groups give rise to intramolecular interactions between neighbour azobenzene units (mesogens), thereby favouring the orientation of the mesogenic groups in the LC phase.[55]

### Conclusion

Two novel series of first- and second-generation Fréchet type dendrons bearing substituted azobenzene units and tetra(ethylene glycol) spacers were synthesized and characterized. The dendrons exhibited a good thermal stability with  $T_{10}$  values between 192–324 °C, showing drastic degradation between 300 and 500 °C. Dendrons bearing ‘pseudostilbene’ type azobenzene units exhibited maxima absorption wavelength in the range of  $\lambda = 476$ –480 nm in  $\text{CHCl}_3$  solution, whereas low dipole moment dendrons did it at  $\lambda = 409$  nm, which is in agreement with the results obtained by molecular modelling. DSC and Light Polarized Microscopy studies revealed that dendron **13G<sub>1</sub>OH** exhibited a liquid crystalline behaviour with the formation of smectic domains.

### Acknowledgments

We are grateful to Miguel Angel Canseco for his assistance with UV-vis spectroscopy and Gerardo Cedillo for his help with  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy. We thank Esteban Fregoso for his help with TGA and DSC measurements. We acknowledge Dr. José Reyes Gasga and Pedro Mexía Hernández for their assistance recording microscopy images. This research was financially supported by PAPIIT (Project IN-105610) and CONACYT (Project 128788).

### References

- [1] Fréchet MJM, Tomalia D. Dendrimers and other dendritic polymers. New York (NY): Wiley; 2002.
- [2] Newkome GR, Vögtle F, Moorefield CN. Dendrimers and dendrons. Weinheim: Wiley-VCH; 2001.

- [3] Newkome GR, Shreiner CD. Poly(amidoamine), polypropylenimine, and related dendrimers and dendrons possessing different 1/2 branching motifs: an overview of the divergent procedures. *Polymer*. 2008;49:1–173.
- [4] Jean-Pierre Majoral, Anne-Marie Caminade. Dendrimers containing heteroatoms (Si, P, B, Ge, or Bi). *Chem. Rev.* 1999;99:845–880.
- [5] Vögtle F, Richardt G, Werner N. *Dendrimer chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH; 2009.
- [6] Momotake A, Arai T. Synthesis, excited state properties, and dynamic structural change of photoresponsive dendrimers. *Polymer*. 2004;45:5369–5390.
- [7] Momotake A, Arai T. Photochemistry and photophysics of stilbene dendrimers and related compounds. *J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev.* 2004;5:1–25.
- [8] Shibaev V, Bobrovsky A, Boiko N. Photoactive liquid crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties. *Prog. Polym. Sci.* 2003;28:729–836.
- [9] Villavicencio O, McGrath DV. *Advances in dendritic. Macromolecules*. 2002;5:1–44.
- [10] Deloncle R, Caminade Anne-Marie. Stimuli-responsive dendritic structures: the case of light-driven azobenzene-containing dendrimers and dendrons. *J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev.* 2010;11:25–45.
- [11] Meikelburger HB, Rissanen K, Vögtle F. Repetitive-synthesis of bulky dendrimers a reversibly photoactive dendrimers with six azobenzene side chains. *Chem. Ber.* 1993;126:1161–1169.
- [12] Buhleier EW, Wehner W, Vögtle F. Cascade and nonskid-chain-like syntheses of molecular cavity topologies. *Synthesis*. 1978;2:155–158.
- [13] Wörner C, Mülhaupt R. Polynitrile and polyamine functional poly(trimethylene imine) dendrimers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993;32:1306–1308.
- [14] De Brabander-van den Berg EMM, Meijer EW. Poly(propylene imine) dendrimers: large-scale synthesis by heterogeneously catalyzed hydrogenations. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993;32:1308–1311.
- [15] Archut A, Vögtle F, De Cola L, Azzellini GC, Balzani V, Ramanujam PS, Berg RH. Azobenzene-functionalized cascade molecules: photoswitchable supramolecular systems. *Chem. Eur. J.* 1998;4:699–706.
- [16] Dirksen A, Zuidema E, Williams RM, De Cola L, Kauffmann C, Vögtle F, Roque A, Pina F. Photoactivity and pH sensitivity of methyl orange functionalized poly(propyleneamine) dendrimers. *Macromolecules*. 2002;35:2743–2747.
- [17] Schenning AP, Elissen-Roman C, Weener JW, Baars MW, Van der Gaast SJ, Meijer EW. Amphiphilic dendrimers as building blocks in supramolecular assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* 1998;120:8199–8208.
- [18] Alcalá R, Gimenez R, Oriol L, Pinol M, Serrano JL, Villacampa B, Vinueles AI. Synthesis, characterization, and induction of stable anisotropy in liquid crystalline photo-addressable PPI dendrimers. *Chem. Mater.* 2007;19:235–246.
- [19] Tomalia DA, Baker H, Dewald J, Hall M, Kallos G, Martin S, Roeck J, Ryder J, Smith P. A new class of polymers: starbursts-dendritic macromolecules. *Polym. J.* 1985;17:117–132.
- [20] Hawker CJ, Fréchet JMJ. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* 1990;112:7638–7647.
- [21] Li S, McGrath DV. Macromolecular isomers of azobenzene-containing photochromic dendrimers. *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 2000;41:861–864.
- [22] Li S, McGrath DV. Effect of macromolecular isomerism on the photomodulation of dendrimer properties. *J. Am. Chem. Soc.* 2000;122:6795–6796.
- [23] Nithyanandhan J, Jayaraman N, Davis R, Das S. Synthesis, fluorescence and photoisomerization studies of azobenzene-functionalized poly(alkyl aryl ether) dendrimers. *Chem. Eur. J.* 2004;10:689–698.
- [24] Kay KY, Han KJ, Yu YJ, Park YD. Dendritic fullerenes (C<sub>60</sub>) with photoresponsive azobenzene groups. *Tetrahedron Lett.* 2002;43:5053–5056.
- [25] Rau H. Photoisomerization of azobenzenes. In: Rabek JK, editor. *Photochemistry and photophysics*. Vol. 2. Boca Raton (FL): CRC Press; 1990. Chapter 4; p. 119–141.
- [26] Natansohn A, Rochon P. 2000 macromolecular science and engineering award lecture the versatility of azobenzene polymers. *Can. J. Chem.* 2001;79:1093–1100.
- [27] Todorov T, Nikalova L, Tomova N. Polarization holography. I: a new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. *Appl. Opt.* 1984;23:4309–4312.
- [28] Xie S, Natansohn A, Rochon P. Recent developments in aromatic azo polymers research. *Chem. Mater.* 1993;5:403–411.
- [29] Viswanathan NK, Kim DY, Bian S, Williams J, Liu W, Li L, Samuelson L, Kumar J, Tripathy SK. Surface relief structures on azo polymer films. *J. Mater. Chem.* 1999;9:1941–1955.
- [30] Ichimura K. Photoalignment of liquid-crystal systems. *Chem. Rev.* 2000;100:1847–1874.
- [31] Delaire JA, Nakatani K. Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials. *Chem. Rev.* 2000;100:1817–1846.
- [32] Natansohn A, Rochon P. Photoinduced motions in azo containing polymers. *Chem. Rev.* 2002;102:4139–4175.
- [33] Kasha M. Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates. *Radiat. Res.* 1963;20:55–71.
- [34] Dircio J, Gelover-Santiago A, Caicedo C, Carreón-Castro MP, Valdez-Hernández Y, Rivera E. Synthesis and characterization of novel polythiophenes containing azobenzene units and well-defined oligo(ethylene glycol) spacers: thermal and optical properties, and preparation of langmuir films. *Des. Monomers Polym.* 2012;15:175–195.
- [35] Buruiana EC, Zamfir M, Melinte V, Buruiana T. Photopolymers containing (S)-phenylalanine and stilbene pendants: synthesis and properties of ionic polyacrylates. *Des. Monomers Polym.* 2010;13:21–32.
- [36] Nicolescu FA, Jerca VV, Draghici C, Vuluga DM, Vasilescu DS. Synthesis and characterization of novel azobenzene methacrylate monomers. *Des. Monomers Polym.* 2009;12:553–563.
- [37] Kiskan B, Dogan F, Durmaz YY, Yagci Y. Synthesis, characterization and thermally-activated curing of azobenzene-containing benzoxazines. *Des. Monomers Polym.* 2008;11:473–482.
- [38] Buruiana EC, Buruiana T, Zamfir M, Pohoata V, Donescu D. Elastomeric azo-polyurethanes containing fluorescent pyrene and their photo activity. *Des. Monomers Polym.* 2008;10:347–360.

- [39] Huang D, Zhang C, Dalton LR, Weber WP. Sequential synthesis of main-chain NLO oligomers which contain 4-dialkylamino-4'-(alkylsulfonyl)azobenzene chromophores. *Des. Monomers Polym.* 2000;3:95–111.
- [40] He X, Zhang HL, Yan DL, Wang X. Synthesis of side-chain liquid-crystalline homopolymers and triblock copolymers with *p*-methoxyazobenzene moieties and poly(ethylene glycol) as coil segments by atom transfer radical polymerization and their thermotropic phase behavior. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2003;41:2854–2864.
- [41] Tian YQ, Watanabe K, Kong XX, Abe J, Iyoda T. Synthesis, nanostructures, and functionality of amphiphilic liquid crystalline block copolymers with azobenzene moieties. *Macromolecules.* 2002;35:3739–3747.
- [42] Saito M, Shimomura T, Okumura Y, Ito K, Hayakawa R. Temperature dependence of inclusion-dissociation behavior between molecular nanotubes and linear polymers. *J. Chem. Phys.* 2001;114:1–3.
- [43] Shimomura T, Funaki T, Ito K. Circular dichroism study of the inclusion-dissociation behavior of complexes between a molecular nanotube and azobenzene substituted linear polymers. *J. Incl. Phenom. Macroc. Chem.* 2002;44:275–278.
- [44] Zheng PJ, Wang C, Hu X, Tam KC, Li L. Supramolecular complexes of azocellulose and R-cyclodextrin: isothermal titration calorimetric and spectroscopic studies. *Macromolecules.* 2005;38:2859–2864.
- [45] Hu X, Zheng PJ, Zhao XY, Li L, Tam KC, Gan LH. Preparation, characterization and novel photoregulated rheological properties of azobenzene functionalized cellulose derivatives and their  $\alpha$ -CD complexes. *Polymer.* 2004;45:6219–6225.
- [46] Takashima Y, Nakayama T, Miyauchi M, Kawaguchi Y. Complex formation and gelation between copolymers containing pendant azobenzene groups and cyclodextrin polymers. *Chem. Lett.* 2004;33:890–891.
- [47] Ikeda T, Ooya T, Yui N. Regulation of pseudo-polyrotaxane formation between  $\alpha$ -cyclodextrins and azobenzene-terminated poly(ethylene glycol). *Polym. J.* 1999;31:658–663.
- [48] Tung CH, Wu LZ, Zhang LP, Chen B. Supramolecular systems as microreactors: control of product selectivity in organic phototransformation. *Acc. Chem. Res.* 2003;36:39–47.
- [49] Rivera E, Belletête M, Natansohn A, Durocher G. Synthesis characterization and optical properties of a novel azo-dye bearing an oligo(ethylene glycol) methyl ether side chain in solution and in the solid state. *Can. J. Chem.* 2003;81:1076–1082.
- [50] Rivera E, Carreón-Castro MP, Buendía I, Cedillo G. Optical properties and aggregation of novel azo-dyes bearing an end-capped oligo(ethylene glycol) side chain in solution, solid state and langmuir-blodgett films. *Dyes Pigm.* 2006;68:217–226.
- [51] Rivera E, Carreón-Castro MP, Salazar R, Huerta G, Becerril C, Rivera L. Preparation and characterization of novel grafted polyethylene based azo-polymers bearing oligo(ethylene glycol) spacers. *Polymer.* 2007;48:3420–3428.
- [52] García T, Carreón-Castro MP, Gelover-Santiago A, Ponce P, Romero M, Rivera E. Synthesis and characterization of novel amphiphilic azo-polymers bearing well-defined oligo(ethylene glycol) spacers. *Des. Monomers Polym.* 2012;15:159–174.
- [53] Caicedo C, Rivera E, Valdez-Hernández Y, Carreón-Castro MP. Synthesis and characterization of novel liquid-crystalline azo-dyes bearing two amino-nitro substituted azobenzene units and a well-defined, oligo(ethylene glycol) spacer. *Mater. Chem. Phys.* 2011;130:471–480.
- [54] Alvarez-Venicio V, Jiménez-Nava B, Carreón-Castro MP, Rivera E, Méndez IA, Huerta AA, Gutiérrez-Nava M. Synthesis and incorporation in Langmuir films of oligophenylenevinylene dendrimers bearing a polar head group and different dendritic poly(benzyl ether) branches. *Polymer.* 2008;49:3911–3922.
- [55] Lagugne-Labarthe F, Freiberg S, Pellerin C, Pezolet M, Natansohn A, Rochon P. Spectroscopic and optical characterization of a series of azobenzene-containing side-chain liquid crystalline polymers. *Macromolecules.* 2000;33:6815–6823.