



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE PORFIRINAS DENDRIMÉRICAS CON
DENDRONES π -CONJUGADOS EN LA POSICIÓN *MESO*.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

ULISES ORGANISTA MATEOS



MÉXICO, Cd. Mx.

2016



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor José Manuel Méndez Stivalet

VOCAL: Profesor José Federico del Río Portilla

SECRETARIO: Profesor Marcos Martínez García

1° SUPLENTE: Profesor Simón Hernández Ortega

2° SUPLENTE: Profesora Martha Menes Arzate

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 6-C, Departamento de Química Orgánica, Instituto de Química, UNAM.

ASESOR

Dr. Marcos Martínez García

SUSTENTANTE

Ulises Organista Mateos

Abreviaturas	1
Introducción	4
Antecedentes	6
1. Dendrímeros.....	7
1.1. Métodos de síntesis	11
2. Sistemas π -conjugados tipo polifenilvinileno (PPV).....	13
3. Porfirinas	15
3.1. Nomenclatura de porfirinas.....	17
3.2. Síntesis de porfirinas	19
3.3. Aplicaciones de las porfirinas	22
3.3.1. Electroluminescencia en polímeros π -conjugados	22
3.3.2. OLED's	24
Objetivos	27
1. Objetivo General.....	28
2. Objetivos Particulares.....	28
Equipo, Reactivos y Disolventes usados	29
Desarrollo Experimental	32
1. Síntesis de los dendrones	33
1.1. Síntesis del dendrón lineal G1.0	33
1.2. Síntesis del dendrón lineal G1.5	34
1.3. Síntesis del dendrón lineal G2.0	35
1.4. Síntesis del dendrón ramificado G1.0	36
1.5. Síntesis del dendrón ramificado G1.5	37
1.6. Síntesis del dendrón ramificado G2.0	38
2. Síntesis de Porphirinas dendriméricas	40
2.1. Síntesis de la porfirina dendrimérica lineal G1.0	41
2.2. Síntesis de la porfirina dendrimérica ramificada G1.0	42
2.3. Síntesis de la porfirina dendrimérica lineal G2.0	43
2.4. Síntesis de la porfirina dendrimérica ramificada G2.0	44
Discusión de Resultados	46
1. Síntesis de los dendrones	46
1.1. Síntesis del dendrón lineal G1.0 (Reacción tipo Heck).....	47

1.1.1. Mecanismo de reacción tipo Heck.....	48
1.2. Síntesis del dendrón lineal G1.5 (Reacción tipo Wittig)	50
1.2.1. Mecanismo de reacción tipo Wittig	51
1.3. Síntesis del dendrón lineal G2.0 (Reacción tipo Heck)	52
1.4. Síntesis del dendrón ramificado G1.0 (Reacción tipo Heck).....	55
1.5. Síntesis del dendrón ramificado G1.5 (Reacción tipo Wittig)	56
1.6. Síntesis del dendrón ramificado G2.0 (Reacción tipo Heck).....	58
2. Síntesis de Porfirinas dendriméricas	61
2.1. Síntesis de la porfirina dendrimérica lineal G1.0	61
2.1.1. Mecanismo de reacción de porfirina.....	64
2.2. Síntesis de la porfirina dendrimérica ramificada G1.0	65
2.3. Síntesis de la porfirina dendrimérica lineal G2.0 (Reacción tipo Heck)	68
2.4. Síntesis de la porfirina dendrimérica ramificada G2.0 (Reacción tipo Heck) 70	
2.5. Absorción y emisión de dendrones y dendrímeros obtenidos.....	73
2.6. Absorción y emisión de dendrones lineales.....	73
2.7. Absorción y emisión de dendrones ramificados.....	75
2.8. Absorción y emisión de dendrímeros lineales.....	78
2.8.1. Dendrímero lineal G1.0	78
2.8.2. Dendrímero lineal G2.0	79
2.9. Absorción y emisión de dendrímeros ramificados.....	81
2.9.1. Dendrímero ramificado G1.0	81
2.9.2. Dendrímero ramificado G2.0	82
Conclusiones	85
Referencias	88
Anexos	92
1. Caracterización de las propiedades ópticas en solución	93
1.1. Espectros de absorción y emisión	93
1.2. Cálculo de energía de banda gap (E_g)	93
1.3. Cálculo del desplazamiento de Stokes (D_s)	94
1.4. Cálculo de rendimiento cuántico (ϕ)	95

Abreviaturas

°C: Grado Celsius

A.E.: Análisis Elemental

AB: Sistema AB

Ar: Aromático

Ar_{ipso}: Carbono aromático *ipso*

BMTFF: Bromuro de metiltrifenilfosfonio

CDCl₃: Cloroformo deuterado

CHCl₃: Cloroformo

C_{ipso}: Carbono *ipso*

cm⁻¹: Número de onda

C_α: Carbono alfa

d: Doblete

DART: Análisis de iones directa en tiempo real

dd: Doble de dobles

DDQ: 2,3-diciano-5,6-dicloro-1,4-benzoquinona

DMF: Dimetilformamida

Ds: Desplazamiento de Stokes

Eg: Energía de banda gap

ESI: Ionización por electroespray

Et₃N: Trietilamina

eV: Electrón-Volt

FAB⁺: Bombardeo de átomos rápidos

FET: Transistor de Efecto de Campo (*Field Effect Transistor*)

FTIR: Infrarrojo por transformada de Fourier

g: Gramo

GEA: Grupo electroattractor

HOMO: Orbital Molecular Ocupado de mayor energía

Hrs: Horas

Hz: Hertz

IE: Impacto Electrónico

IR: Infrarrojo

ITO: Óxido de indio-estaño

J: Constante de acoplamiento

KBr: Bromuro de potasio

LUMO: Orbital Molecular Desocupado de menor energía

m/z: Relación masa-carga

m: Multiplete

MeOH: Metanol

MHz: Mega Hertz

mL: Mililitro

mmol: Milimol

MS: Espectrometría de masas

n-BuLi: Butillitio

nm: Nanómetro

OLED: Led Orgánico Emisor de Luz (*Organic Light-Emitting Diode*)

P. F.: Punto de fusión

PAMAM: Poliamidoamina

Pd(AcO)₂: Acetato de Paladio

PPI: Polipropilenimida

ppm: Partes por millón

PPV: Polifenilvinileno

Py: Pirrol

Py_{ipso}: Carbono pirrólico *ipso*

RMN ¹³C: Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13

RMN ¹H: Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno

t: Triplete

THF: Tetrahidrofurano

ToP: Tri(*orto*-tolil)fosfina

TPP: Tetrafenilporfirina

tt: Triple de triples

δ_c: Desplazamiento químico de carbono 13 en ppm

δ_H: Desplazamiento químico de hidrógeno en ppm

λ: Longitud de onda

φ: Rendimiento cuántico

INTRODUCCIÓN

La fotosíntesis es un proceso biológico en el cual la luz solar es capturada y transformada por una cadena de eventos que convierten la radiación de la luz solar en energía bioquímica necesaria para la vida¹. Así la fotosíntesis significa: “Síntesis con luz”. Los sistemas fotosintéticos están compuestos por sistemas colectores de luz, los cuales dirigen la luz hacia el centro de reacción por medio de transferencias de energía². La característica más remarcable de los sistemas fotosintéticos es que la foto excitación conlleva a la separación de cargas con una alta eficiencia³.

Durante los últimos 10 años se han hecho importantes avances en el campo de los materiales orgánicos⁴. Se han sintetizado varios sistemas orgánicos modelo, los cuales imitan los pasos de separación de cargas que ocurren dentro de los centros de reacción en varios sistemas biológicos. A estos sistemas se les denomina “Sistemas Donador-Aceptor”⁵.

Por otro lado, uno de los mayores descubrimientos dentro del campo de la electrónica molecular es el descubrimiento de la electroluminiscencia de los polímeros π -conjugados, es decir los polímeros fluorescentes que tienen la capacidad para emitir luz cuando son excitados por un flujo eléctrico. Este tipo de nuevos materiales ahora entran en la disputa comercial que ocupan los materiales inorgánicos empleados como LED's. Los sistemas orgánicos π -conjugados son particularmente versátiles debido a sus propiedades fisicoquímicas y pueden ser perfectamente diseñados por la manipulación de su estructura química. Esta manipulación y control de la estructura es de gran ayuda para sus diferentes aplicaciones⁶.

Los dendrímeros son moléculas poliméricas globulares que permiten un mayor control sobre el crecimiento de las ramificaciones. Por lo que la conjunción de los sistemas π -conjugados con los dendrímeros permite un mejor diseño y mayor versatilidad pudiendo obtener mejores características optoelectrónicas, además de hacer que este tipo de macromoléculas sean la mejor opción para los sistemas Donador-Aceptor⁷

ANTECEDENTES

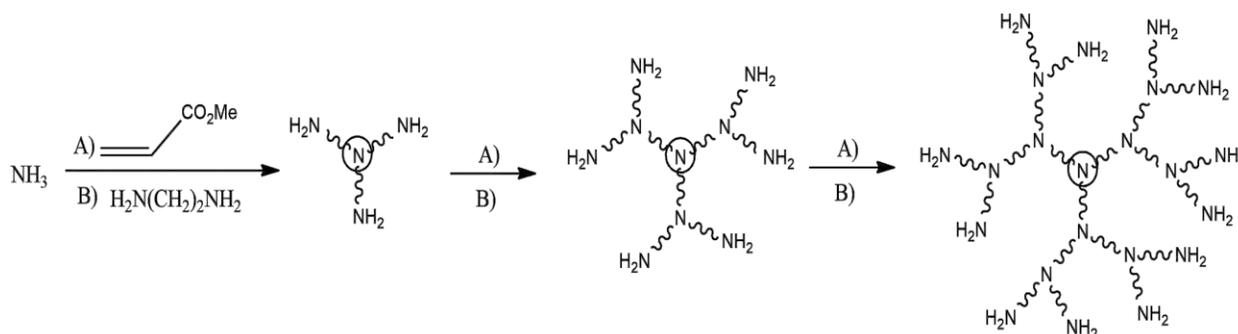
1. Dendrímeros

Los dendrímeros son macromoléculas poliméricas. Su nombre proviene del griego “δενδρον” (dendrón) que significa “Árbol”. La estructura dendrítica es una de las topologías más atractivas en el mundo. Esta estructura puede ser encontrada en sistemas tanto bióticos como abióticos. En sistemas abióticos se encuentra en: Patrones de relámpagos, copos de nieve, en afluentes acuáticos y patrones de fractales. En sistemas bióticos se encuentra en: Ramas de árboles, Raíces, sistemas vasculares, tanto animales como vegetales y en las neuronas (Figura 1)⁸. Los tres tipos de dendrímeros más importantes son: PAMAM, PPI y Fréchet.



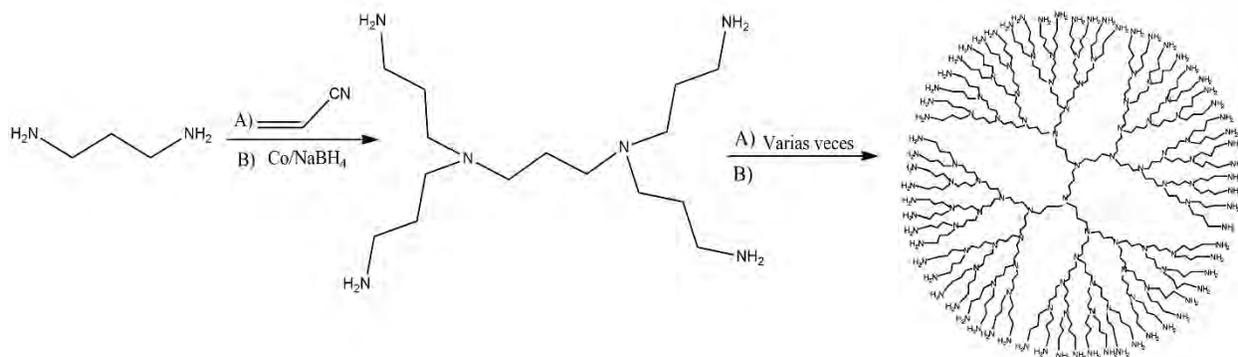
Figura 1. Estructura dendrítica en neuronas y copos de nieve.

En 1985, D.A. Tomalia fue el primero en sintetizar dos moléculas con estructura tipo dendrímero, obteniendo una nueva forma de sintetizar “polímeros”. Los dos dendrímeros fueron sintetizados a través de dos pasos esenciales: Una alquilación exhaustiva por medio de una adición de Michael usando acrilato de metilo y posteriormente una amidación exhaustiva usando etilendiamina en exceso. Los centros usados fueron: Amoniac y etilendiamina (Esquema 1)⁹, estos dendrímeros son llamados PAMAM (Poliamidoamina).



Esquema 1. Ruta de síntesis usada por Tomalia para un dendrímero PAMAM.

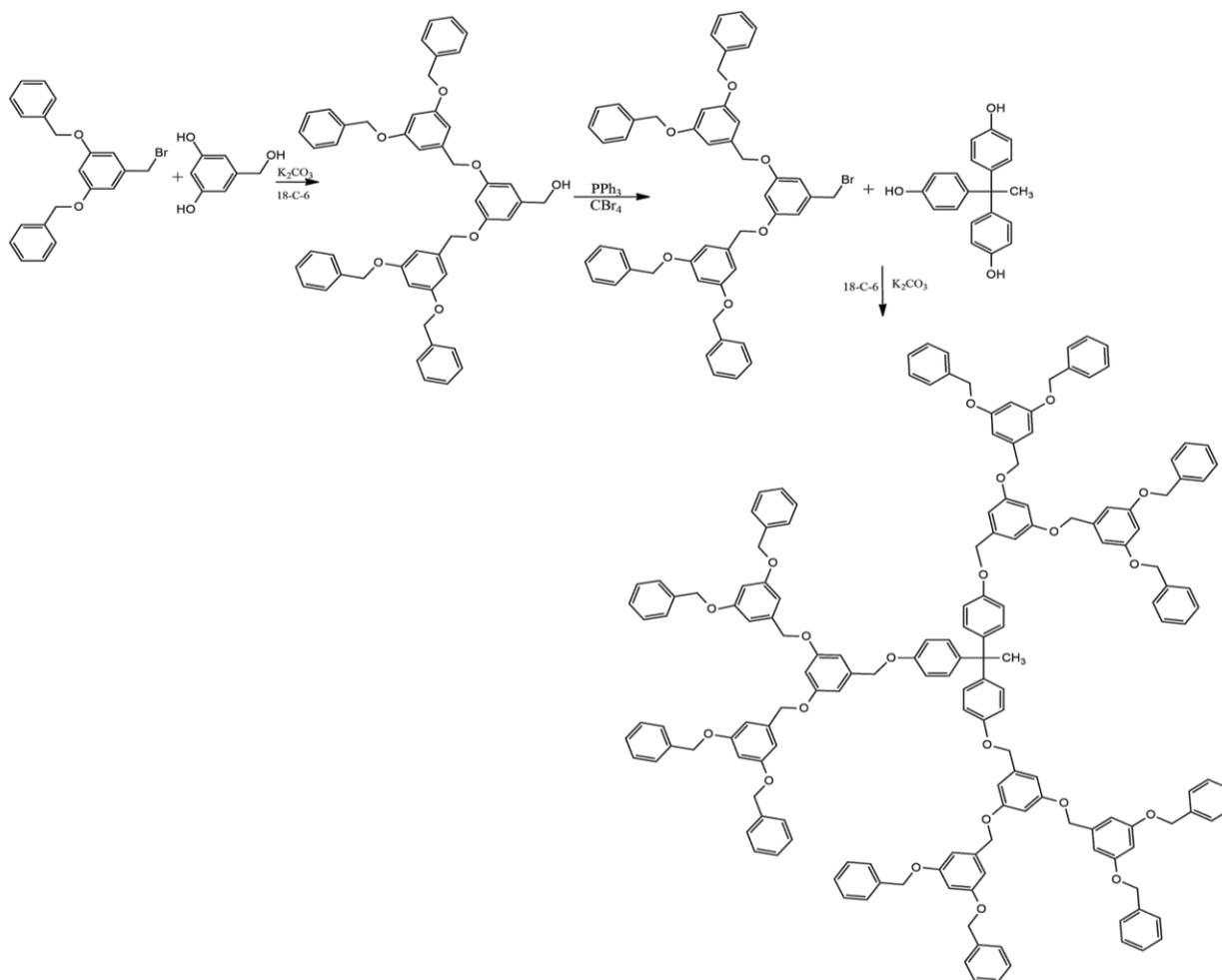
Otro tipo de dendrímeros que se han sintetizado son: los tipos PPI (Polipropilenoimina) y los Tipo Fréchet (Poliéteres). Los dendrímeros PPI fueron sintetizados por primera vez en 1978 por Vögtle dando como resultado dendrímeros pequeños de hasta segunda generación. La ruta de Vögtle está basada en la secuencia de una doble adición de Michael, de una amina a un acrilonitrilo, seguida de la reducción, a amina primaria, de los nitrilos terminales usando cobalto y NaBH_4 (Esquema 2). Años después, la ruta sintética de Vögtle fue mejorada para poder crecer dendrímeros PPI de generaciones mayores⁹.



Esquema 2. Ruta de síntesis para la obtención de dendrímeros PPI.

En 1990 Fréchet publicó la síntesis de nuevos dendrímeros basados en el 3,5-dihidroxibenzilalcohol como monómero. La diferencia de ésta nueva síntesis es el uso de

un método convergente y no divergente como ya se usaba para los PAMAM y PPI. Éste tipo de dendrímeros son macromoléculas de Poliéteres. La ruta usada por Fréchet consiste en la formación de benciléteres a partir de fenoles y haluros bencílicos usando la eterificación de Williamson (Esquema 3)¹¹.



Esquema 3. Ruta de síntesis de dendrímeros tipo Fréchet

La estructura dendrítica está reconocida como la 4^a clase de arquitectura macromolecular poliméricas, las otras tres arquitecturas son: los polímeros lineales, los polímeros reticulados y los polímeros ramificados (Figura 2)⁸.

Principales Arquitecturas macromoleculares

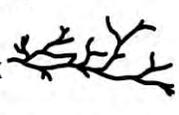
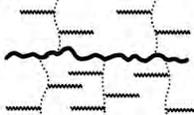
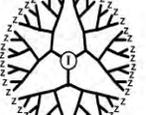
I. Lineal	II. Reticulados	III. Ramificados	IV. Dendríticos		
			(a) 	(b) 	(c) 
Nylon	Caucho	LDPE y HDPE	Hiperramificación aleatoria	Dendroinjertos	Dendrímeros

Figura 2. Arquitecturas Macromoleculares y ejemplos.

Los polímeros dendríticos tienen a un arreglo simétrico bien definido y cuyo crecimiento es bastante controlado. La estructura general de un dendrímoro es: Un centro (átomo o molécula), las ramificaciones, brazos dendríticos o dendrones y al final un grupo funcional (Figura 3)¹⁰.

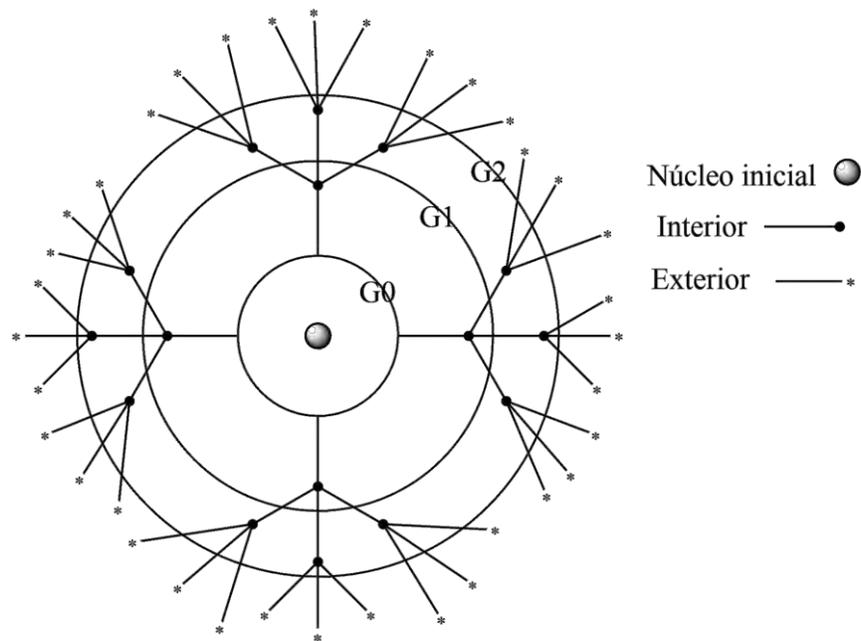


Figura 3. Estructura de un dendrímoro.

Las ramificaciones del dendrímero son lo que le dan la “generación” de crecimiento al dendrímero. El proceso de crecimiento del dendrímero consiste en dos etapas: La funcionalización y el acoplamiento.

La funcionalización consiste en preparar al grupo funcional más externo para conectar la siguiente molécula. El acoplamiento es conectar la segunda molécula que posteriormente puede ser funcionalizada. Cada que se repite este procesos de 2 pasos, se dice que el dendrímero ha crecido en una generación. El aumento de generaciones está en función de los tipos de dendrones pues su estructura será lo que permita el crecimiento (figura 4)¹⁰.

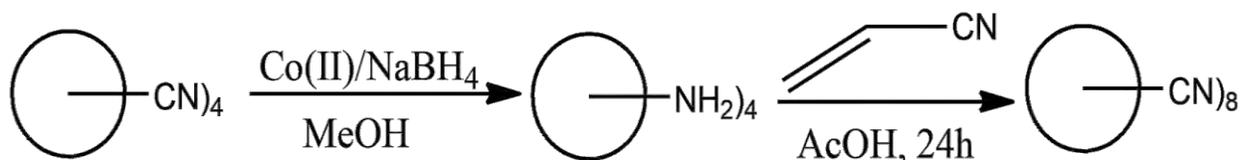


Figura 4. Pasos para la formación de un dendrímero.

1.1. Métodos de síntesis

Existen dos métodos generales de síntesis de dendrímeros: el método divergente y el método convergente. La diferencia principal entre ambos métodos está en la forma en la que se hacen crecer a los dendrones:

Método Divergente: En el año de 1985, Tomalia y Newkome desarrollaron como tal el método de síntesis divergente para dendrímeros. Dicho método consiste en empezar la construcción del dendrímero desde el centro hacia a la periferia. Esto consiste en funcionalizar el centro dendrimérico para acoplar la molécula que dará la primera generación y de esta forma proseguir hasta alcanzar la generación deseada (Figura 5).

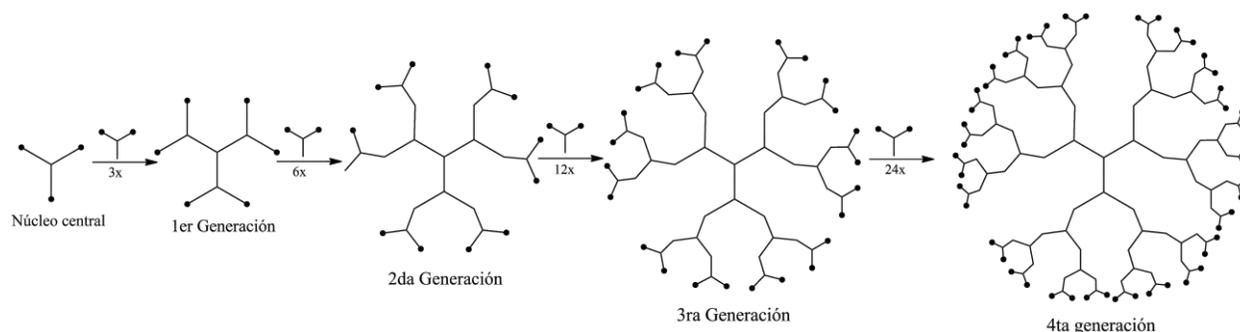


Figura 5. Representación del método Divergente. “del centro hacia afuera”.

El inconveniente de este método estriba en que con cada aumento de generación, aumenta, en al menos el doble la cantidad de sitios que tienen que ser funcionalizados, cual requiere el uso de grandes excesos de reactivos y grandes tiempos de reacción para que el dendrímero quede completamente funcionalizado o acoplado (según sea el paso del crecimiento). Además se puede tener el problema de obtención de mezclas, en los cuales quedan sitios sin reaccionar y si el en dendrímero es de alta generación, su separación puede volverse muy difícil y costosa^{10, 12}.

Método Convergente: En el año de 1990, Fréchet con Hawker y Miller con Neeman desarrollan el llamado método convergente, el cual consiste en empezar la construcción del dendrímero desde la periferia hacia el centro. Esto es, Se comienza sintetizando los dendrones a partir de una molécula ya funcionalizada y se hace el acoplamiento. Este proceso se repite tantas veces sea necesario para llegar a la generación deseada. Una vez llegada a la generación se acopla el grupo funcional final.

Una vez que el dendrón está construido en su totalidad, se procede a acoplar los dendrones a la molécula centro del dendrímero. Este método tiene la característica de no requerir un exceso de reactivos para aumentar la generación pues sólo se está construyendo una parte de la molécula y los sitios activos son menos (figura 6). El inconveniente de dicho método es que el dendrón puede ser tan ramificado, que el impedimento estérico entre los dendrones sea lo suficientemente grande y dicho

impedimento no permita la formación del dendrúmero o sólo se conecten algunos dendrones^{10, 12}.

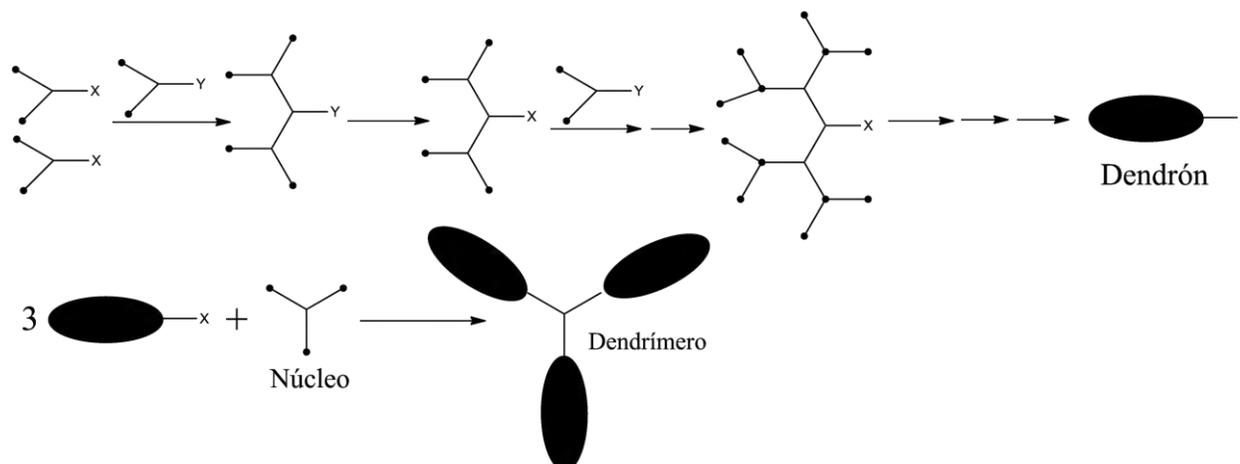


Figura 6. Representación del método Convergente. “De afuera hacia adentro”.

Para efectos del presente trabajo, los dendrúmeros que serán sintetizados, se obtendrán empleando el método convergente. Los dendrones serán del tipo polifenilvinileno (PPV)¹³ y con estos se realizará la síntesis del centro del dendrúmero que será una Porphirina¹⁴. De esta forma se obtendrán porfirinas dendriméricas completamente π -conjugadas.

2. Sistemas π -conjugados de polifenilvinileno (PPV)

Los sistemas π -conjugados como semiconductores poliméricos son, por mucho, los polímeros funcionales más prometedores esto debido a sus aplicaciones en dispositivos más baratos y flexibles, en comparación a los hechos con materiales inorgánicos. Las aplicaciones están siendo en: Prototipos de transistores con efecto-campo (FET's), celdas fotovoltaicas y diodos emisores de luz (LED's). La eficiencia de estos dispositivos orgánicos está principalmente determinada por la estructura química, la pureza y la organización supramolecular o morfología del material¹⁵.

Un aspecto importante para el funcionamiento de estos polímeros son las ramificaciones que pueda tener el polímero, ya sea sólo una cadena lineal o con varias ramificaciones. Esto es debido a que dependiendo de cómo esté constituido el polímero, será el acomodo que adopte dentro del dispositivo además de la facilidad para disolverlo en caso de ser necesario. Las cadenas lineales de los polímeros son de los menos eficientes pues sólo permiten el paso de las cargas en una sola dirección y tienden a ser muy insolubles. En cambio, las cadenas ramificadas permiten que el polímero adopte una fase microcristalina que favorece la conducción de cargas así como dar una mayor solubilidad al polímero^{16, 17}.

Además de las ramificaciones, la estructura plana del polímero es de suma importancia pues si el polímero está constituido principalmente por carbonos con hibridación sp^3 , el número de conformaciones que puede adoptar el polímero es muy amplia, muchas de las cuales son perjudiciales para obtener el efecto deseado. Los primeros ejemplos de esto han sido el poco funcionamiento de los Transistores de Efecto Campo (FET's) hechos con este tipo de materiales¹⁶.

Debido a lo anterior se empezaron a probar los polímeros π -conjugados en su totalidad pues al ser casi planos en su totalidad, permitían un mejor acomodo sin diferencias en conformeros teniendo dominios de transmisión de carga más grandes. Siendo los Poli-*p*-fenilenvinilenos (PPV) y los politiofenos los de mayor distancia de conducción (figura 7)^{13,17}.

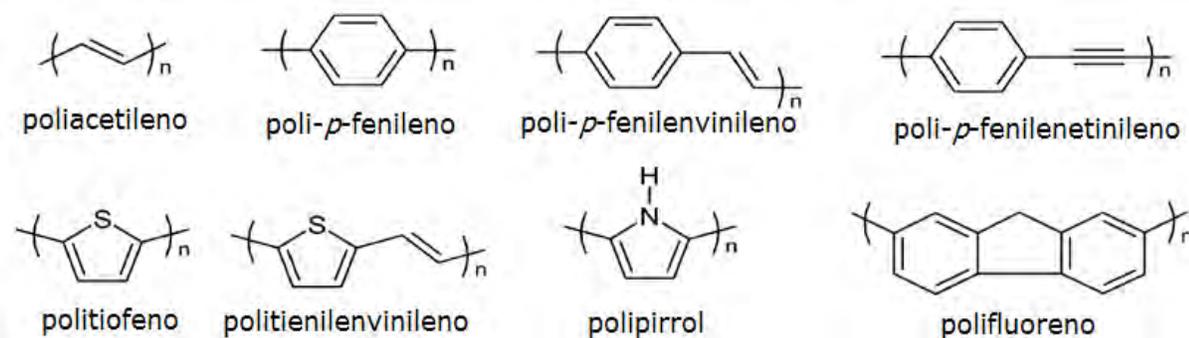
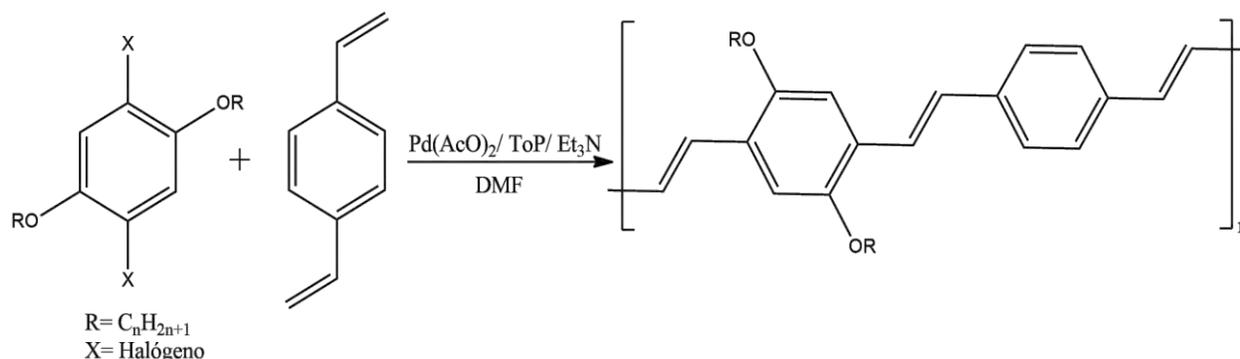


Figura 7. Polímeros más usados como semiconductores orgánicos.

La obtención de sistemas π -conjugados formados por poli-oligo fenilvinilenos con isomería *trans* en las dobles ligaduras se puede llevar a cabo mediante una reacción de acoplamiento tipo Heck. Un ejemplo es la obtención del PPV a partir del *p*-diestirenbenzoceno y diferentes halogenuros de arilo en presencia de una base fuerte como la Et_3N ¹⁸. (Esquema 4).



Esquema 4. Reacción de obtención de poli-oligofenilvinilenos por acoplamiento de Heck.

3. Porfirinas

Las porfirinas son macrociclos derivados del pirrol. Estos están formados por 4 anillos de pirrol unidos por un puente de doble enlace-Sencillo. Estos macrociclos son de los pocos que se llegan a dar de forma natural en los seres vivos, fueron encontrados por primera vez en los cloroplastos de las plantas, razón por las que han sido llamados “los pigmentos de la vida” Los sistemas biológicos más importantes, donde se han encontrado porfirinas son: Los cloroplastos como clorofila, En la Hemoglobina como grupo hemo y en las vitaminas como cianocobalamina (Figura 8).

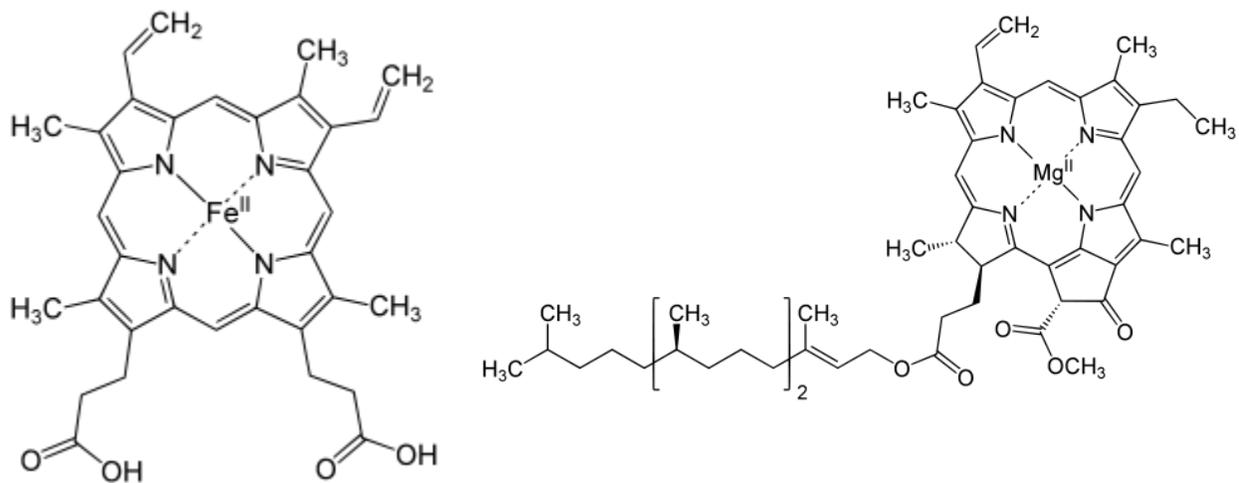


Figura 8. Estructuras de Grupo Hemo y Clorofila.

Los derivados de la porfirina son todas aquellas moléculas que tengan una combinación de anillos de cinco miembros con un heteroátomo, pudiendo ser un pirrol, un furano o un tiofeno. Algunos ejemplos de estos derivados son: Corrinas, Dehidrocorrinas, Porphirinógenos, Ftalocianinas y Porfipirazinas. Cabe destacar que la Porphirina es una macromolécula del tipo π -conjugada. Esto debido a que los carbonos y nitrógenos que forman el macrociclo tienen hibridación sp^2 consecuencia de enlaces sencillos y dobles alternados. De igual manera, al tener 18 electrones π , entran dentro de la definición de aromaticidad por cumplir la regla de Huckel¹⁹. (Figura 9)

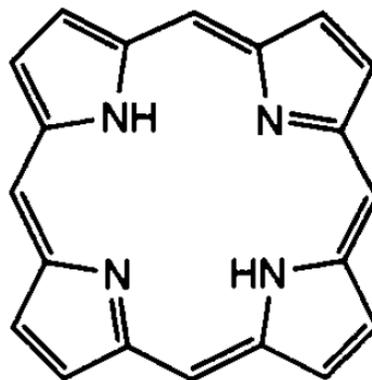


Figura 9. Esqueleto de Porphirina.

3.1 Nomenclatura de porfirinas

La nomenclatura de las porfirinas y los derivados de pirrol sigue la convención de los heterociclos de 5 miembros. En dichos heterociclos las posiciones 2 y 5 son llamadas posiciones alfa (α), mientras que las posiciones 3 y 4 son llamadas posiciones beta (β). Esta nomenclatura se aplica a los macrociclos añadiendo una posición más: La posición *meso*. Esta es usada para designar los átomos puente que separan a los anillos heterocíclicos. Enumerando los átomos periféricos de la porfirina, partiendo de una posición alfa, se tiene que las posiciones 5, 10, 15 y 20 son las posiciones meso. (Figura 10)¹⁹.

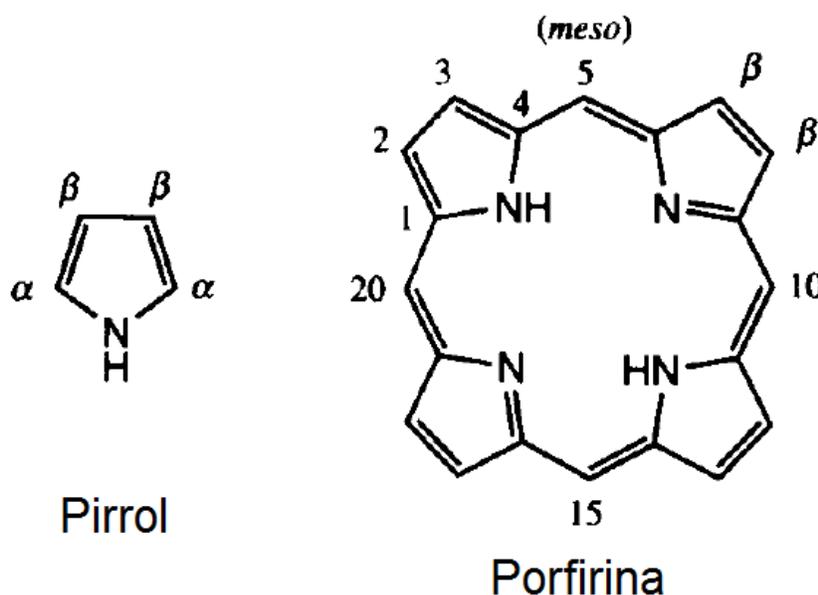


Figura 10. Posiciones de la Porfirina.

Debido a la dificultad de aplicar las reglas de nomenclatura de la IUPAC, muchas porfirinas y sus derivados se les asigna un nombre trivial. Estos nombres generalmente están basados en el color u otras características del macrociclo seguidas de los sufijos “-firina” y “-rina”. Para evitar este tipo de nombres triviales se inventó una nomenclatura específica para estos derivados. Esta consiste en: indicar cuántos electrones π tiene el macrociclo entre corchetes, Indicar cuántas unidades de pirrol conforman el macrociclo usando un numeral griego seguido del sufijo “-firina” y al final, entre paréntesis, se indican

los átomos-puente, con hibridación sp^2 entre los anillos de pirrol. Para 4 miembros de pirrol se usa "Porfirina". Para 5 miembros se usa "Pentafirina". Para 6 miembros se usa "hexafirina", etc. (figura 11)¹⁹.

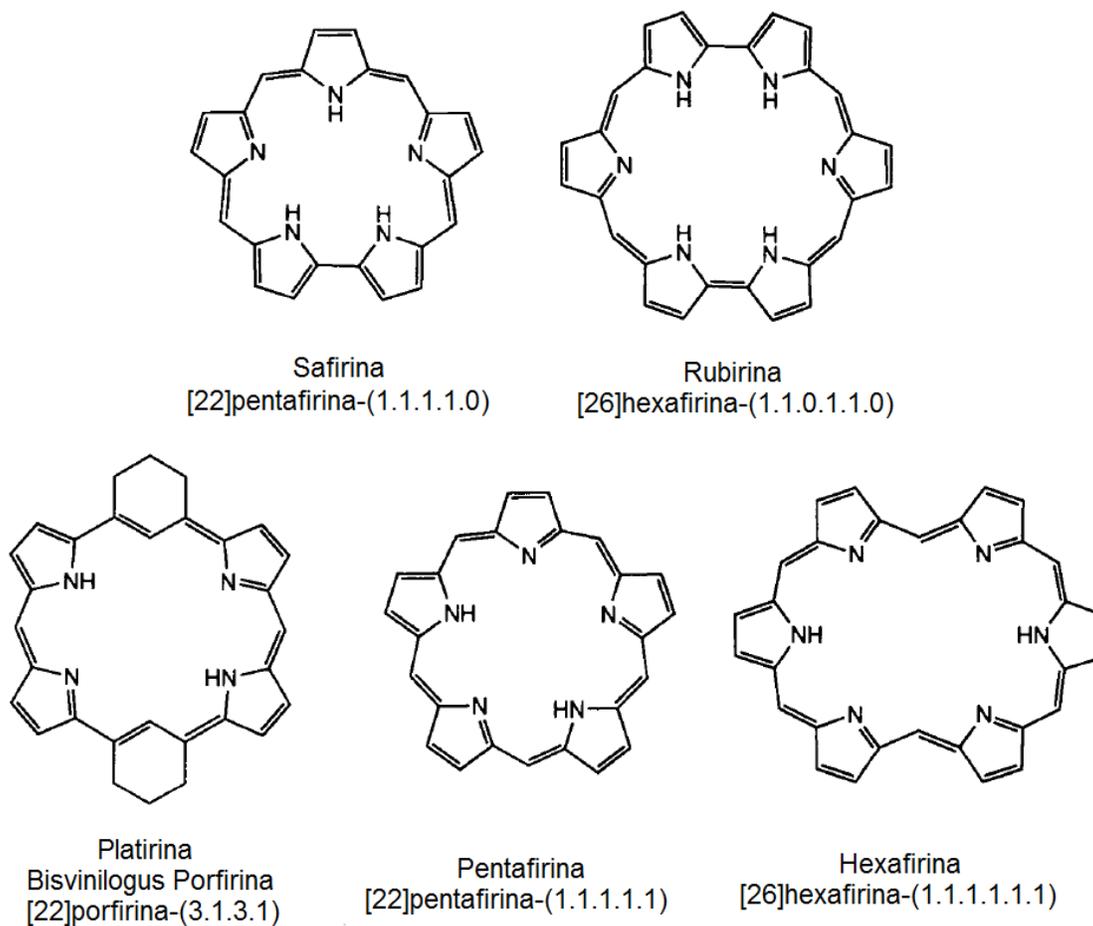


Figura 11. Derivados de porfirinas y sus nombres

Aunque la mayoría de la atención se ha enfocado en la síntesis de porfirinas de 4 miembros, un poco de la investigación se ha dedicado a la síntesis de isómeros de la porfirina. El primero de éstos fue el Porfirceno, obtenido en 1986 por Vogle. A partir de entonces se han desarrollado varias rutas sintéticas para la obtención de isómeros de porfirinas (Figura 12)¹⁹.

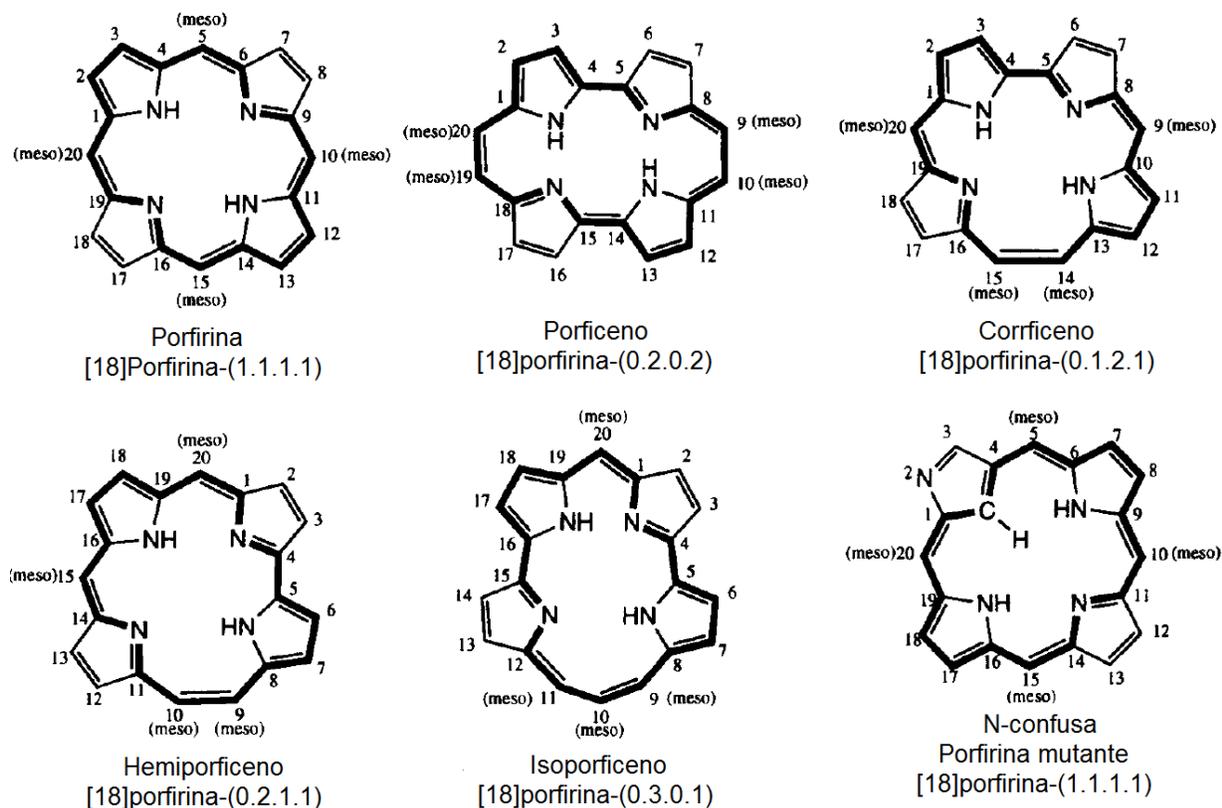


Figura 11. Confórmeros de porfirina.

En contraste, pueden existir 2 tipos de porfirinas y sus derivados. Las que tienen libre el centro y las que funcionan como agentes quelantes, teniendo un centro metálico. Estas segundas porfirinas se llaman “Metaloporfirinas”²⁰.

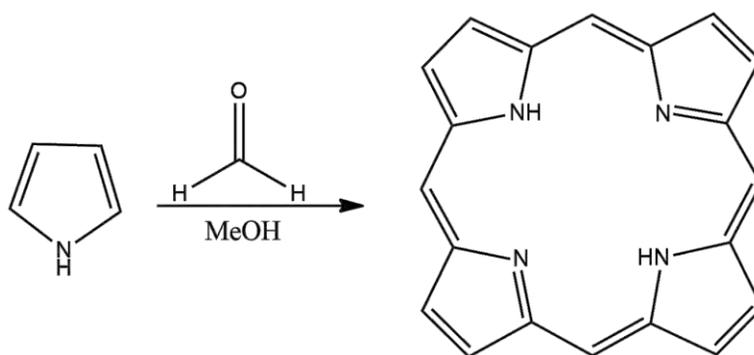
3.2 Síntesis de Porfirinas

La síntesis de Porfirinas ha sido un tema de amplia investigación. Pues es un macrociclo con diferentes aplicaciones pero de difícil obtención. Su extracción de seres vivos es costoso y no permite su posterior funcionalización por lo que se han desarrollado más técnicas de síntesis.

El primero en explorar la síntesis de porfirinas fue Hans Fischer en Múnich, Alemania. En 1929 reportó la síntesis de pigmentos derivados del pirrol y de la protohemina el cual es el grupo prostético de las proteínas hemo. Por éste

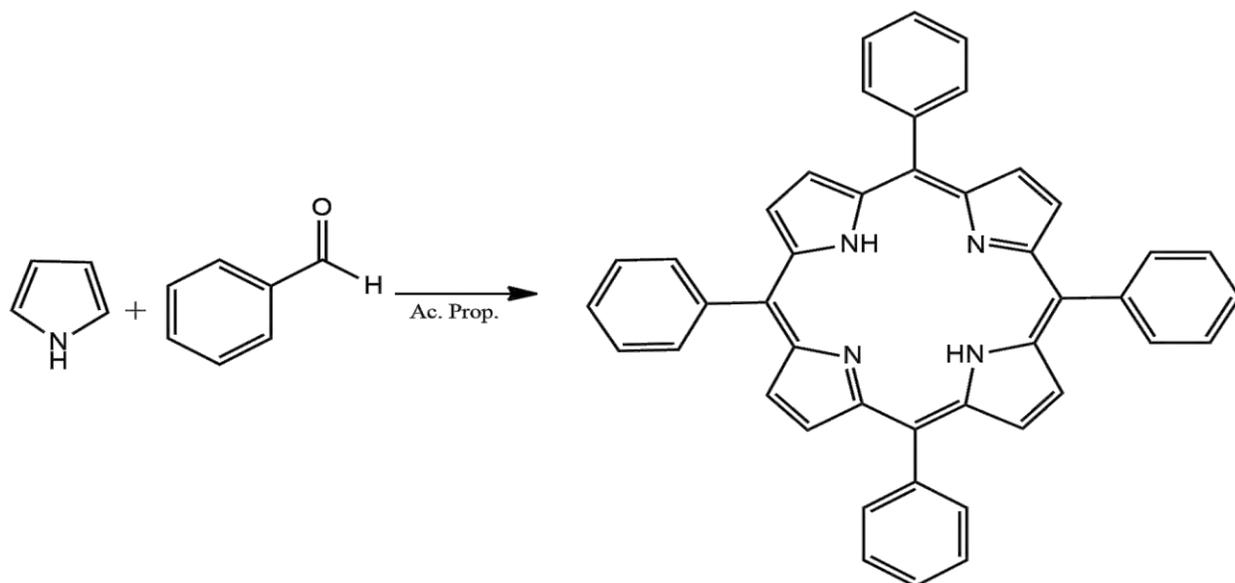
descubrimiento se le otorgó el premio Nobel de química en 1930. Las rutas sintéticas de Fischer, fueron a menudo muy drásticas y daban como resultado mezcla de productos. Debido a esto sus métodos no son ampliamente usados²¹.

Poco tiempo después, en el año 1935 Paul Rothmund^{23, 24}, publicó la primera síntesis de porfirinas. La síntesis la hizo a través de la disolución de pirrol con formaldehído en metanol usando tres condiciones diferentes: A temperatura ambiente por varias semanas, A reflujo por 25 horas y en un tubo sellado a 90°C por 15 horas. (Esquema 5)^{22, 23, 24}.



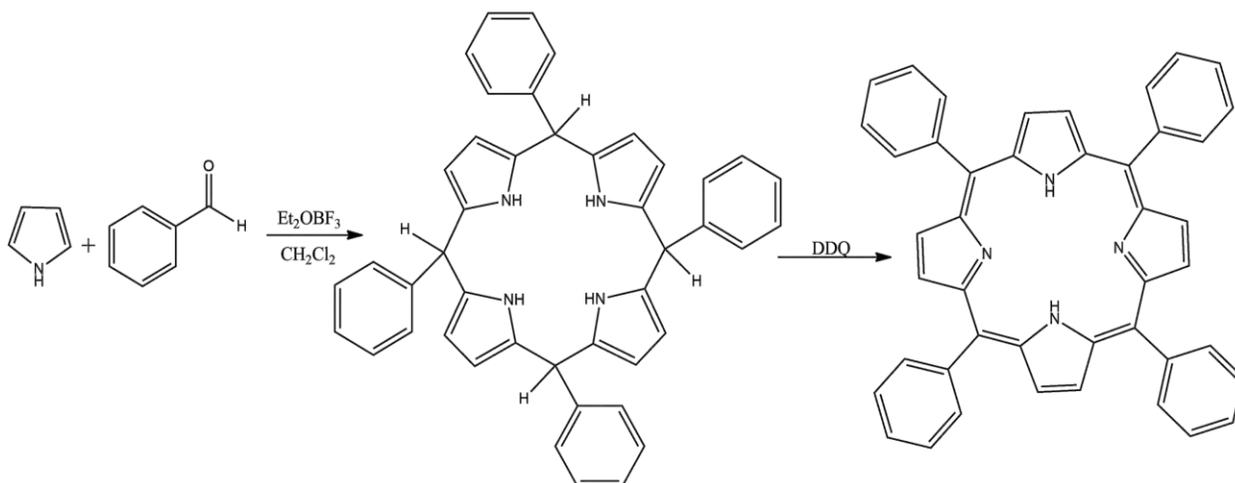
Esquema 5. Síntesis de Porphirinas de Rothmund.

Años después, en 1964, Adler y Longo²⁵ Mejoraron la síntesis propuesta por Rothmund. Sintetizaron la tetrafenilporfirina (TPP) a través de la condensación del benzaldehído y el pirrol en metanol. Posteriormente investigaron el uso de ácidos carboxílicos y diferentes disolventes para aumentar el rendimiento de la porfirina (Esquema 6)^{22, 25}. De esta investigación resultó que el uso del ácido propiónico proporciona los mejores rendimientos a la hora de sintetizar porfirina. Es por esto que éste es de los métodos más usados.



Esquema 6. Ruta de síntesis de TPP de Adler y Longo.

En 1994, Jonathan S. Lindsey desarrolló un método complementario al de Adler, para la síntesis de porfirinas, que consistía en 2 pasos. El primer paso consiste en condensar Pirrol con benzaldehído para formar el porfirinógeno correspondiente, en medio ácido usando como disolvente diclorometano y como ácido el eterato de trifluoroboro. El segundo paso consiste en la oxidación del porfirinógeno para obtener la porfirina usando 2,3-diciano-5,6-dicloro-1,4-benzoquinona (DDQ) o p-cloranil como agentes oxidantes^{22, 26}(Esquema 7).



Esquema 7. Ruta de síntesis de TPP de Lindsey.

3.3 Aplicaciones de las porfirinas

Las porfirinas tienen varias aplicaciones importantes debido a sus propiedades fotoquímicas. Una de estas es su uso como fotosensibilizadores en terapia fotodinámica y en diagnóstico de cáncer. Un fotosensibilizador es una entidad química la cual, debido a su capacidad de absorber radiación electromagnética y emitirla en forma de radiación, induce una alteración física o química en otra entidad química.

La mayoría de los fotosensibilizadores usados están basados en la estructura de la porfirina. Estos fotosensibilizadores se acumulan más fácilmente en los tejidos cancerosos que en los tejidos sanos, por lo que al ser irradiados, se obtendrá una mayor respuesta luminiscente proveniente del tejido canceroso²⁷.

Otra de sus aplicaciones es su uso como aceptores de electrones en dispositivos eléctricos tales como los OLED's, los FET's y celdas fotovoltaicas. Esto es debido a que son moléculas π -conjugadas y presentan electroluminiscencia.

3.3.1 Electroluminiscencia en polímeros π -conjugados

Los polímeros conjugados presentan propiedades de semiconducción debido a la deslocalización de los electrones a lo largo de la estructura rígida de la molécula. Razón por la cual, es factible la observación de electroluminiscencia en este tipo de sistemas. Sin embargo, la respuesta de emisión de radiación electromagnética a partir de aplicar una diferencia de potencial, depende de varios factores. Entre ellos, el más importante es el que tiene que ver con el flujo y la recombinación de las cargas dentro del material orgánico^{28, 29}.

El proceso responsable de la electroluminiscencia en materiales orgánicos requiere de: inyección de electrones y huecos al material, de la captura de portadores de carga y la consecuente deformación de la molécula (rearrreglos electrón/hueco), de la

redistribución de carga en la molécula que genera estados excitados y excitones y de la emisión de fotones cuando los excitones regresan al estado basal (Figura 11)²⁹.

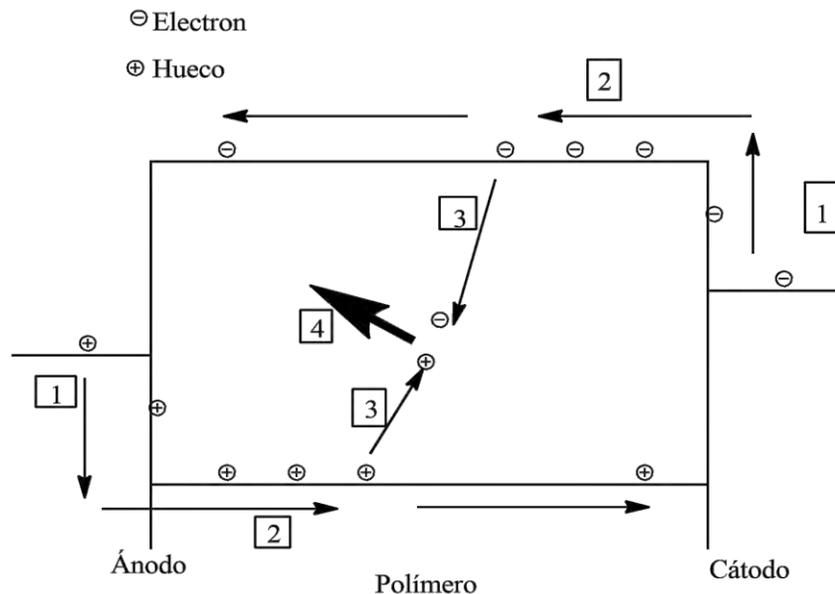


Figura 11. Etapas básicas del fenómeno de electroluminiscencia en materiales poliméricos. 1) Inyección de portadores de carga mediante electrodos. 2) Transporte de portadores de carga a través del material orgánico. 3) Formación de Excitones. 4) Emisión de Luz.

Los Excitones son estados altamente inestables, lo que hace al material regresar a su estado basal o de energía mínima. De esta forma la fluorescencia se da cuando los excitones singuletes regresan a su estado basal y la Fosforescencia cuando los excitones tripletes regresan a su estado basal. Estas transiciones electrónicas son explicadas por un diagrama Jablonski. Se muestra la excitación y las posteriores relajaciones para el regreso al estado basal de los excitones formados (figura 12)^{30, 31}.

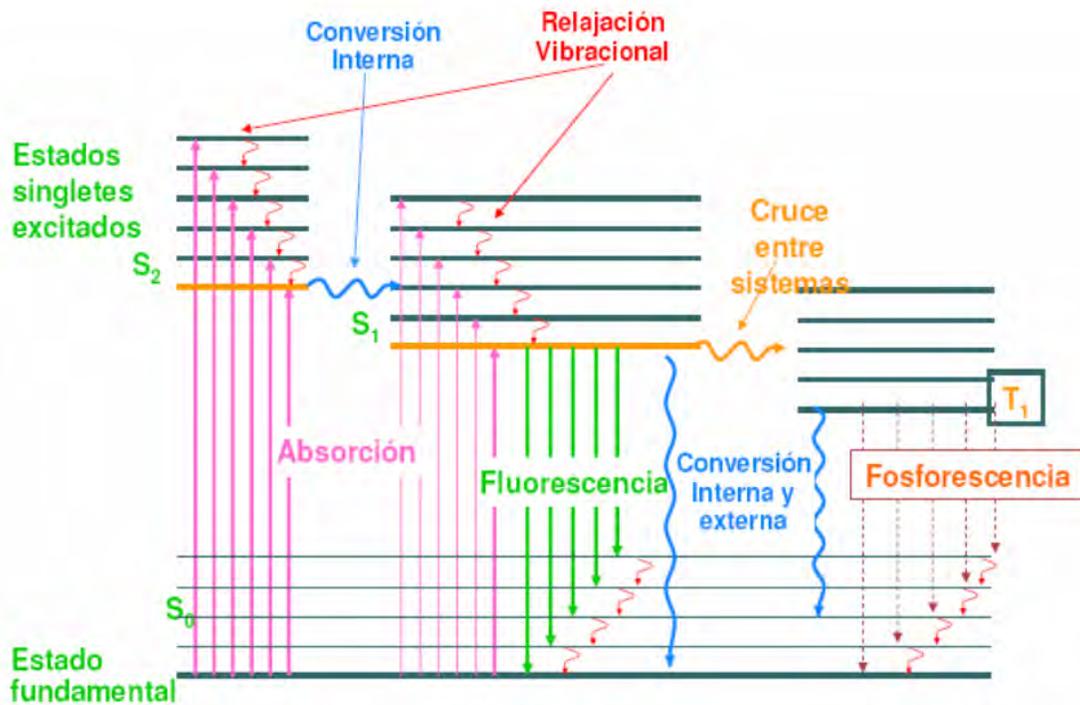


Figura 12. Diagrama Jablonski

3.3.2 Diodos Orgánicos Emisores de Luz (OLED's)

Un diodo emisor de luz orgánico está constituido por cuatro elementos principales: Un material transparente (por lo general vidrio) cubierto por un ánodo transparente conductor, una película nanométrica de un material electroluminiscente y un ánodo metálico (figura 13)²⁹.

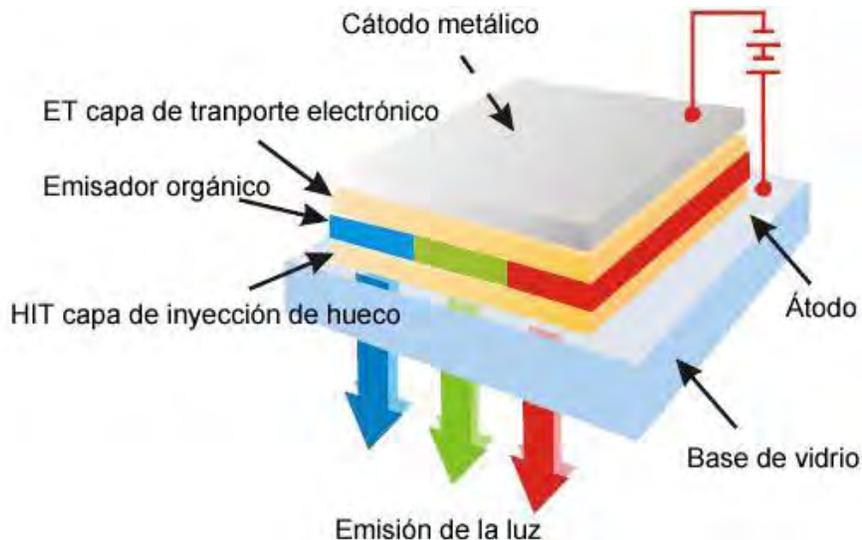


Figura 13. Estructura de un OLED

Como ánodo se emplea óxido de indio-estaño (ITO), el cual se deposita sobre vidrio de alta transparencia. Su uso es debido a que tiene una alta función de trabajo (4.5-4.1 eV) cercana al nivel HOMO de los materiales orgánicos. El cátodo es generalmente un elemento metálico con función de electrodo de trabajo. Para tales fines suele usarse Aluminio, Calcio o Magnesio. Entre ambas capas de electrodos está el material electroluminiscente. Al aplicar una diferencia de potencial se establece la inyección de huecos por medio del cátodo y de electrones por medio del ánodo²⁹.

Las moléculas que contienen en su estructura sistemas π -conjugados, por sus propiedades optoelectrónicas únicas (afinidad electrónica y emisión de luz) se encuentran dentro de los materiales más prometedores para su aplicación en la formación de los OLED's. Como material, los polímeros tipo PPV son más versátiles que los materiales inorgánicos pues pueden llegar a tener mayor rendimiento cuántico en cuanto a la emisión de luz³³⁻³⁵.

Para lograr tener un control del tamaño así como de las propiedades optoelectrónicas, en los últimos años se han desarrollado nuevas metodologías de síntesis. Una de estas nuevas metodologías es el realizar el crecimiento de los polímeros conductores en forma de dendrímeros.

Con base en todo lo anterior descrito sobre sistemas π -conjugados, dendrímeros y porfirinas, es que en este presente trabajo de investigación se propone la síntesis de sistemas dendriméricos tipo π -conjugados de 1° y 2° generación, lineales y ramificados. Los cuales posteriormente serán empleados para obtener las porfirinas.

OBJETIVOS

Objetivo

Sintetizar en una sola etapa porfirinas dendriméricas con dendrones π -conjugados, tipo PPV, en la posición *meso*.

Objetivos Particulares

- Sintetizar aldehídos π -conjugados de polifenilvinileno (PPV) de 1° y 2° generación, lineales y ramificados.
- Sintetizar porfirinas dendriméricas con los aldehídos π -conjugados del punto anterior.
- Hacer uso de las técnicas espectroscópicas para la identificación de los dendrones y las porfirinas dendriméricas.
- Determinar por espectroscopía de absorción y emisión que existe una buena transferencia de electrones entre los brazos dendríticos y el núcleo porfirínico.

EQUIPO, REACTIVOS Y DISOLVENTES USADOS

EQUIPOS

- **Resonancia Magnética Nuclear**

BRUKER AVANCE 300 MHz

JEOL Eclipse 300 300 MHz

BRUKER AVANCE III 400 MHz

BRUKER AVANCE III HD 700 MHz

Referencia ^1H Tetrametilsilano (Me_4Si , 0.00 ppm).

Disolventes Cloroformo Deuterado (CDCl_3).

- **Espectrofotometría de UV-Vis y Emisión**

Espectrofotómetro SHIMADZU UV 160 U.

Espectrofotómetro Cary 50 Bio.

Fluorímetro Cary Eclipse.

- **Espectrofotometría de FT-IR**

Espectrofotómetro FT-IR MAGNA.700

- **Espectrometría de Masas**

Espectrómetro de masas JEOL, JMS AX505 HA.

Espectrómetro de masas BRUKER, Esquire 6000.

- **Análisis Elemental**

Analizador elemental Thermo Scientific, Flash 2000.

Referencia: Sulfanilamida.

Valores obtenidos: N= 16.31%, C= 41.83%, H= 4.69% y S=18.64%

Valores teóricos: N= 16.27%, C= 41.81%, H= 4.65% y S=18.57%

4.2. Reactivos y Disolventes.

- **Reactivos.**

- *p*-hidroxibenzaldehído (Aldrich)
- Estireno (Aldrich)
- 3,5-dibromobenzaldehído (Aldrich)
- Acetato de Paladio (Aldrich)
- Trietilamina (Aldrich)
- *n*-butillitio (Aldrich)
- *N,N*-dimetilformamida (DMF) (Aldrich)
- Tri-(*o*-tolyl)fosfina (ToP) (Aldrich)
- Bromuro de Trifenilmetilfosfonio (Aldrich)
- Tetrahidrofurano (THF) (Aldrich)
- Pirrol (Aldrich)
- Ácido Propanóico. (Aldrich)
- Benzofenona (Aldrich)
- Sodio Metálico (Aldrich)
- Sílica gel para cromatografía en columna MERK SILICA GEL 60 Å (MALLA 70-230).

- **Disolventes**

Acetato de Etilo

Hexano

Acetona

THF

Diclorometano

El acetato de etilo, acetona, diclorometano y hexano, fueron purificados por medio de destilación simple empleando como agente desecante hidróxido de potasio (acetato de etilo), cloruro de calcio (acetona y diclorometano). El THF fue previamente destilado utilizando sodio como agente secante y benzofenona como indicador¹.

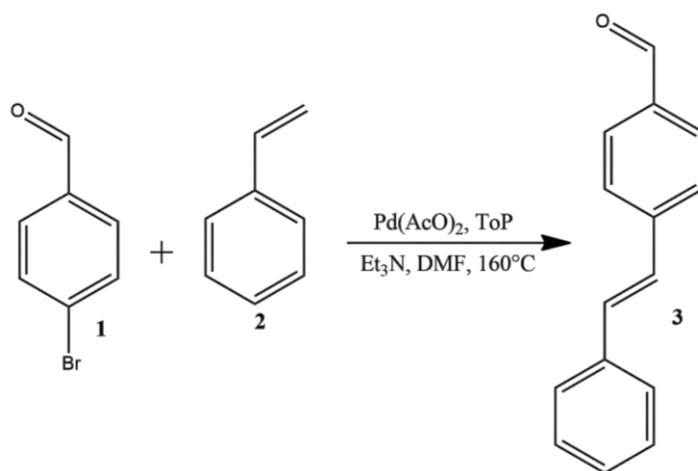
¹ D. D. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd Edition, Pergamon Press, PLC. 1998, 568.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. Síntesis de los dendrones

1.1. Síntesis de (*E*)-4-estirilbenzaldehído 3

En un matraz se disolvieron 1.00 g (5.41 mmol) de *p*-bromobenzaldehído, 0.6 mL (5.24 mmol) de estireno, 0.2 g (0.66 mmol) de tri(*o*-toluil)fosfina (TOP), 0.06 g (0.27 mmol) en 25 mL de DMF. Posteriormente se agregaron 7 mL de trietilamina. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 160°C durante 27 horas. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactivos se paró la reacción. La mezcla de reacción fue filtrada y el filtrado fue evaporado a presión reducida hasta sequedad. El sólido obtenido fue purificado en columna cromatográfica (Sílice gel 70-230) usando como eluyente una mezcla hexano-diclorometano (95;5). Obteniéndose un sólido color amarillo pálido (0.8678 g, 4.17 mmol) con un rendimiento del 77.2 % (Esquema 1).



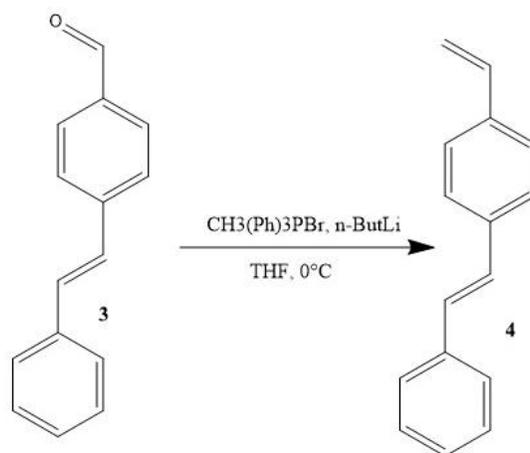
Esquema 1. Síntesis del (*E*)-4-estirilbenzaldehído 3.

Rendimiento: 77.20% (0.8678 g, 4.17 mmol). Sólido amarillo claro. **P.F.:** 118°-120°C. **UV-Vis, MeOH, λ (nm):** 207, 231, 238. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3054, 3027, 2922, 2819, 2729, 1691, 1208, 1163, 968, 815, 756, 688, 529. **RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ_H (ppm):** 7.13 (d, 1H, CH=CH, *J*= 16.4 Hz), 7.25 (d, 1H, CH=CH, *J*= 16.4 Hz), 7.31 (tt, 1H, Ar, *J*= 7.2 Hz, *J*= 1.2 Hz), 7.37 (t, 2H, Ar, *J*= 7.6 Hz), 7.54 (d, 2H, Ar, *J*= 7.6 Hz), 7.64 (d, 2H, Ar, *J*= 8.4 Hz), 7.86 (d, 2H, Ar, *J*= 8.4 Hz), 9.99 (s, 1H, HC=O). **RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ_C**

(ppm): 126.9 (Ar), 127.3 (Alq), 128.5 (Ar), 128.8 (Ar), 130.2 (Ar), 132.2 (Alq), 135.4 (Ar_{ipso}), 136.6 (Ar_{ipso}), 143.4 (Ar_{ipso}), 191.5 (HC=O). **DART MS (m/z):** 208.08. **AE:** Calculado para C₁₅H₁₂O: C, 86.51; H, 5.81 %. Encontrado: C, 85.81; H, 5.76 %.

1.2. Síntesis de (*E*)-1-vinil-4-estirilbenceno (**4**)

En un matraz se disolvieron 3.0597 g (14.69 mmol) del compuesto **3** en 15 mL de THF seco bajo atm. de nitrógeno. En otro matraz se suspendió 5.2603 (14.72 mmol) g de bromuro de metiltrifenilfosfonio (BMTFF) en 50 mL de THF seco con nitrógeno. La suspensión de bromuro de metiltrifenilfosfonio (BMTFF) se colocó en baño de hielo con sal y una vez frío, se le agregaron 6 mL de n-BuLi 2.5 M (15 mmol). Después se agregó la disolución previamente preparada. La reacción se dejó en agitación por 27 hrs. Se monitoreó por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia del compuesto **3** se agregó 6 mL de agua para detener la reacción. Se llevó a sequedad con alto vacío y se purificó en columna cromatográfica (Sílice gel 70-230) usando hexano como eluyente. Se obtuvo un sólido blanco (2.3778 g, 11.53 mmol) con un rendimiento de 78.50% (Esquema 2).



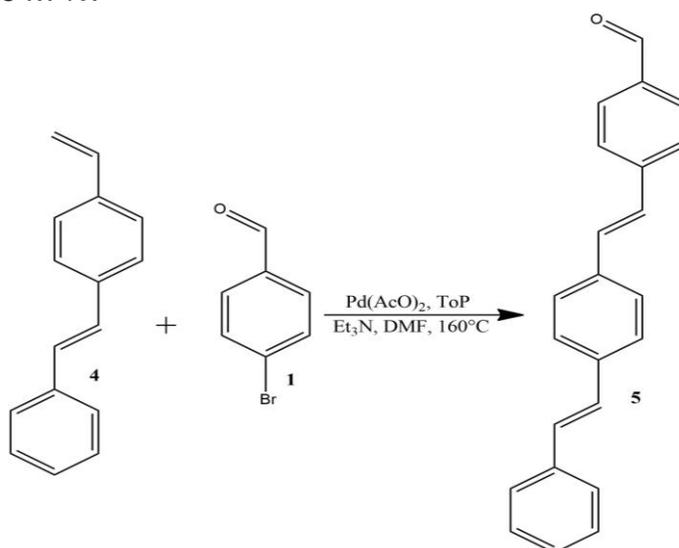
Esquema 2. Síntesis (*E*)-1-estiril-4-vinilbenceno **4**.

Rendimiento: 78.50% (2.3778 g, 11.53 mmol). Polvo Blanco, **P. F.:** 134°-135°C. **UV-Vis, MeOH, λ (nm):** 205, 230, 323, 423. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3081, 3055, 302, 1814, 1623, 1508, 1447, 1405, 1179, 1118, 1074, 1026, 992, 964, 903, 826, 756, 734, 689, 520, 469.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ_{H} (ppm): 5.24 (dd, 1H, $=\text{CH}_2$ *cis*, $J = 10.9$ Hz, 0.80 Hz), 5.75 (dd, 1H, $=\text{CH}_2$ *trans*, $J = 17.6$ Hz, 0.80 Hz), 6.71 (dd, 1H, $-\text{CH} =$, $J = 17.6$ Hz, 10.90 Hz), 7.07 (d, 1H, $\text{CH} = \text{CH}$, $J = 16.8$ Hz), 7.11 (d, 1H, $\text{CH} = \text{CH}$, $J = 16.8$ Hz), 7.25 (tt, 1H, Ar, $J = 7.6$ Hz), 7.34 (t, 2H, Ar, $J = 7.2$ Hz), 7.39 (d, 2H, Ar, $J = 8.4$ Hz), 7.46 (d, 2H, Ar, $J = 8.4$ Hz), 7.50 (d, 2H, Ar, $J = 7.2$ Hz). **RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ_{C} (ppm):** 113.8 ($=\text{CH}_2$), 126.6 (Ar), 126.7 (Ar), 126.8 (Ar), 127.8 (Ar), 128.4 ($-\text{CH} =$), 128.7 ($=\text{CH}-$), 128.8 (Ar), 130.6 ($-\text{CH} =$), 136.6 (Ar_{ipso}), 136.6 (Ar_{ipso}), 137.0 (Ar_{ipso}). **DART MS (m/z):** 206. **A.E.:** Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$: C, 93.16%; H, 6.84%. Encontrado: C, 91.80; H, 6.95 %.

1.3. Síntesis de 4-((*E*)-4-((*E*)-estiril)estiril)benzaldehído (5)

En un matraz se disolvieron 0.8527 g (4.13 mmol) del compuesto **4**, 0.7701 g 4.16 mmol del compuesto **1**, 0.5610 g (1.85 mmol) de tri(*o*-toluilo)fosfina (ToP), 0.1034 g (0.46 mmol) de $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ en 60 mL de DMF. Posteriormente se agregaron 14 mL de trietilamina. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 160°C durante 25 horas. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactivos se paró la reacción. La mezcla de reacción fue filtrada y el filtrado fue evaporado a presión reducida hasta sequedad. El sólido obtenido fue purificado en columna cromatográfica (Sílice gel 70-230) usando como eluyente una mezcla hexano-diclorometano (55;45). Obteniéndose un sólido color amarillo (0.7019 g, 2.26 mmol) con un rendimiento del 54.7%.

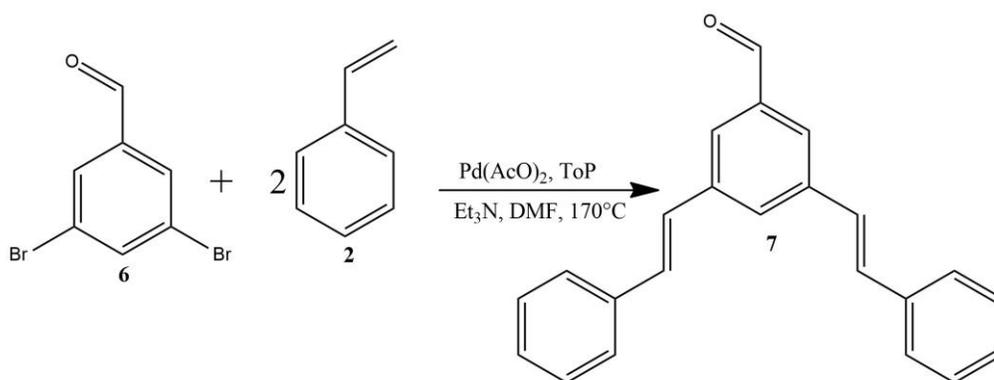


Esquema 3. Síntesis de 4-((*E*)-4-((*E*)-estiril)estiril)benzaldehído **5**.

Rendimiento: 55.7% (0.7019 g, 2.26 mmol). Sólido amarillo. **P.F.:** 240.3-241.6°C. **UV-Vis, CH₂Cl₂, λ (nm):** 336, 392, 413, 439. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3297, 3052, 3022, 2919, 2850, 2727, 1697, 1592, 1447, 1380, 1276, 966, 825, 752, 543, 489, 459. **RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ_H (ppm):** 7.11 (d, 2H, CH=CH, J= 16.4 Hz), 7.16 (d, 2H, CH=CH, J= 16.4 Hz), 7.27 (m, 1H, Ar, J= 7.6 Hz, J= 2.0 Hz), 7.36 (t, 2H, Ar, J= 8.0 Hz), 7.53 (d, 2H, Ar, J= 8.0 Hz), 7.54 (s, 4H, Ar), 7.66 (d, 2H, Ar, J= 8.4 Hz), 7.87 (d, 2H, Ar, J=8.4 Hz), 9.99 (s, 1H, HC=O). **RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ_C (ppm):** 126.5 (Ar), 126.8 (Ar), 126.9 (Ar), 127.1 (Alq), 127.2 (Alq), 127.8 (Ar), 128.0 (Alq), 128.7 (Ar), 129.2 (Alq), 130.2 (Ar), 135.3 (Ar_{ipso}), 135.8 (Ar_{ipso}), 137.2 (Ar_{ipso}), 137.6 (Ar_{ipso}), 191.5 (HC=O). **DART MS (m/z):** 310. **A.E.:** Calculado para C₂₃H₁₈O: C, 89.0%; H, 5.85 %. Encontrado: C, 88.78; H, 5.51 %.

1.4. Síntesis de 3,5-di((E)-estiril)benzaldehído (7)

En un matraz se disolvieron 1.2250 g (4.64 mmol) del compuesto **6**, 0.3 g (0.84 mmol) de tri(*o*-toluil)fosfina (ToP), 1.1 ml (9.61 mmol) del compuesto **2**, 0.076 g (0.34 mmol) de Pd(AcO)₂ en 40 ml de DMF. Posteriormente se agregaron 10 mL de trietilamina. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 160°C durante 21 horas. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactivos se paró la reacción. La mezcla de reacción fue filtrada y el filtrado fue evaporado a presión reducida hasta sequedad. El sólido obtenido fue purificado en columna cromatográfica (Sílice gel 70-230) usando como eluyente una mezcla hexano-diclorometano (70;30). Obteniéndose un sólido color amarillo (0.7019 g, 2.26 mmol) con un rendimiento del 54.4%. (Esquema 4).

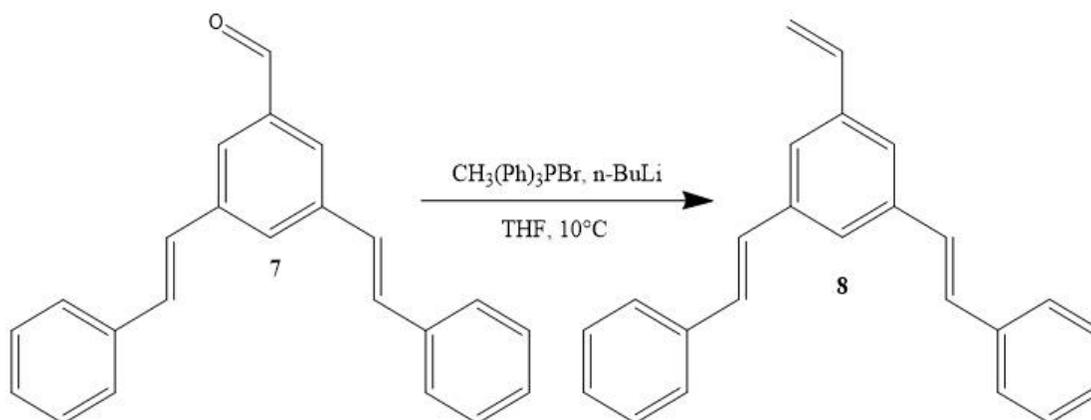


Esquema 4. Síntesis de 3,5-di((E)-estiril)benzaldehído **7**.

Rendimiento: 54.41% (0.7019 g, 2.26 mmol). **Aspecto Físico:** Amarillo Pálido. **P.F.:** 127°-129°C. **UV-Vis, CH₂Cl₂, λ (nm):** 310, 256, 231. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3053, 3022, 2960, 2925, 2846, 2809, 2739, 1692, 1586, 1446, 1386, 1339, 1287, 1206, 1142, 1025, 963, 751, 692, 525, 404. **RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ_H (ppm):** 7.14 (d, 2H, CH=CH, *J*= 16.4 Hz), 7.23 (d, 2H, CH=CH, *J*= 16.4 Hz), 7.307 (tt, Ar, 2H, *J*=7.2 Hz, *J*=1.2 Hz), 7.389 (t, Ar, 4H, *J*=7.4 Hz), 7.543 (d, Ar, 4H, *J*= 7.2 Hz), 7.822 (t, Ar, 1H, *J*= 1.6 Hz), 7.888 (d, 2H, *J*= 1.6 Hz), 10.055 (s, HC=O, 1H). **RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ_C (ppm):** 126.2 (Ar), 126.6 (Ar), 126.9 (Alq), 128.1 (Ar), 128.7 (Ar), 130.2 (Ar), 130.6 (Alq), 136.6 (Ar_{ipso}), 137.1 (Ar_{ipso}), 138.6 (Ar_{ipso}), 192.2 (HC=O). **DART MS (m/z):** 311(M+1). **A.E.:** Calculado para C₂₃H₁₈O: C, 89.0%; H, 5.85 %. Encontrado: C, 88.01; H, 5.82 %.

1.5. Síntesis de 1,3-((*E*)-diestiril)-5-vinilbenceno (8)

En un matraz se disolvió 2.0022 g (6.45 mmol) del compuesto **7** en 15 mL de THF seco bajo atm. de nitrógeno. En otro matraz se suspendió 2.3788 (6.66 mmol) g de bromuro de metiltrifenilfosfonio (BMTFF) en 50 mL de THF seco con nitrógeno. La suspensión de bromuro de metiltrifenilfosfina (BMTFF) se colocó en baño de hielo con sal y una vez frío, se le agregaron 3 mL de n-BuLi 2.5 M (7.5 mmol). Después se agregó la disolución previamente preparada. La reacción se dejó en agitación por 27 hrs. Se monitoreó por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia del compuesto **7**, se agregaron 6 mL de agua para detener la reacción. Se llevó a sequedad con alto vacío y se purificó en columna cromatográfica (Sílice gel 70-230) usando hexano como eluyente.



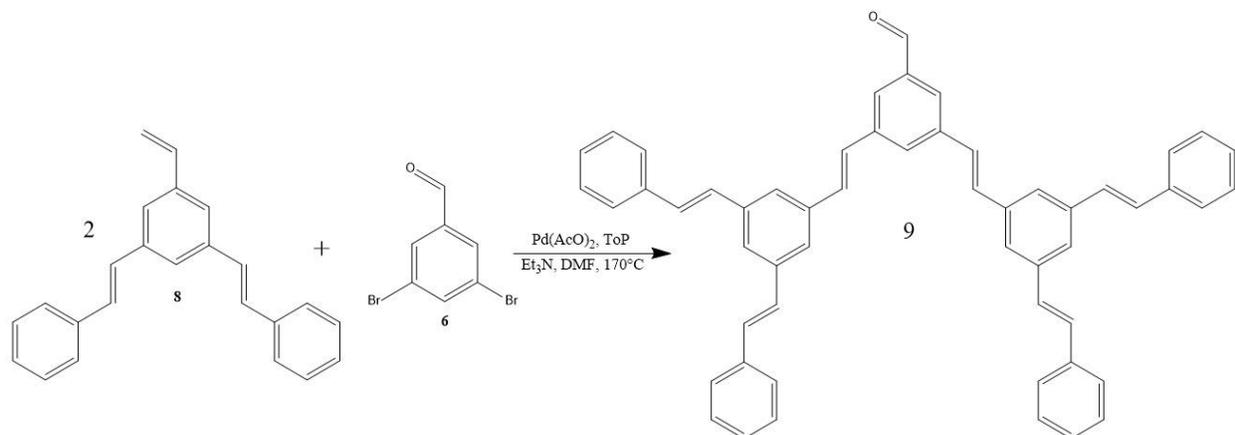
Se obtuvo un sólido blanco (1.4983 g, 4.86 mmol) con un rendimiento de 75.32% (Esquema 5).

Esquema 5. Síntesis de 1,3-((*E*)-diestiril)-5-vinilbenceno **8**.

Rendimiento: 75.32% (1.4983 g, 4.86 mmol). **Aspecto Físico:** Sólido Blanco. **P.F.:** 108°-109°C. **UV-Vis, CH₂Cl₂, λ (nm):** 310, 227, 221. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3080, 3026, 2922, 2852, 1955, 1881, 1804, 1588, 1491, 1448, 1301, 1208, 1178, 1072, 962, 911, 881, 834, 751, 690, 667, 532, 511, 483. **RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ_H (ppm):** 5.31 (dd, 1H, =CH₂ *cis*, *J* = 10.9 Hz, 0.8 Hz), 5.84 (dd, 1H, =CH₂ *trans*, *J* = 17.6 Hz, 0.80 Hz), 6.76 (dd, 1H, -CH=, *J* = 17.6 Hz, 10.9 Hz), 7.11 (d, 2H, CH=CH, *J* = 16.4 Hz), 7.15 (d, 2H, CH=CH, *J* = 16.4 Hz), 7.27 (tt, 1H, Ar, *J* = 7.2 Hz, 1.6 Hz), 7.36 (t, 2H, Ar, *J* = 7.6 Hz), 7.44 (d, 2H, Ar, *J* = 1.2 Hz), 7.53 (d, 2H, Ar, *J* = 7.6 Hz), 7.54 (s, 1H, Ar). **RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ_C (ppm):** 114.4 (Ar), 1235.7 (Ar), 124.1, 126.6 (Ar), 127.7 (Ar), 128.4 (-CH=), 128.7 (Ar), 129.3 (=CH-), 136.6 (-CH=), 137.2 (Ar_{ipso}), 137.9 (Ar_{ipso}), 138.27 (Ar_{ipso}). **IE MS (m/z):** 308. **A.E.:** Calculado para C₂₄H₂₀.: C, 93.46%; H, 6.54%. Encontrado: C, 92.46; H, 6.53 %.

1.6. Síntesis de 3,5-bis[(*E*)-3,5-di-((*E*)-estiril)estiril]benzaldehído (9)

En un matraz se disolvieron 1.2293 g (4.0 mmol) del compuesto **8**, 0.5423 g (1.78 mmol) de tri(*o*-toluil)fosfina (ToP), 0.6002 g (2.27 mmol) del compuesto **6**, 0.0987 g (0.44 mmol) de Pd(AcO)₂ en 60 mL de DMF. Posteriormente se agregaron 15 mL de trietilamina. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 160°C durante 21 horas. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactivos se paró la reacción. La mezcla de reacción fue filtrada y el filtrado fue evaporado a presión reducida hasta sequedad. El sólido obtenido fue purificado en columna cromatográfica (Sílice gel 70-230) usando como eluyente una mezcla hexano-diclorometano (55;45). Obteniéndose un sólido color Blanco (0.7019 g, 2.26 mmol) con un rendimiento del 54.4%. (Esquema 6).



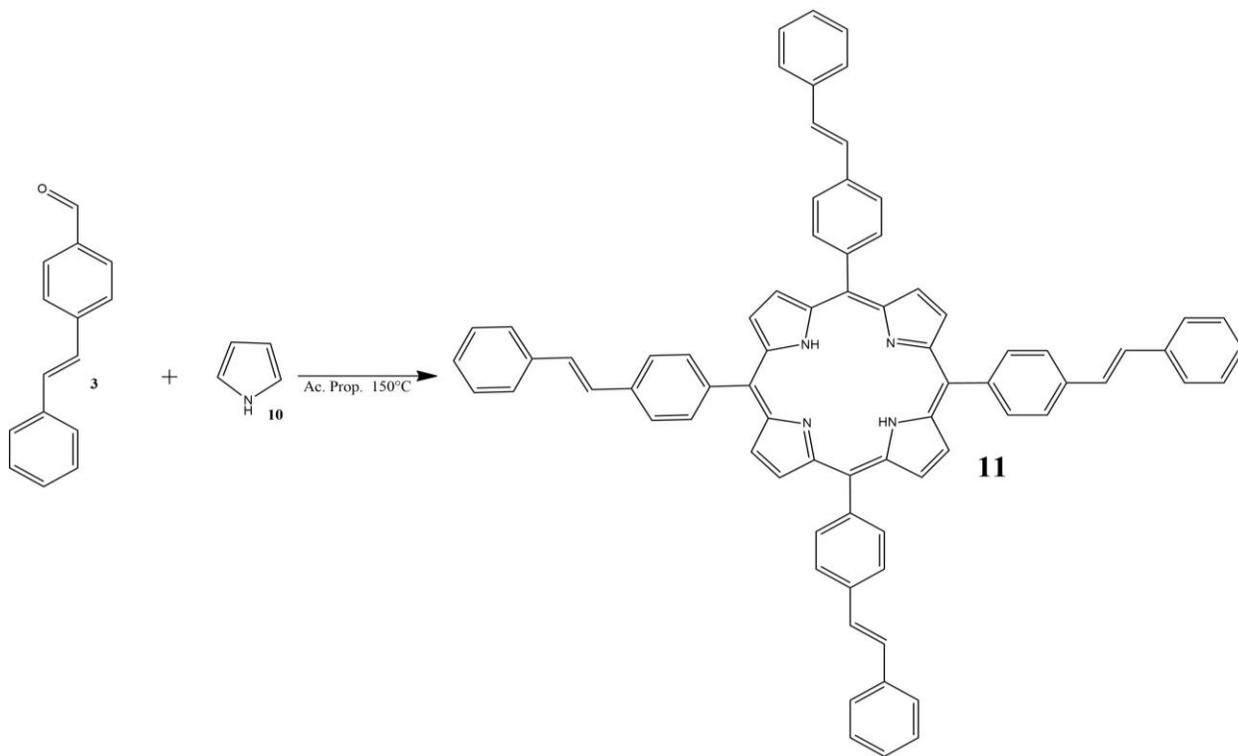
Esquema 6. Síntesis de 3,5-bis[(*E*)-3,5-di-((*E*)-estiril)estiril]benzaldehído **9**.

Rendimiento: 51.20% (0.7189 g, 1.00 mmol). **Aspecto Físico:** Sólido Blanco. **P.F.:** 131°-132°C. **UV-Vis, CH₂Cl₂, λ (nm):** 316, 242. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3054, 3023, 2920, 2849, 1696, 1588, 1492, 1447, 1381, 1145, 1070, 956, 825, 746, 687, 531, 488. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ_H (ppm):** 6.97 (d, 2H, CH=CH, *J*= 16.2 Hz), 7.04 (d, 2H, CH=CH, *J*= 16.2 Hz), 7.09-7.19 (m, 4H, Ar), 7.23-7.30 (m, 8H, Ar), 7.34-7.45 (m, 8H, Ar), 7.56 (t, 6H, Ar, *J*= 3.5 Hz), 7.69 (s, 2H, Ar), 7.91 (s, 1H, Ar), 9.95 (s, 1H, HC=O). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ_C (ppm):** 124.0 (Ar), 123.5 (Ar), 124.5 (Ar), 126.6 (CH=), 127.8 (Ar), 128.1 (Ar), 128.7 (Ar), 129.5 (=CH-), 130.2 (Ar), 130.2 (Ar), 136.6 (Ar), 137.1 (Ar_{ipso}), 137.4 (Ar_{ipso}), 138.2 (Ar_{ipso}), 138.6 (Ar_{ipso}). **FAB⁺ (m/z):** 718. **AE:** Calculado para C₅₅H₄₂O: C, 91.89%; H, 5.89%.

2. Síntesis de las porfirinas dendriméricas

2.1. Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis((*E*)-4-estirilfenil)-21H,23H-porfirina (**11**)

En un matraz se disolvió 0.8302 g (3.98 mmol) del compuesto **3** y 0.40 mL (5.76 mmol) de pirrol en 15 mL de ácido propiónico. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 155 °C por 1.5 hrs. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactivos se paró la reacción agregando agua. Se lavó con agua caliente para quitar el ácido. El sólido restante fue purificado en columna cromatográfica (Sílice gel 70-230) usando como eluyente una mezcla hexano-diclorometano (1:1). Obteniéndose un sólido púrpura (43.7 mg, 0.043 mmol) con un rendimiento de 3.74% (Esquema 7).



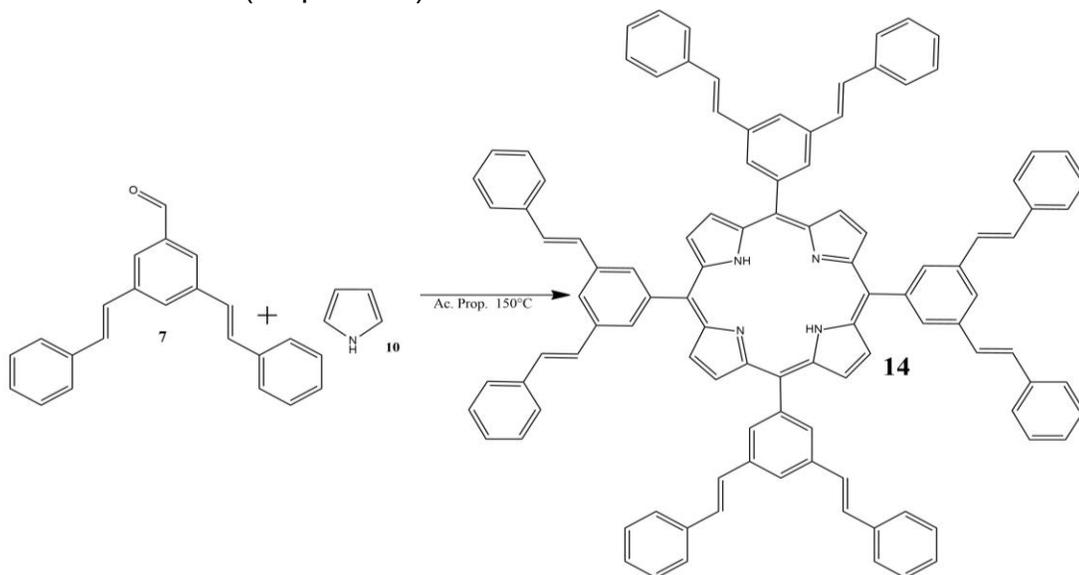
Esquema 7. Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis((*E*)-4-estirilfenil)-21H,23H-porfirina **11**

Rendimiento: 3.74% (43.7 mg, 0.043 mmol). Sólido Morado, **P.F.:** 390°C. **UV-Vis**, (CHCl₃), λ (nm): 228, 242, 301, 430, 472, 521, 558, 594, 651. **IR** (KBr, cm⁻¹): 3022, 1733, 1558, 1470, 1401, 1348, 1240, 1182, 1071, 1046, 961, 866, 834, 797, 749, 689, 542. **RMN** ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ _H (ppm): -2.69 (s, 2H, NH-Py) 7.36 (m, 4H, Ar), 7.45 (s, 8H,

CH=CH), 7.51 (m, 8H, Ar), 7.68, (d, 8H, Ar, $J = 7.2$ Hz), 7.92 (d, 8H, Ar, $J = 8.0$ Hz), 8.23 (d, 8H, Ar, $J = 8.0$ Hz), 8.93 (s, 8H, β -Py). **RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ_c (ppm):** 124.9 (Ar), 126.7 (Ar), 127.6 (Ar), 127.8 (-CH=), 128.4 (Ar), 128.9 (β -Py), 131.6 (=CH-), 135.0 (Ar), 137.0 (Py_{ipso}), 139.31 (Ar_{ipso}), 139.4 (C_{ipso}), 146.13 (Ar_{ipso}). **ESI MS (m/z):** 1023.5 (M+1). **AE:** Calculado para $\text{C}_{76}\text{H}_{54}\text{N}_4$: C, 89.21%; H, 5.32%; N, 5.48%. Encontrado: C, 86.43%; H, 5.14%; N, 4.75%.

2.2. Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis((*E,E*)-3,5-diestirilfenil)-21H,23H-porfirina (14)

En un matraz se disolvió 0.5971 g (1.92 mmol) del compuesto **7** y 0.14 mL (2.02 mmol) de pirrol en 15 mL de ácido propiónico. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 155 °C por 2.5 hrs. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactivos se paró la reacción agregando agua. Se lavó con agua caliente para quitar el ácido. El sólido restante fue purificado en columna cromatográfica (Sílice gel 70-230) usando como eluyente una mezcla hexano-diclorometano (65:35). Obteniéndose un sólido púrpura (52.3 mg, 0.036 mmol) con un rendimiento de 4.82% (Esquema 8).



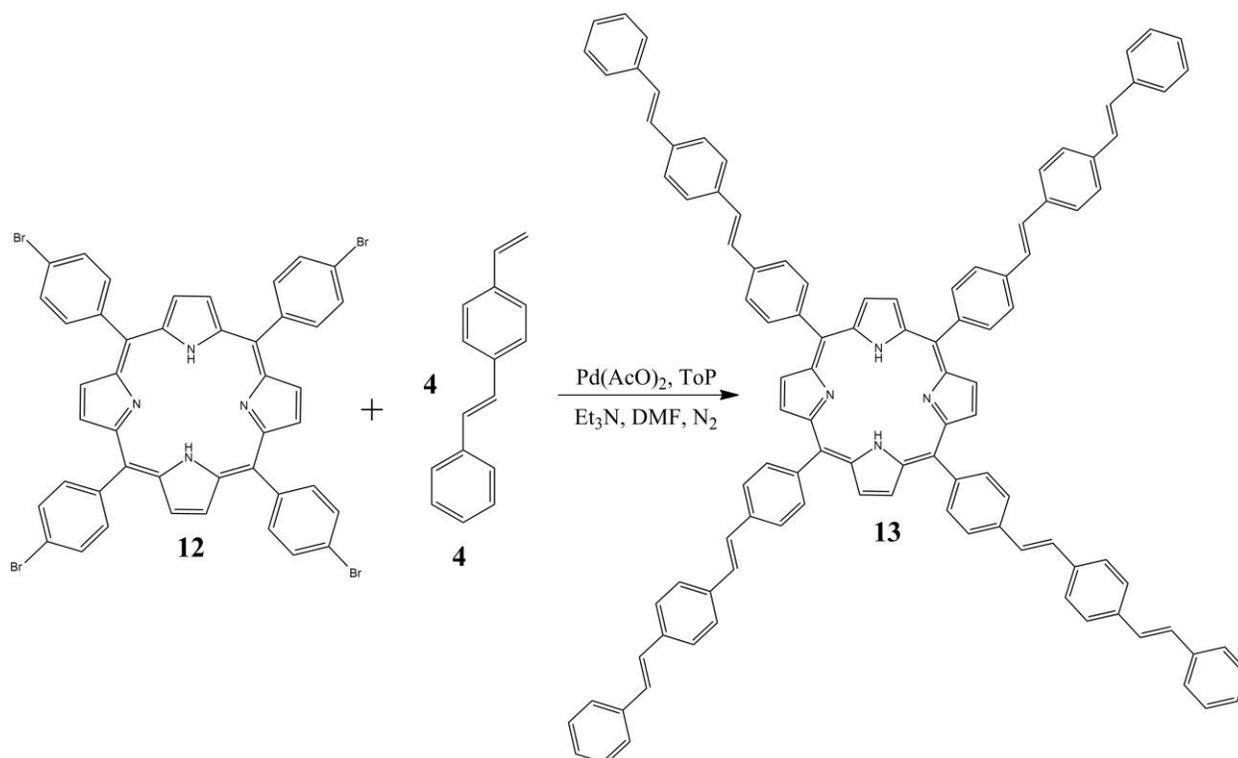
Esquema 8. Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis((*E,E*)-3,5-diestirilfenil)-21H,23H-porfirina

14.

Rendimiento: 4.82% (52.3 mg, 0.036 mmol). Sólido Morado, **P.F.:** 402°C. **UV-Vis, (CHCl₃), λ (nm):** 264, 427, 474, 578, 674, 763. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3309, 3022, 2918, 1790, 1704, 1583, 1477, 1422, 1235, 1154, 1071, 955, 799, 745, 690, 533, 491. **RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ_H (ppm):** -2.62 (s, 2H, NH), 7.26 (t, 8H, Ar, *J*= 7.4 Hz), 7.35 (t, 16H, Ar, *J*= 7.6 Hz), 7.38 (s, 8H, CH=CH), 7.42 (d, 8H, CH=CH, *J*= 16.4 Hz), 7.56 (d, 16H, Ar, *J*= 7.4 Hz), 8.07 (s, 4H, Ar), 8.33 (d, 8H, Ar, *J*=1.3 Hz), 9.02 (s, 8H, β-Py). **RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ_C (ppm):** 124.3 (Ar), 126.6 (Ar), 127.8 (Ar), 128.3 (-CH=), 128.74 (Ar), 130.1 (=CH-), 132.0 (Ar, β-Py), 136.1 (Ar), 137.2 (Py_{ipso}), 142.9 (C_{ipso}), 146.1 (Ar). **ESI MS (m/z):** 1432.5 (M+1). **AE:** Calculado para C₁₀₈H₇₈N₄: C, 90.60%; H, 5.49%; N, 3.91%. Encontrado: C, 90.65%; H, 5.25%; N, 3.12%.

2.3. Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis(4-((*E*)-4-((*E*)-estiril)estiril)fenil)-21H,23H-porfirina (13)

En un matraz se disolvieron 0.2003 g (0.22 mmol) del compuesto **12**, 0.8843 g (2.9 mmol) de tri(*o*-toluil)fosfina (ToP), 0.1910 g (0.93 mmol) del compuesto **4**, 0.0150 g (0.067 mmol) de Pd(AcO)₂ en 20 mL de DMF. Posteriormente se agregaron 5 mL de trietilamina. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 130°C durante 2.5 días. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactivos se paró la reacción. La mezcla de reacción fue filtrada y el filtrado fue evaporado a presión reducida hasta sequedad. El sólido obtenido fue purificado en columna cromatográfica (Sílice gel 70-230) usando como eluyente una mezcla hexano-diclorometano (40;60). Obteniéndose un sólido color morado (0.1653 g, 0.11 mmol) con un rendimiento del 53.7%. (Esquema 9).

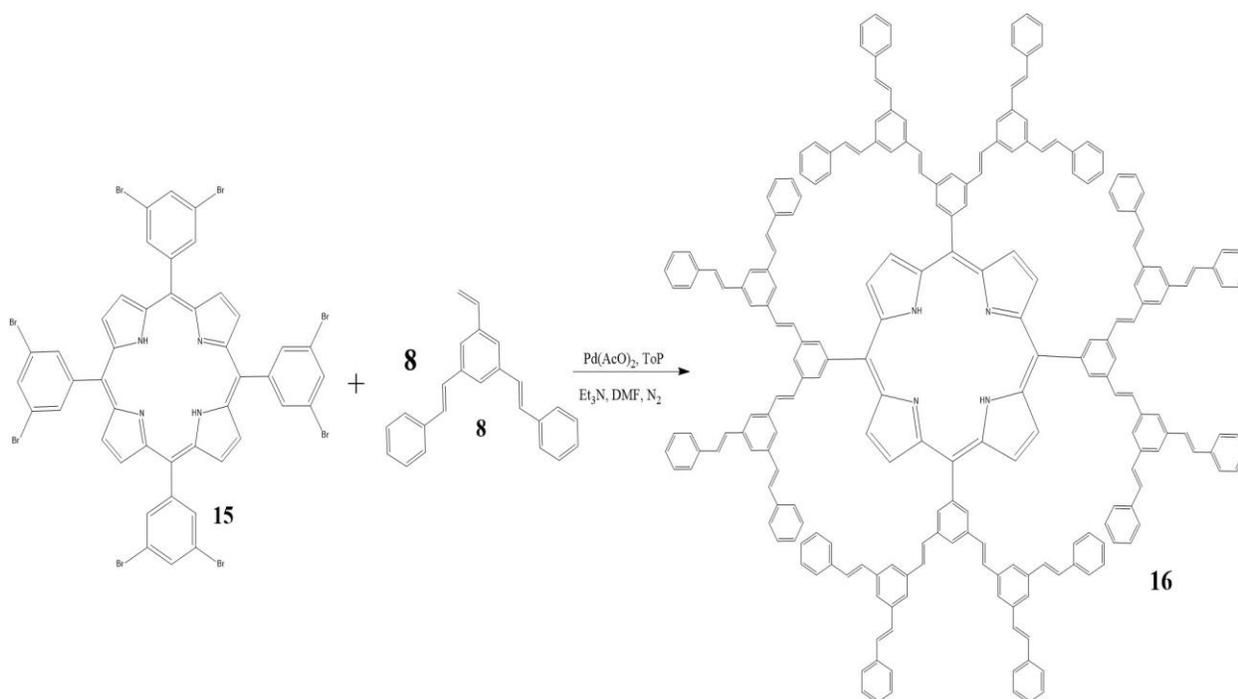


Esquema 9. Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis(4-((*E*)-4-((*E*)-estiril)estiril)fenil)-21H,23H-porfirina **13**.

Rendimiento: 53.7% (0.1653 g, 0.11 mmol). Sólido Morado, **P.F.** > 450°C. **UV-Vis**, (CHCl₃), λ (nm): 244, 361, 430, 517, 556, 593, 649. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3426, 3378, 3307, 3021, 2920, 2850, 1727, 1671, 1593, 1508, 1445, 1370, 1293, 1177, 1042, 796, 748, 688, 543. **RMN ¹H (700 MHz, CDCl₃), δ_H (ppm):** -2.71 (s, 2H, NH), 7.19 (d, 8H, CH=CH, $J=17.5$ Hz), 7.16 (d, 8H, CH=CH, $J=18.2$ Hz), 7.28 (t, 4H, Ar, $J=7.0$ Hz), 7.39 (t, 8H, Ar, $J=7.0$ Hz), 7.44 (d, 8H, Ar, $J=8.4$ Hz), 7.56 (d, 8H, Ar, $J=7.0$ Hz), 7.59 (d, 8H, Ar, $J=7.0$ Hz), 7.66 (d, 8H, Ar, $J=7.7$ Hz), 7.91 (d, 8H, Ar, $J=6.3$ Hz), 8.92 (s, 8H, β -Py). **RMN ¹³C (175 MHz, CDCl₃) δ_C (ppm):** 124.9 (Ar), 126.6 (Ar), 127.1 (Ar), 127.7 (Ar), 128.3 (-CH=), 128.7 (Py_{ipso}), 130.1 (=CH-), 135.1 (β -Py), 136.7 (Ar_{ipso}), 136.7 (Ar_{ipso}), 136.8 (Ar_{ipso}), 137.3 (Ar_{ipso}). **ESI MS (m/z):** 1432.5 (M+1). **AE:** Calculado para C₁₀₈H₇₈N₄: C, 90.60%; H, 5.49%; N, 3.91%.

2.4. Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis (3,5-bis[(*E*)-3,5-di-((*E*)-estiril)estiril]fenil)-21H,23H-porfirina (**16**)

En un matraz se disolvieron 0.0904 g (0.072 mmol) del compuesto **15**, 0.1643 g (0.54 mmol) de tri(*o*-toluil)fosfina (ToP), 0.1874 g (0.61 mmol) del compuesto **8**, 0.036 g (0.161 mmol) de Pd(AcO)₂ en 25 mL de DMF. Posteriormente se agregaron 7 mL de trietilamina. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 130°C durante 2.5 días. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactivos se paró la reacción. La mezcla de reacción fue filtrada y el filtrado fue evaporado a presión reducida hasta sequedad. El sólido obtenido fue purificado en columna cromatográfica (Sílice gel 70-230) usando como eluyente una mezcla hexano-diclorometano (30;70). Obteniéndose un sólido color morado 0.0583 g (0.019 mmol) con un rendimiento del 26.18%. (Esquema 10).



Esquema 10. Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis (3,5-bis[(*E*)-3,5-di-((*E*)-estiril)estiril]fenil)-21H,23H-porfirina **16**.

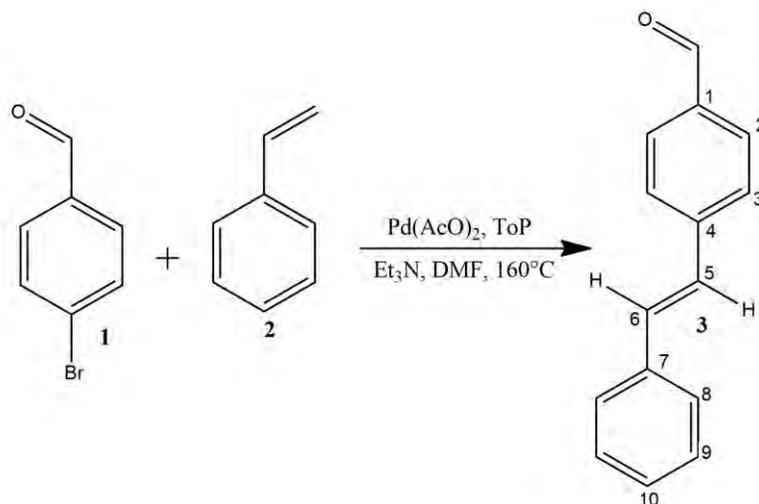
Rendimiento: 26.18% 0.0583 g (0.019 mmol). Sólido Morado, **P.F.** > 450°C. **UV-Vis**, (CHCl_3), λ (nm): 314, 426, 549. **IR (KBr, cm^{-1}):** 3023, 2920, 2851, 1733, 1586, 1452, 1375, 1206, 1070, 999, 955, 882, 825, 793, 746, 688, 531, 489. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ_{H} (ppm):** 7.09 (s, 32H, CH=CH), 7.115 (m, 16H, Ar), 7.35 (d, 32H, Ar, $J=7.5$ Hz), 7.45 (s, 24H, Ar), 7.53 (d, 32H, Ar, $J=7.8$ Hz), 7.93 (s, 4H, Ar), 8.14 (s, 8H, Ar), 9.07 (s, 8H, β -Py). **RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ_{C} (ppm):** 124.9 (Ar), 126.6 (Ar), 127.1 (Ar), 127.7 (Ar), 128.3 (-CH=), 128.7 (Py_{ipso}), 130.1 (=CH-), 135.1 (β -Py), 136.7 (Ar_{ipso}), 136.7 (Ar_{ipso}), 136.8 (Ar_{ipso}), 137.3 (Ar_{ipso}). **ESI MS (m/z):** 3066.4 (M+1). **AE:** Calculado para $\text{C}_{236}\text{H}_{174}\text{N}_4$: C, 92.45%; H, 5.72%; N, 1.83%.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1. Síntesis de Dendrones

1.1. Síntesis de (*E*)-4-estirilbenzaldehído **3** (Reacción tipo Heck).

El *p*-bromobenzaldehído, estireno, acetato de paladio y tri(*o*-toluilo)fosfina se disolvieron en dimetilformamida y trietilamina. Obteniéndose el compuesto **3** (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis del (*E*)-4-estirilbenzaldehído **3**.

El compuesto **3** fue inicialmente caracterizado por RMN de ¹H (Figura 1) en donde se puede observar: dos dobletes, pertenecientes a un sistema AB, a δ_H 7.13 y 7.25 correspondiente a los protones 5 y 6 del doble enlace CH=CH con constantes de acoplamiento $J= 16.4$ Hz, la constante de acoplamiento indica que se obtuvo el isómero *trans*. De igual manera se observa un triple de triples a δ_H 7.31 asignado al protón 10 en la posición *para* del anillo aromático con constantes de acoplamiento $J= 7.2$ Hz, $J= 1.2$ Hz, se observa un triplete a δ_H 7.37 correspondiente a los protones 9 del anillo aromático en la posición *meta* con una constante de acoplamiento $J= 7.6$ Hz, se observa un doblete a δ_H 7.54 correspondientes a los protones 8, un doblete a δ_H 7.64 correspondientes a los protones 3, un doblete a δ_H 7.86 correspondientes a los protones 2 de los anillos aromáticos con constantes de acoplamiento $J= 7.6$ Hz, $J= 8.4$ Hz y $J= 8.4$ Hz respectivamente y finalmente a δ_H 9.99 se observa un singulete asignado al protón del aldehído HC=O.

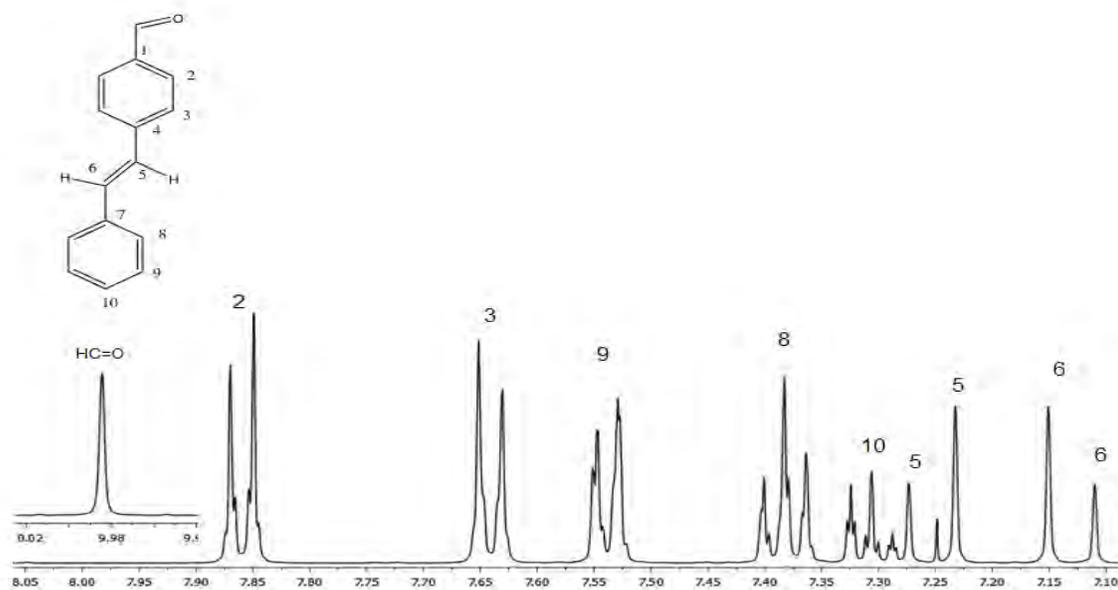
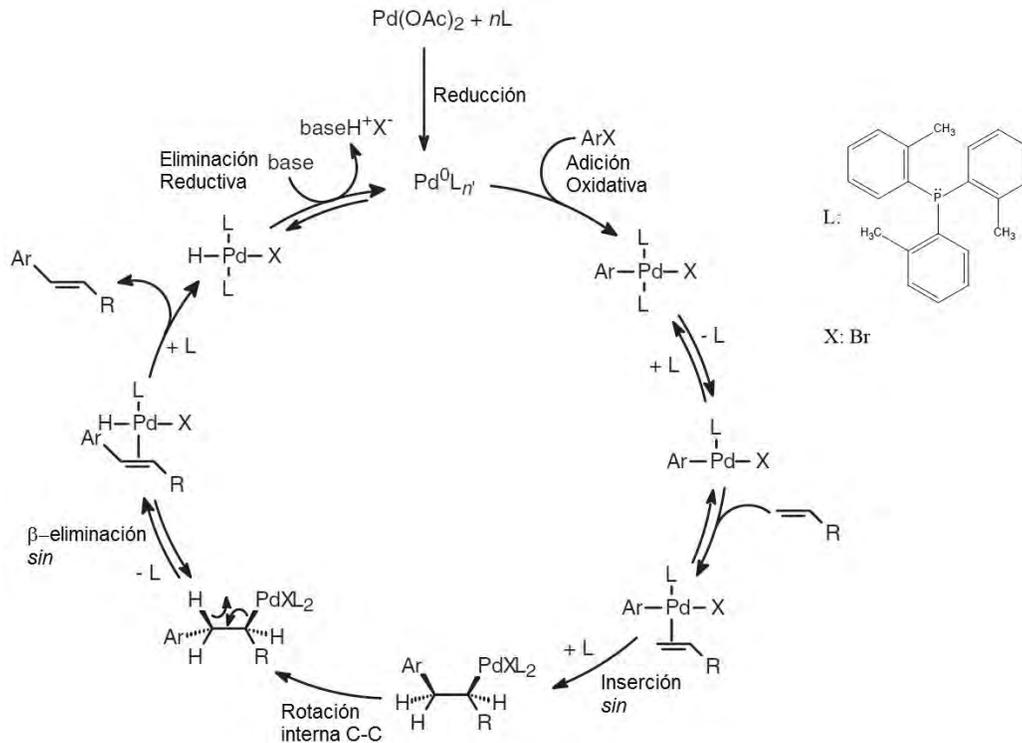


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 3.

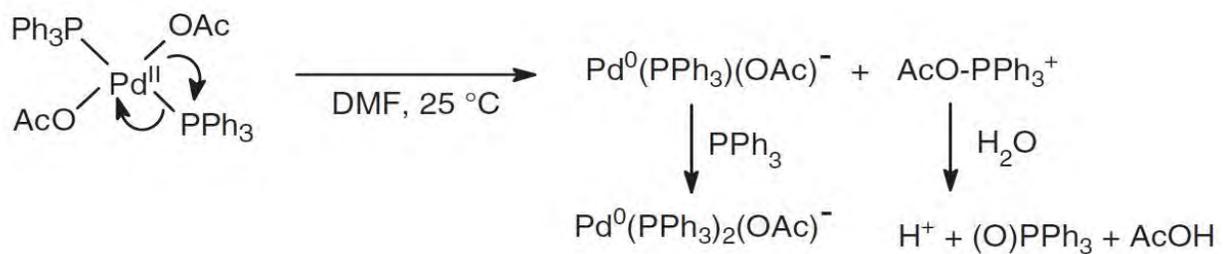
1.1.1. Mecanismo de la reacción tipo Heck

La obtención del (*E*)-4-estirilbenzaldehído sigue el mecanismo de reacción propio de un acoplamiento cruzado tipo Heck catalizado por acetato de paladio usando una monofosfina como formador y estabilizador de la especie activa de Pd(0). En dicho ciclo catalítico los pasos importantes son: adición oxidativa del halogenuro de arilo al paladio, coordinación del alqueno con el paladio, formación del enlace C-Pd por medio de una inserción *sin* (la inserción *sin* es debida al gran ángulo de cono de la fosfina usada), la rotación del enlace C-C para posteriormente permitir la β -eliminación que formará el doble enlace en posición *trans*, la eliminación reductiva que forma la especie de Pd(0) para entrar a otro ciclo. (Esquema 2)³⁶.



Esquema 2. Ciclo catalítico de la reacción de Heck usando $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ y una monofosfina.

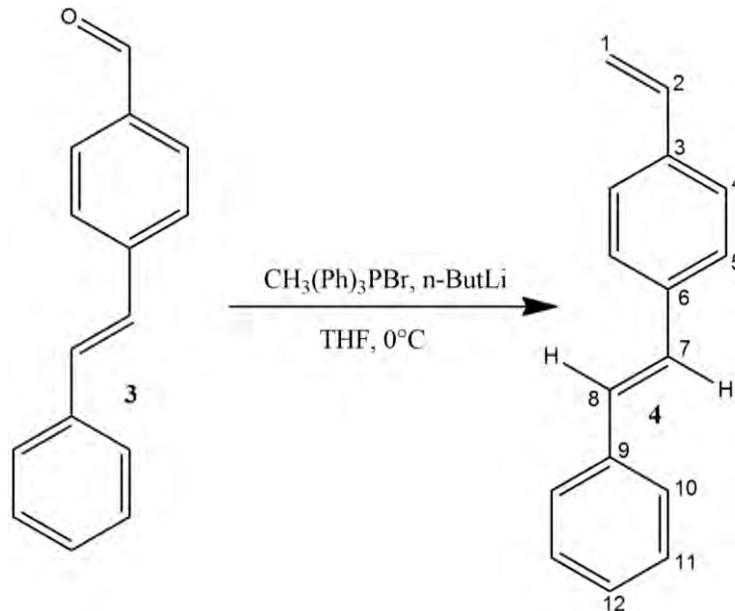
La formación del complejo de Pd(0) que entra al ciclo catalítico es formado por una eliminación reductiva intramolecular del $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ por medio de la oxidación de la fosfina (Esquema 2.1)³⁶.



Esquema 2.1. Reducción del Pd a través de una fosfina.

1.2. Síntesis de (*E*)-1-vinil-4-estirilbenceno 4 (Reacción tipo Wittig)

El 4-estirilbenzaldehído, bromuro de metiltrifenilfosfonio y *n*-butillitio fueron disueltos en 65 ml de THF. Obteniéndose el compuesto 4 (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis del (*E*)-1-estiril-4-vinilbenceno 4.

El compuesto 4 fue caracterizado por RMN de ^{13}C (Figura 2) en donde se puede observar: una señal a δ_{C} 113.8 correspondiente al carbono 1 del CH_2 del alqueno terminal, una señal a δ_{C} 126.6 correspondiente a los carbonos 11 en posición *orto*, una señal a δ_{C} 126.7 correspondiente a los carbonos 4 en posición *orto*, una señal a δ_{C} 126.8 correspondiente a los carbonos 5 en posición *meta*, una señal a δ_{C} 127.7 correspondiente al carbono 12 en posición *para*, dos señales a δ_{C} 128.4 y 128.7 correspondientes a los carbonos 8 y 7 del alqueno, una señal a δ_{C} 128.8 correspondiente a los carbonos 10 en posición *meta*, una señal a δ_{C} 136.6 correspondiente al carbono 2 del CH del alqueno terminal, una señal a δ_{C} 137.0 correspondiente al carbono 6 cuaternario, una señal a δ_{C} 137.1 correspondiente al carbono 3 cuaternario y una señal a δ_{C} 137.5 correspondiente al carbono 9 cuaternario.

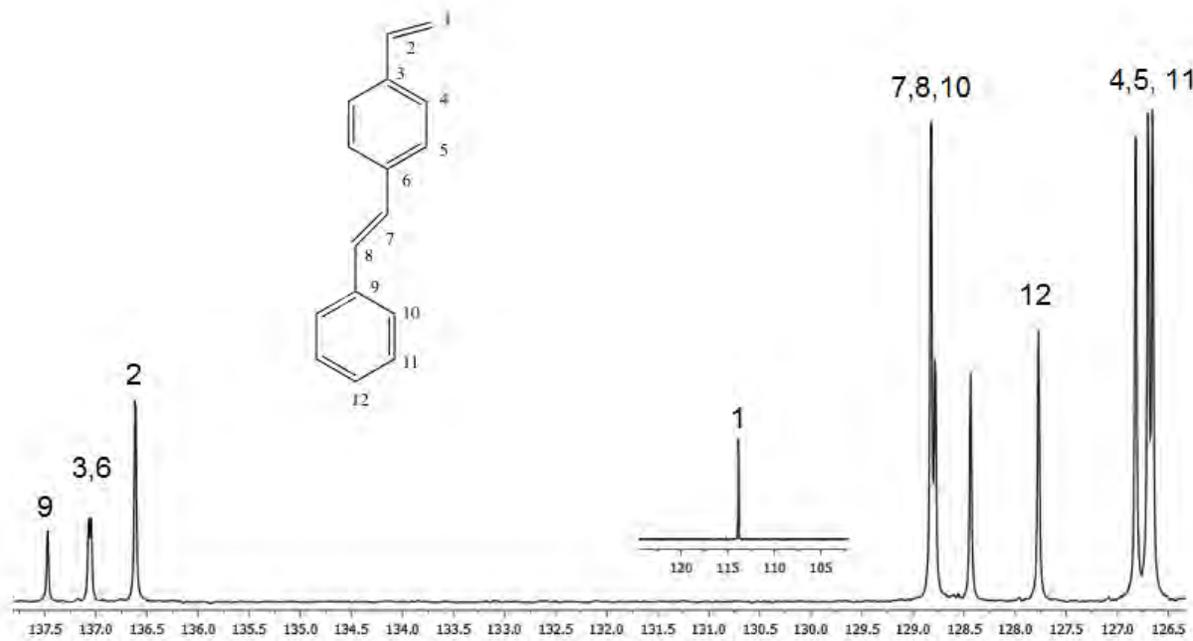


Figura 2. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 4.

1.2.1. Mecanismo de reacción tipo Wittig

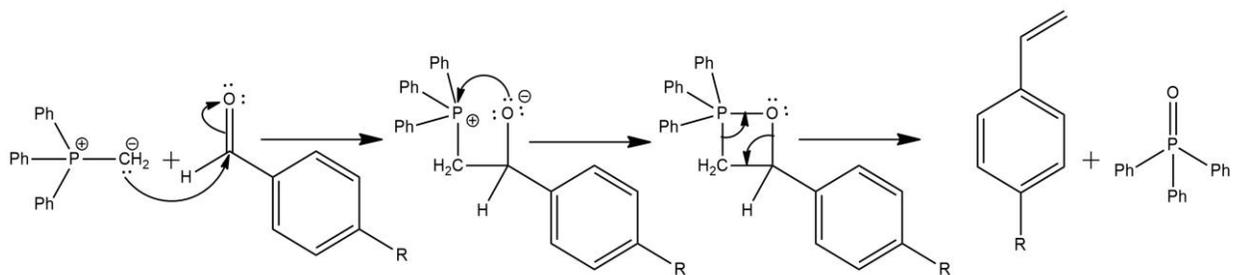
La reacción hecha para la obtención del (*E*)-1-vinil-4-estirilbenceno sigue el mecanismo de la formación de alquenos de Wittig. Este mecanismo es el propuesto por Betaine³⁷. El mecanismo se divide en 2 partes: la formación del iluro y la formación del alqueno.

La formación del iluro es obtenido por la reacción de la sal de fosonio y *n*-butillitio. El *n*-butillitio abstrae un protón del metilo de la sal de fosonio, con esto se libera butano y se forma un carbanión iluro el cual, por resonancia, forma el ileno correspondiente. También como producto se forma el LiBr. El LiBr tanto como el butano son los productos que dirigen la reacción. (Esquema 4)



Esquema 4. Formación del iluro.

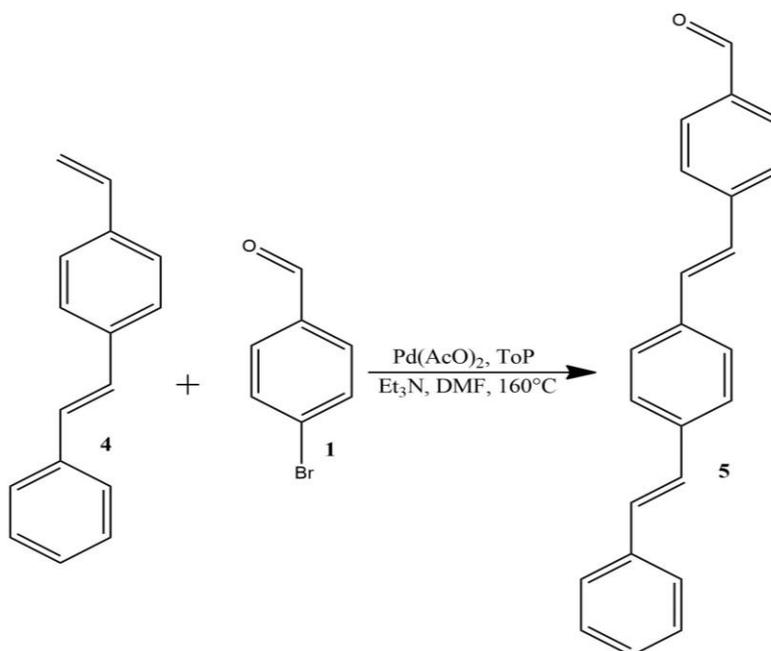
La formación del alqueno se da a través de la formación del intermediario cuadrado oxafosfetano (Esquema 5). La regioselectividad de la reacción de Wittig está dada por la estabilidad que tenga el iluro. Esta estabilidad la confiere el grupo unido al carbono- α (carbono unido a fósforo). Si el C_{α} tiene unido un grupo alquilo, el iluro es inestable y altamente reactivo por lo que se obtiene el producto cinético que es el isómero *cis* o *Z*. Si tiene unido un grupo arilo o alquenilo, el iluro será semi estable y se obtendrá la mezcla de los isómeros. Si tiene unido un GEA, entonces se tendrá un iluro altamente estable por lo que se obtendrá el producto termodinámico que es el isómero *trans* o *E*.



Esquema 5. Formación del alqueno.

1.3. Síntesis de 4-((*E*)-4-((*E*)-estiril)estiril)benzaldehído **5** (Reacción tipo Heck).

El (*E*)-1-estiril-4-vinilbenceno, 4-bromobenzaldehído, acetato de paladio y tri(*o*-toluil)fosfina, se disolvieron en dimetilformamida y trietilamina. Obteniéndose el compuesto **5** (Esquema 6).



Esquema 6. Síntesis del 4-((*E*)-4-((*E*)-estiril)estiril)benzaldehído **5**.

El compuesto **5** fue caracterizado por espectroscopía de Infrarrojo (Figura 3), donde se puede observar: a 3297 cm⁻¹ se observa la banda correspondiente a la vibración de los alquenos. A 3052, 3022 y 2919 cm⁻¹ se observan las bandas correspondientes a la vibración de los anillos aromáticos. A 2850 y 2727 cm⁻¹ se observan las bandas correspondientes a la resonancia de Fermi que son inequívocas para la presencia de aldehído. A 1697 cm⁻¹ se observa la banda de vibración del carbonilo y a 966 cm⁻¹ se observa la banda que indica la presencia de alqueno en posición *trans*.

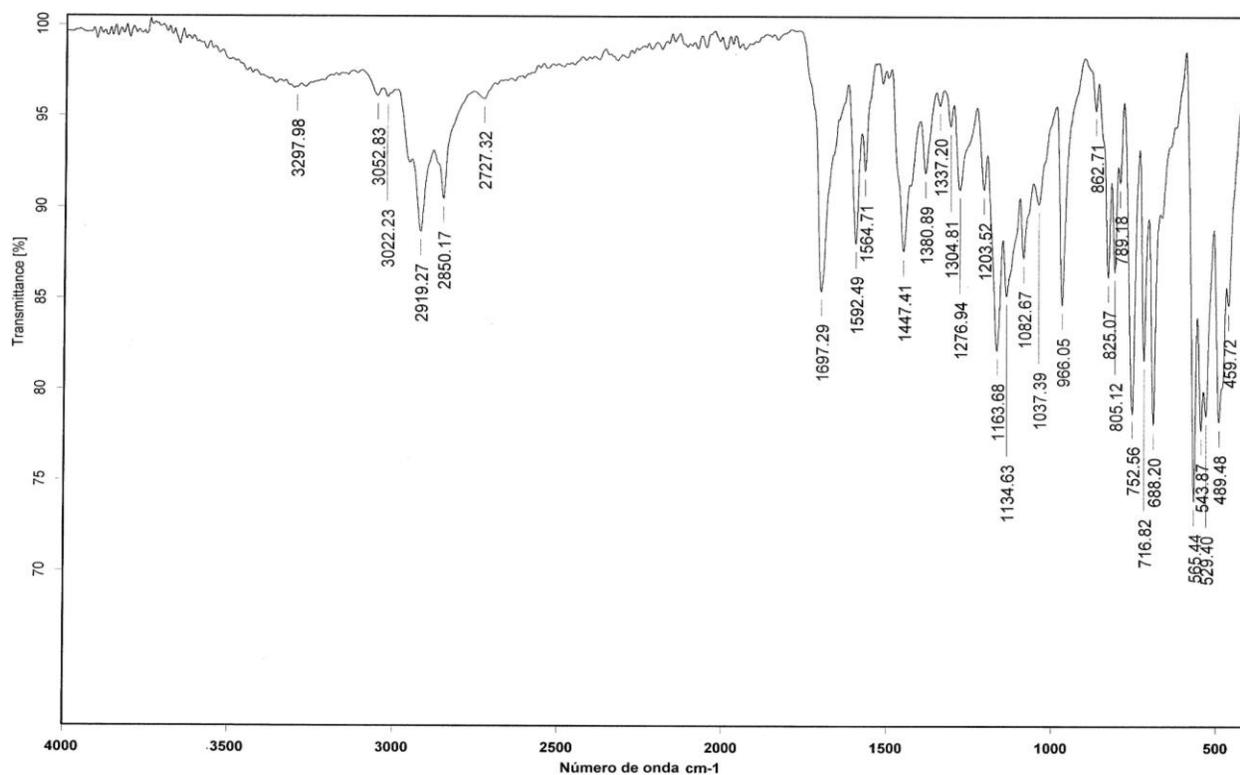


Figura 3. Espectro de IR del compuesto **5**.

Con base en los resultados obtenidos de RMN de ^1H y de IR, en donde se observan dos dobletes del sistema AB para los compuestos **3** y **5** con constantes de acoplamiento $J = 16.4$ Hz y en infrarrojo, una banda a 966 cm^{-1} , para éstos compuestos, se puede concluir que la síntesis es estereoselectiva ya que se obtienen únicamente los isómeros *trans* y *trans-trans* (Figura 4).

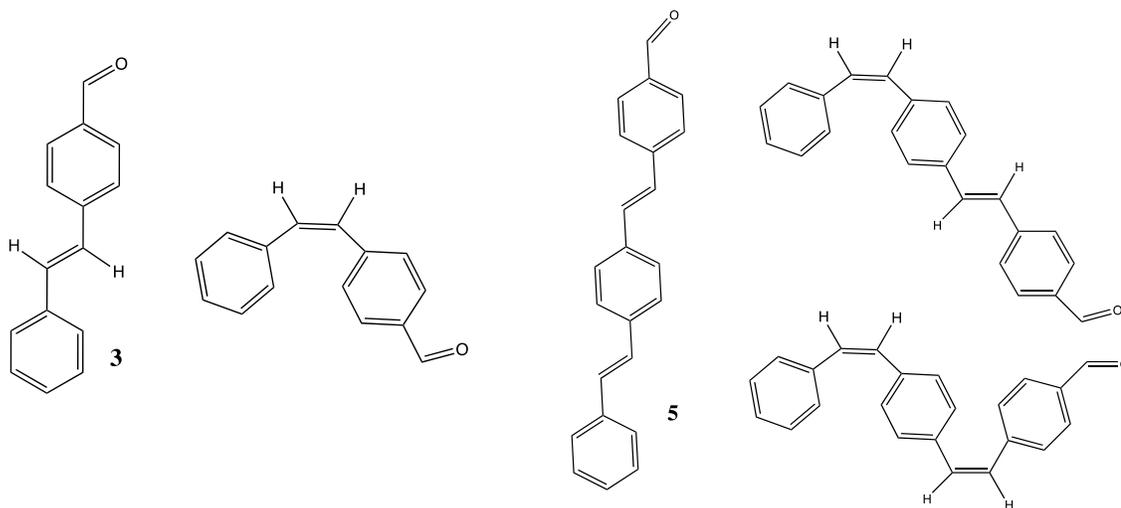
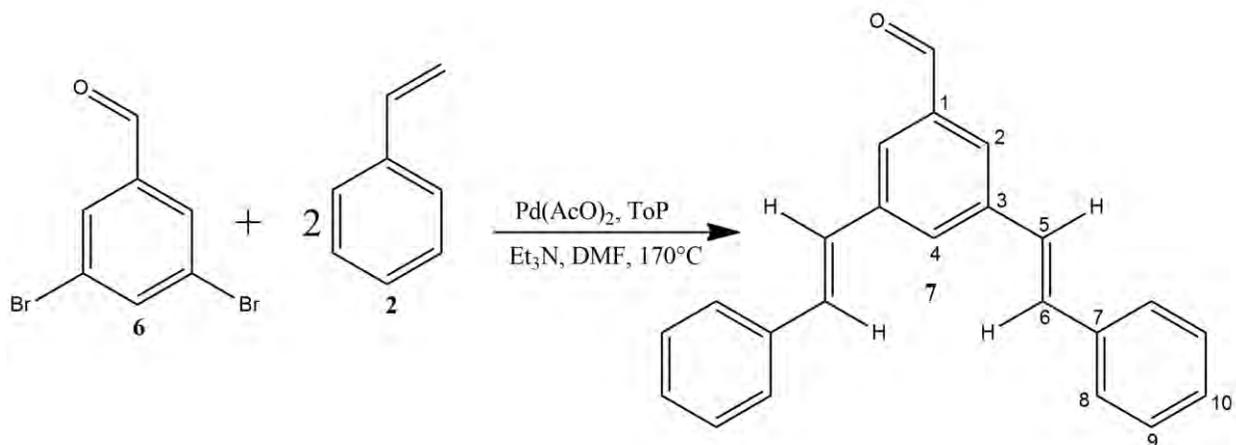


Figura 4. Posibles isómeros de los compuestos **3** y **5**.

1.4. Síntesis de 3,5-di((*E*)-estiril)benzaldehído 7 (Reacción tipo Heck)

El 3,5-dibromobenzaldehído, estireno, acetato de paladio y tri(*o*-toluilo)fosfina, se disolvieron en dimetilformamida y trietilamina. Obteniéndose el compuesto 7 (Esquema 7).



Esquema 7. Síntesis del 3,5-di((*E*)-estiril)benzaldehído 7.

El compuesto 7 fue caracterizado por RMN de ¹³C (Figura 5) donde se puede observar: una señal a δ_c 126.2 correspondiente a los carbonos 2 en posición *orto*, una señal a δ_c 126.7 correspondiente a los carbonos 8 en posición *orto*, una señal a δ_c 126.9 correspondiente a los carbonos 6 de los alquenos en posición *trans*, una señal a δ_c 128.2 correspondiente a los carbonos 10 en posición *para*, una señal a δ_c 128.8 correspondiente a los carbonos 9 en posición *meta*, una señal a δ_c 130.2 correspondiente al carbono 4 en posición *para*, una señal a δ_c 130.6 correspondiente a los carbonos 5 del alqueno en *trans*, una señal a δ_c 136.6 correspondiente a los carbonos cuaternarios 7, una señal a δ_c 137.1 correspondiente al carbono cuaternario 1 que soporta al aldehído, una señal a δ_c 138.6 correspondiente a los carbonos cuaternarios 3 en posición *meta* y una señal a δ_c 192.2 correspondiente al carbono del carbonilo del aldehído.

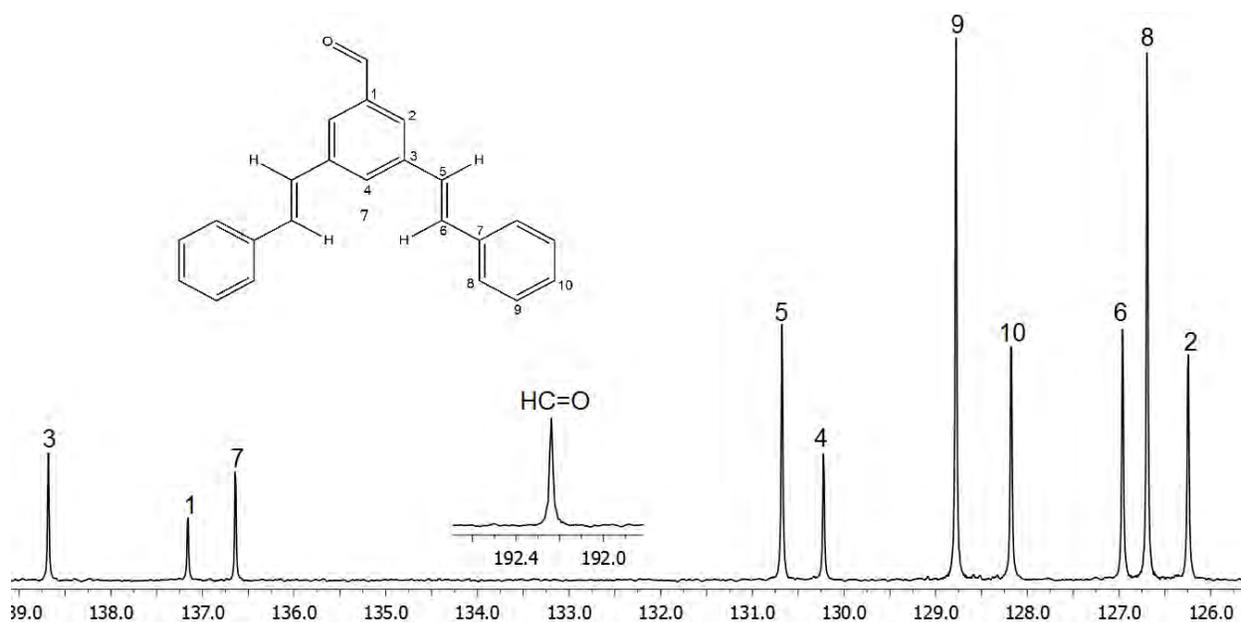
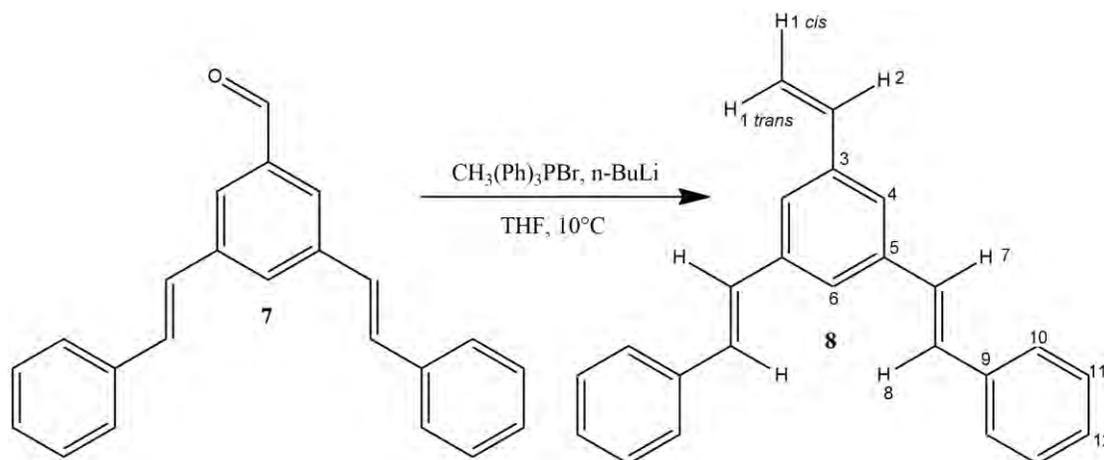


Figura 5. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 7.

1.5. Síntesis de 1,3-((*E*)-diestiril)-5-vinilbenceno 8 (Reacción de Wittig)

El 3,5-di((*E*)-estiril)benzaldehído, bromuro de metiltrifenilfosfonio y *n*-butillitio fueron disueltos en 65 ml de THF. Obteniéndose el compuesto 8 (Esquema 8).



Esquema 8. Síntesis de 1,3-((*E*)-diestiril)-5-vinilbenceno 8.

El compuesto **8** fue caracterizado por RMN de ^1H (Figura 6) en donde se puede observar: un doble de dobles a δ_{H} 5.31 correspondiente a los protones en posición 1 *cis* del CH_2 del alqueno terminal con constantes de acoplamiento de $J= 10.8$ y 0.8 Hz , un doble de dobles a δ_{H} 5.83 correspondiente al protón 1 en posición *trans* del CH_2 del alqueno terminal con constantes de acoplamiento de $J= 17.6$ y 0.8 Hz, un doble de dobles a δ_{H} 6.76 correspondiente al protón 2 del CH del alqueno terminal con constantes de acoplamiento de $J= 17.6$ y 10.9 Hz respectivamente, dos dobletes a δ_{H} 7.11 y 7.16 pertenecientes a un sistema AB y que corresponden a los protones 7 y 8 del doble enlace $\text{CH}=\text{CH}$ con constantes de acoplamiento $J= 16.4$ Hz para ambos dobletes; Esta constante indica que se obtuvo el isómero *trans*. Un triple de triples a δ_{H} 7.27 correspondiente a los protones 12 en posición *para* con constantes de acoplamiento de $J= 7.2$ y 1.6 Hz, un triplete a δ_{H} 7.26 correspondiente a los protones 11 en posición *meta* con una constante de acoplamiento $J= 7.6$ Hz, un doblete a δ_{H} 7.44 correspondiente a los protones 4 en posición *orto* con una constante de acoplamiento $J= 1.2$ Hz, , un doblete a δ_{H} 7.53 correspondiente a los protones 10 en la posición *orto* y un singulete a δ_{H} 7.54 correspondiente al protón 6 en posición *para*.

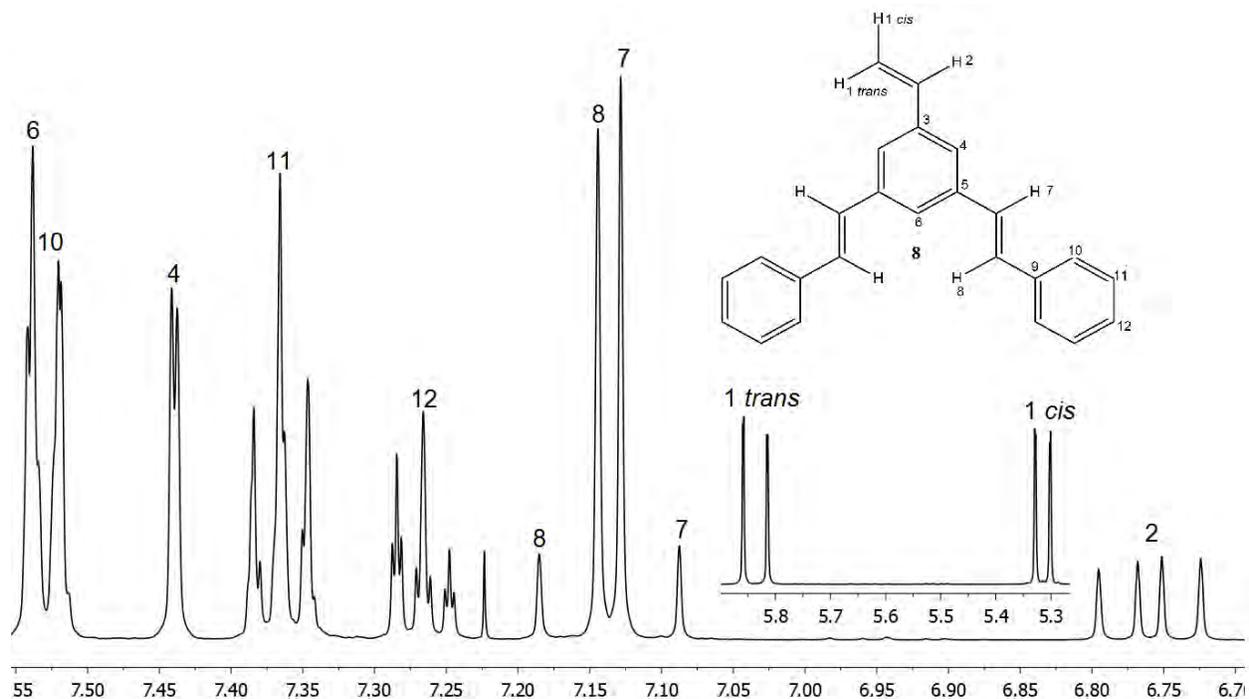
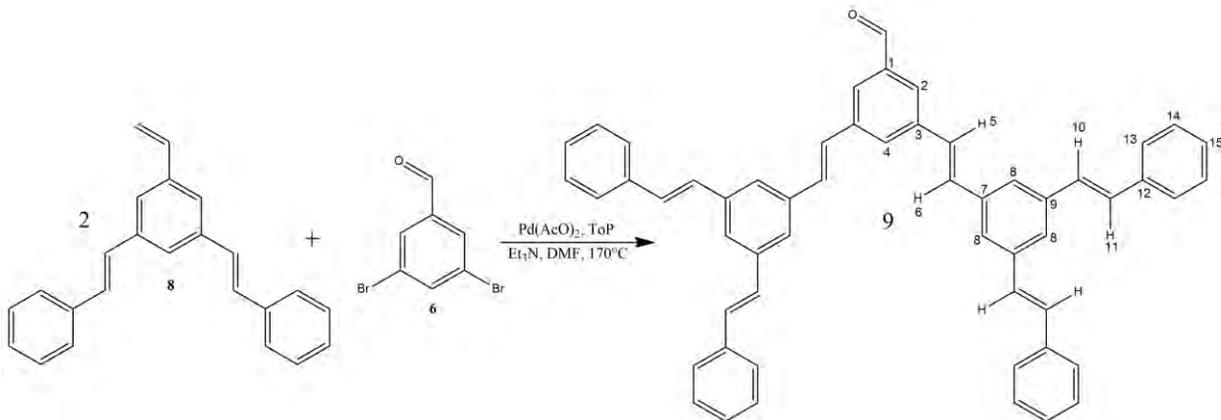


Figura 6. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **8**.

1.6. Síntesis de 3,5-bis[(*E*)-3,5-di-(*E*)-estiril]benzaldehído **9** (Reacción tipo Heck).

El 3,5-dibromobenzaldehído, 1,3-((*E*)-diestiril)-5-vinilbenceno, acetato de paladio y tri(*o*-toluil)fosfina, se disolvieron en dimetilformamida y trietilamina. Obteniéndose el compuesto **9** (Esquema 9).



Esquema 9. Síntesis de 3,5-bis[(*E*)-3,5-di-(*E*)-estiril]benzaldehído **9**.

El compuesto **9** fue caracterizado por RMN de ^1H (Figura 7). En donde se observa: dos dobletes a δ_{H} 6.97 y 7.04 pertenecientes al sistema AB y que corresponde a los protones 5, 6, 11 y 12 de los dobles enlaces CH=CH con constantes de acoplamiento $J = 16.2$ Hz; esta constante indica que se obtuvo el isómero *trans*, dos multipletes en la región de δ_{H} 7.09-7.19 y en la región de δ_{H} 7.23-7.30 correspondientes a los protones, 13, 14 y 15 de los anillos aromáticos terminales, un triplete a δ_{H} 7.56 correspondiente a los protones 8 de los anillos centrales con una constante de acoplamiento $J = 3.5$ Hz, un singulete a δ_{H} 7.69 correspondiente al protón 4 en posición *para*, un singulete a δ_{H} 7.91 correspondiente a los protones 2 en posición *orto* del anillo principal y un singulete a δ_{H} a 9.95 correspondiente al protón del aldehído.

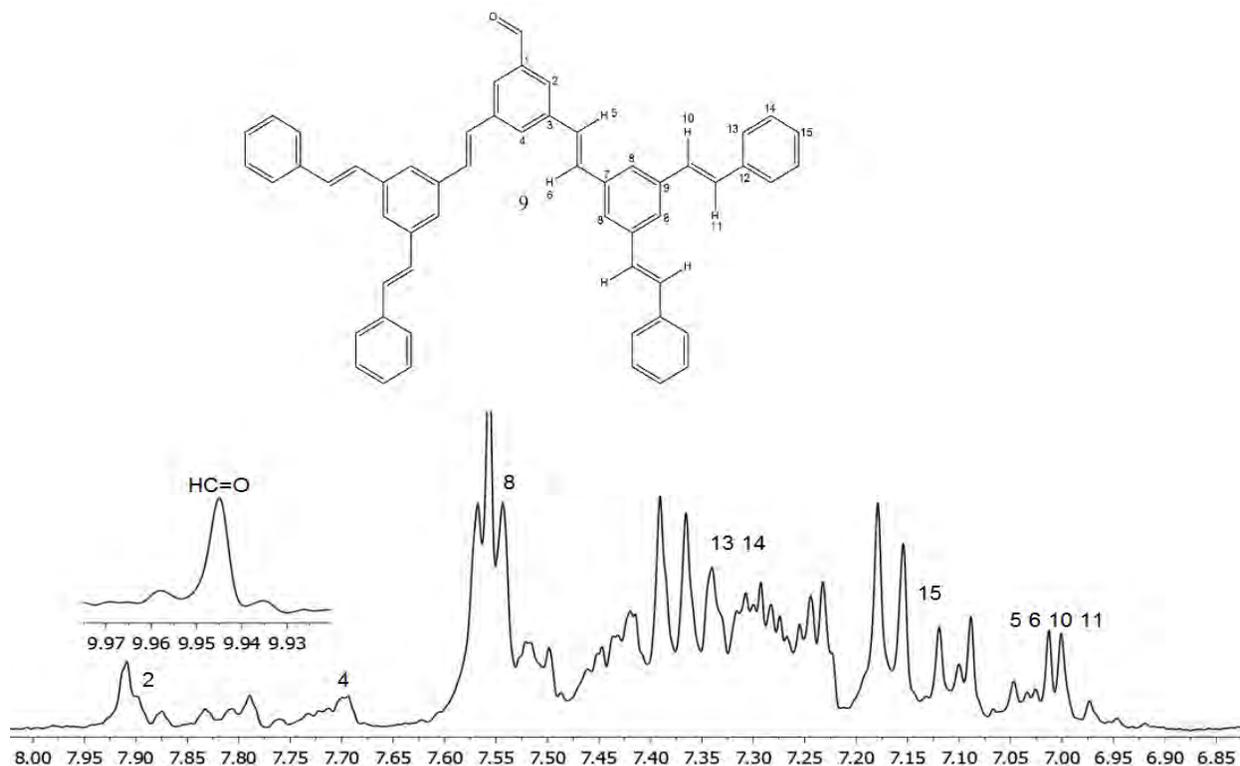


Figura 7. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **9**.

De igual manera el compuesto **9** fue caracterizado por espectroscopía de IR (Figura 8) donde se puede observar: a 3054, 3023 y 2920 cm^{-1} las bandas correspondientes a la vibración de los anillos aromáticos, a 2849 cm^{-1} , la banda correspondiente a la resonancias de Fermi que es específica para la presencia de aldehído, a 1696 cm^{-1} se observa la banda de vibración del carbonilo y a 956 cm^{-1} , la banda que indica la presencia de alqueno es posición *trans*.

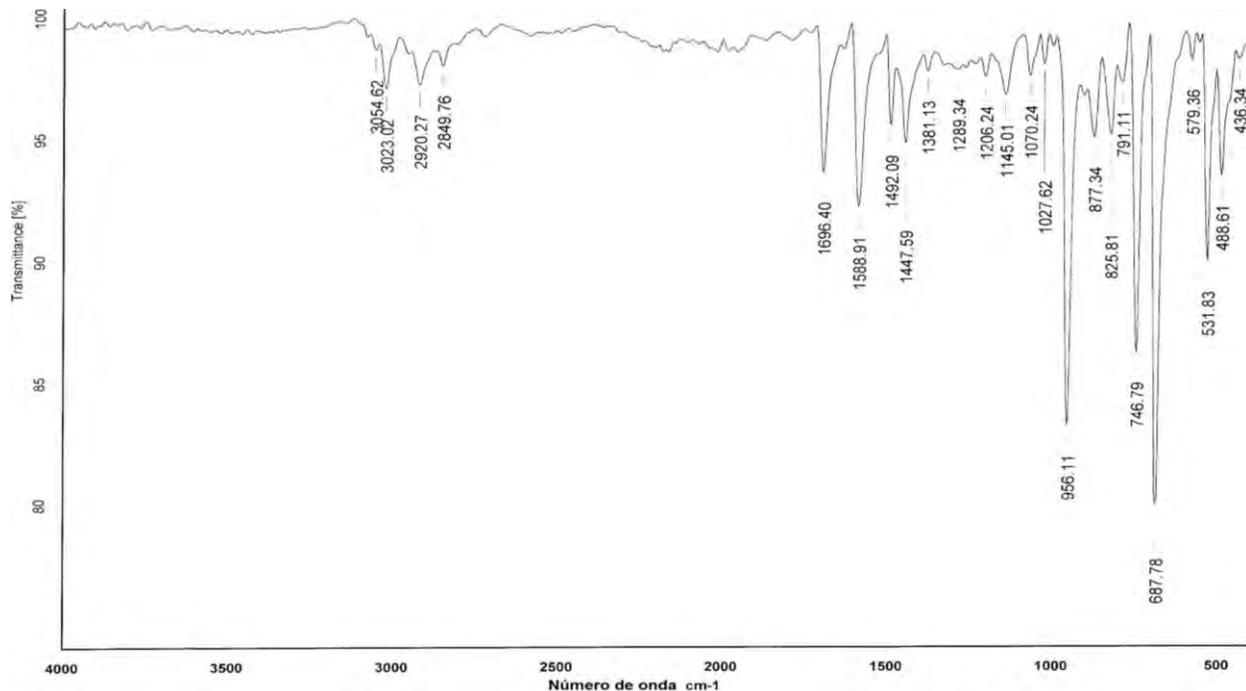


Figura 8. Espectro de IR del compuesto **9**.

Con base en los desplazamientos observados en los espectros de RMN de ^1H , en donde se observan únicamente los dobletes del sistema AB con constantes de acoplamiento de $J = 16.4$ Hz, se puede concluir que se obtiene sólo el isómero *trans, trans*, la obtención de otras conformaciones no se observaron, además de que son poco probables por el impedimento estérico y repulsiones tipo π - π de los dos grupos fenilos. Es decir la síntesis del compuesto **7** es una síntesis estereoselectiva y la conformación del isómero se conserva para los compuestos **8** y **9** (Figura 9).

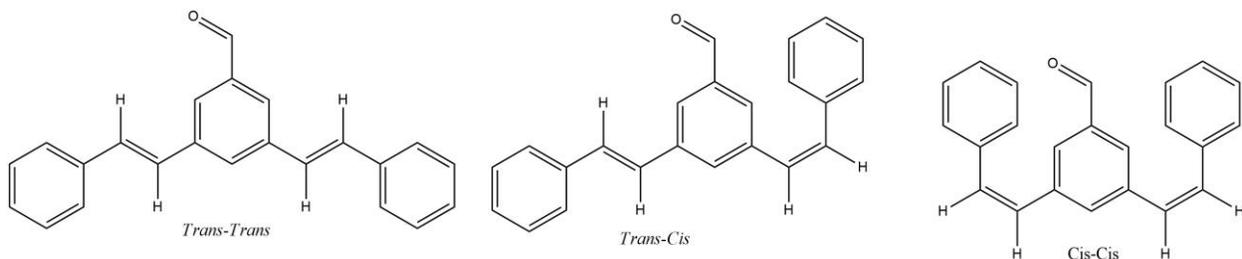


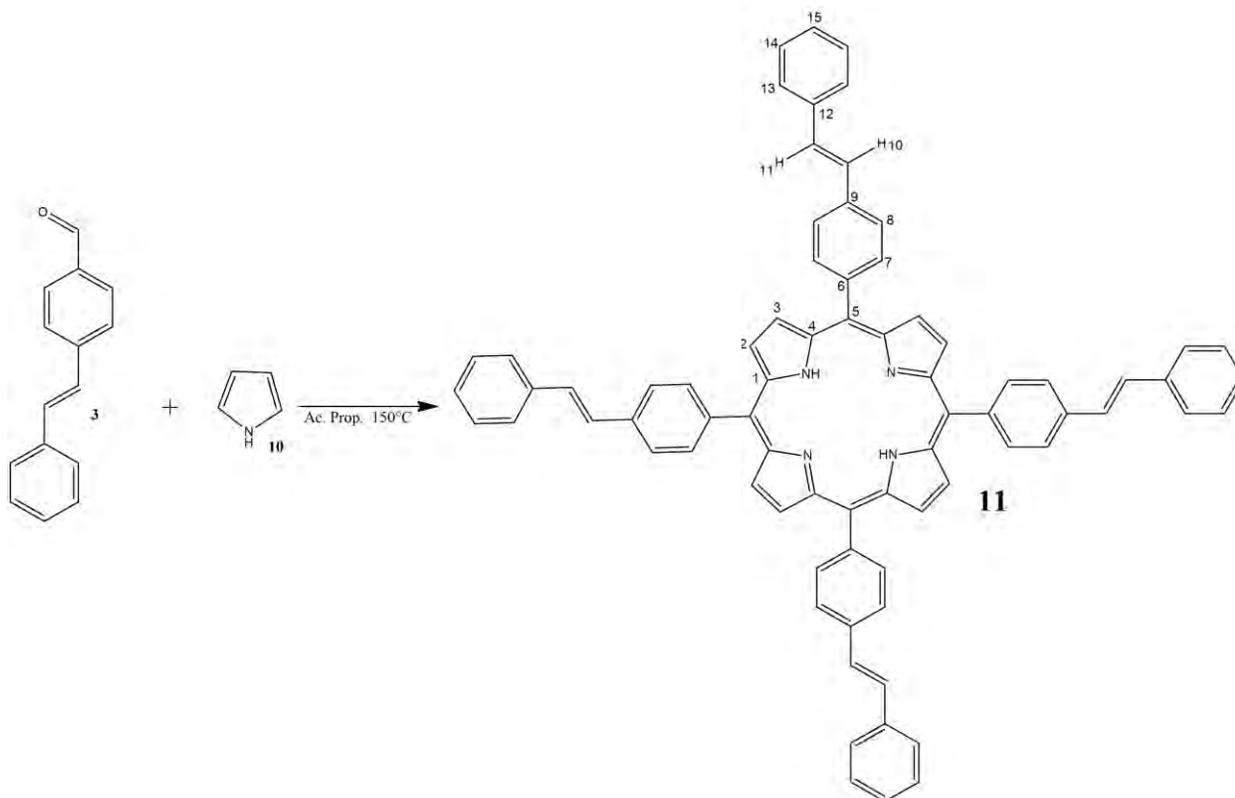
Figura 9. Posibles conformaciones del compuesto **8**.

2. Síntesis de las porfirinas dendriméricas

Una vez obtenidos y caracterizados los dendrones por todas las técnicas espectroscópicas se procedió a realizar la síntesis de las porfirinas

2.1. Síntesis de la 5,10,15,20-Tetrakis((*E*)-4-estirilfenil)-21H,23H-porfirina **11** (Reacción de Porfirina; Método de Adler).

El 4-(*E*)-estirilbenzaldehído y el pirrol se disolvieron en ácido propiónico. Obteniéndose el compuesto **11** (Esquema 10).



Esquema 10. Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis((*E*)-4-estirilfenil)-21H,23H-porfirina **11**.

El compuesto **11** fue caracterizado por RMN ^1H (Figura 10) en donde se puede observar: a δ_{H} -2.70 un singlete correspondiente a los protones internos 16 y 18 del anillo de la porfirina, a δ_{H} 7.36 un multiplete correspondiente a los protones 15 de los anillos

terminales, a δ_H 7.45, un singlete correspondiente a los protones 10 y 11 de los alquenos en posición *trans*, a δ_H 7.51 se observa un multiplete correspondiente a los protones 14 en posición *meta*, a δ_H 7.68 se observa un doblete con una constante de acoplamiento $J= 7.3$ Hz correspondiente a los protones 13 en posición *orto* de los anillos terminales, a δ_H 7.92 se observa un doblete con constante de acoplamiento $J= 8.1$ Hz correspondiente a los protones 8 en posición *meta* de los anillos unidos a la porfirina, a δ_H 8.23 se observa un doblete con constante de acoplamiento $J= 8.1$ Hz correspondiente a los protones 7 en posición *orto* de los anillos unidos a la porfirina y a δ_H 8.93 se observa un singlete correspondiente a los protones 2 y 3 de la porfirina en posición β .

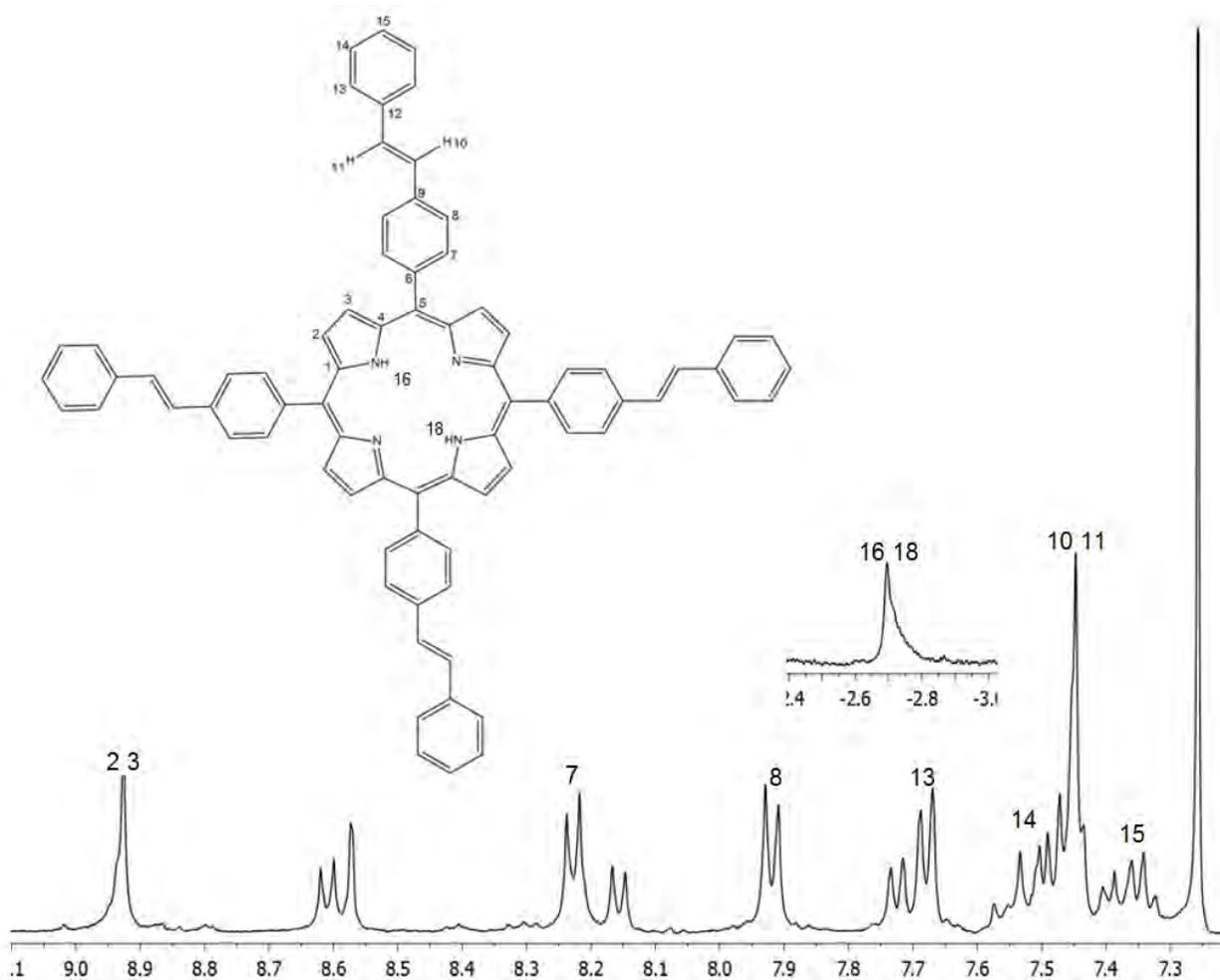


Figura 10. Espectro de RMN 1H del compuesto 11.

Posteriormente la formación del compuesto **11** se confirmó por espectrometría de masas mediante la técnica de Electro Spray, ESI (Figura 11), en donde se puede observar el pico a 1023.5 m/z , correspondiente al ion molecular ($M+1$) del compuesto **11**.

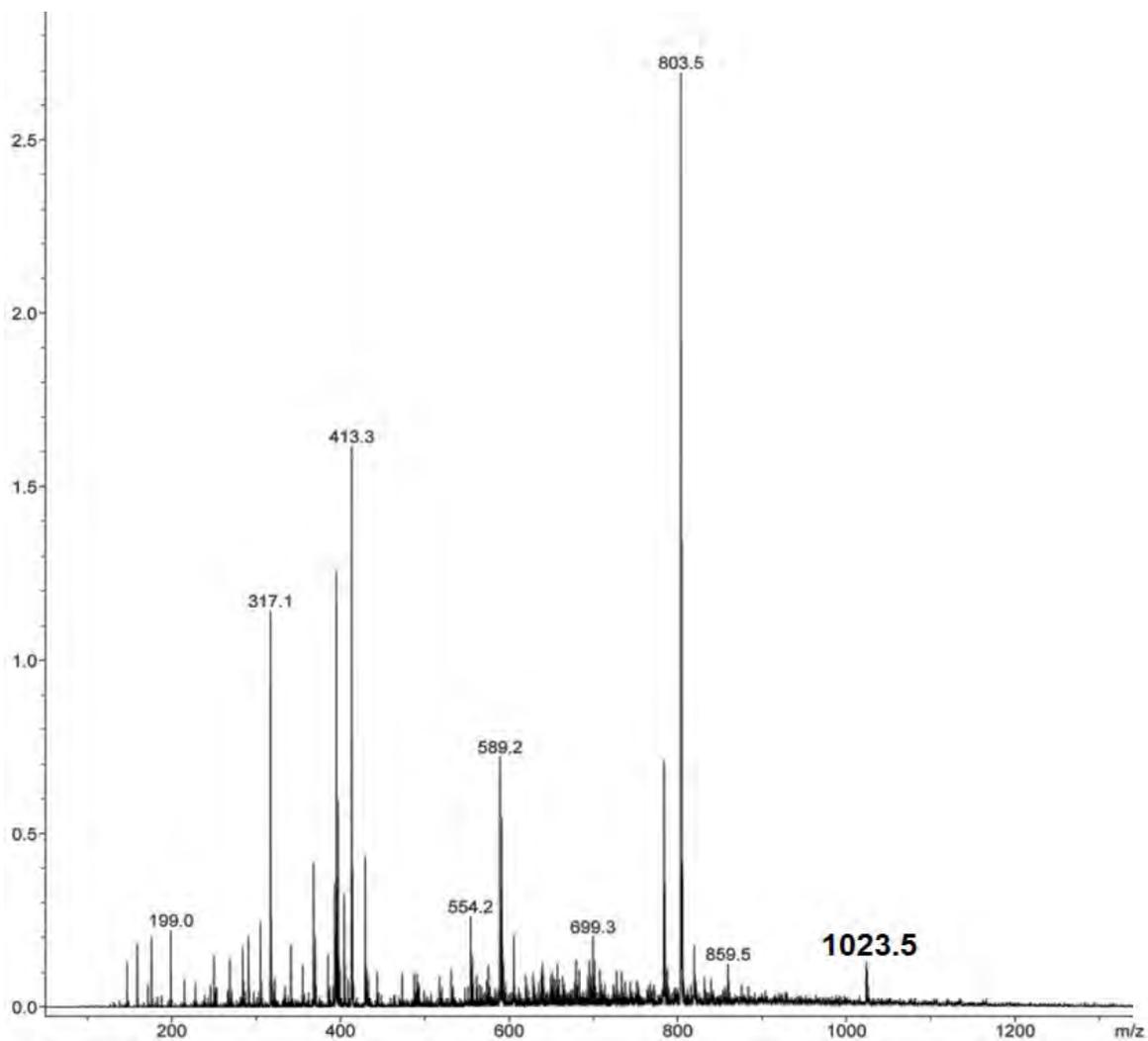
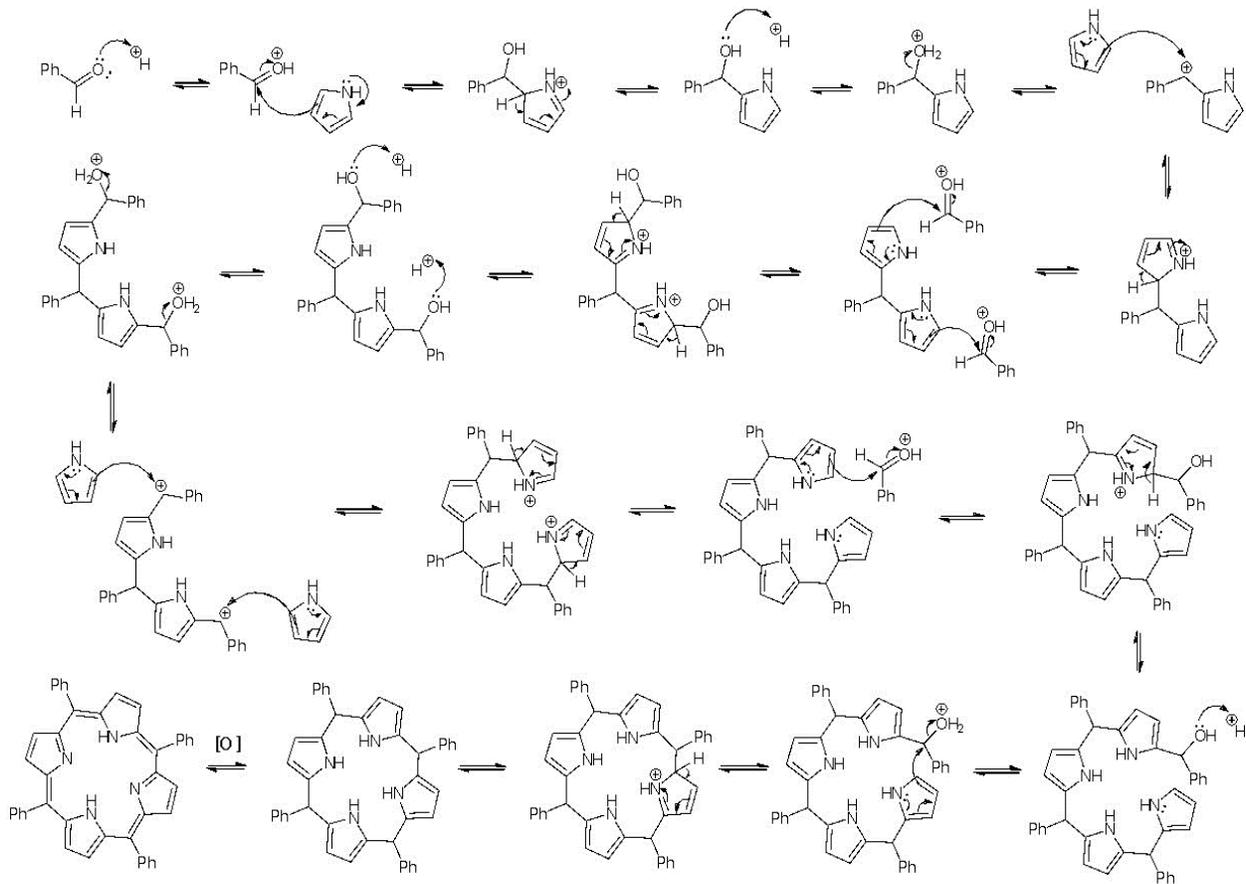


Figura 11. Espectro de masas ESI del compuesto **11**.

2.1.1. Mecanismo de reacción para la formación de la Porfirina

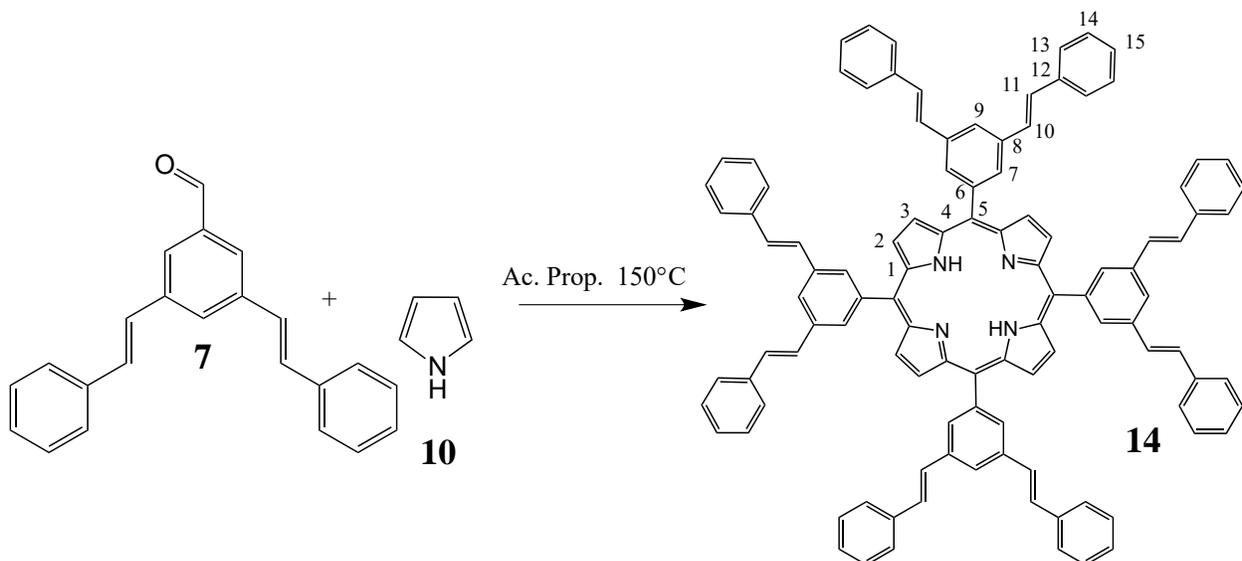
El mecanismo de reacción de la formación de la porfirina es por medio de una condensación entre un aldehído y pirrol en medio ácido, esto se activa el carbonilo y se da la sustitución electrofílica aromática sobre el pirrol. Este proceso sucede tres veces más hasta que el tetrámero formado cicla formando el porfirinógeno. Posteriormente se da la reacción de oxidación a la porfirina con oxígeno (Esquema 11).



Esquema 11. Mecanismo de reacción para la formación de porfirina.

2.2. Síntesis de la 5,10,15,20-Tetrakis((*E,E*)-3,5-diesterilfenil)-21H,23H-porfirina **14** (Reacción de Porfirina; Método de Adler).

El 3,5-di((*E*)-estiril)benzaldehído **7** y el pirrol se disolvieron en ácido propiónico. Obteniéndose el compuesto **14** (Esquema 12).



Esquema 12. Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis((*E,E*)-3,5-diesterilfenil)-21H,23H-porfirina **14**.

El compuesto **14** fue caracterizado por RMN de ^{13}C (Figura 12) donde se observa: una señal a δ_{C} 124.3 correspondiente a los carbonos (carbono 9) en posición *para*, una señal a δ_{C} 126.6 correspondiente a los carbonos (carbono 13) en posición *orto*, una señal a δ_{C} 127.8 correspondiente a los carbonos (carbono 15) en posición *para*, dos señales a δ_{C} 128.35 y 130.7 correspondientes a los carbonos (carbonos 10 y 11) de los alquenos, una señal a δ_{C} 128.7 correspondiente a los carbonos (carbono 13) en posición *meta*, una señal a δ_{C} 131.2 correspondiente a los carbonos (carbonos 2 y 3) β de los anillos de pirrol, una señal a δ_{C} 132.0 correspondiente a los carbonos (carbono 7) en posición *orto*, una señal a δ_{C} 136.1 correspondiente a los carbonos (carbonos 8) cuaternarios en posición *meta* de los anillos unidos a la porfirina, una señal a δ_{C} 137.2 correspondiente a los carbonos (carbono 12) cuaternarios que unen a los anillos de la periferia con los alquenos, una señal a δ_{C} 142.9 correspondiente a los carbonos (carbono 5) cuaternarios

que unen el anillo aromático con la porfirina y una señal a δ_c 146.1 (carbonos 1 y 4) correspondiente al carbono cuaternario puente entre los anillos de pirrol.

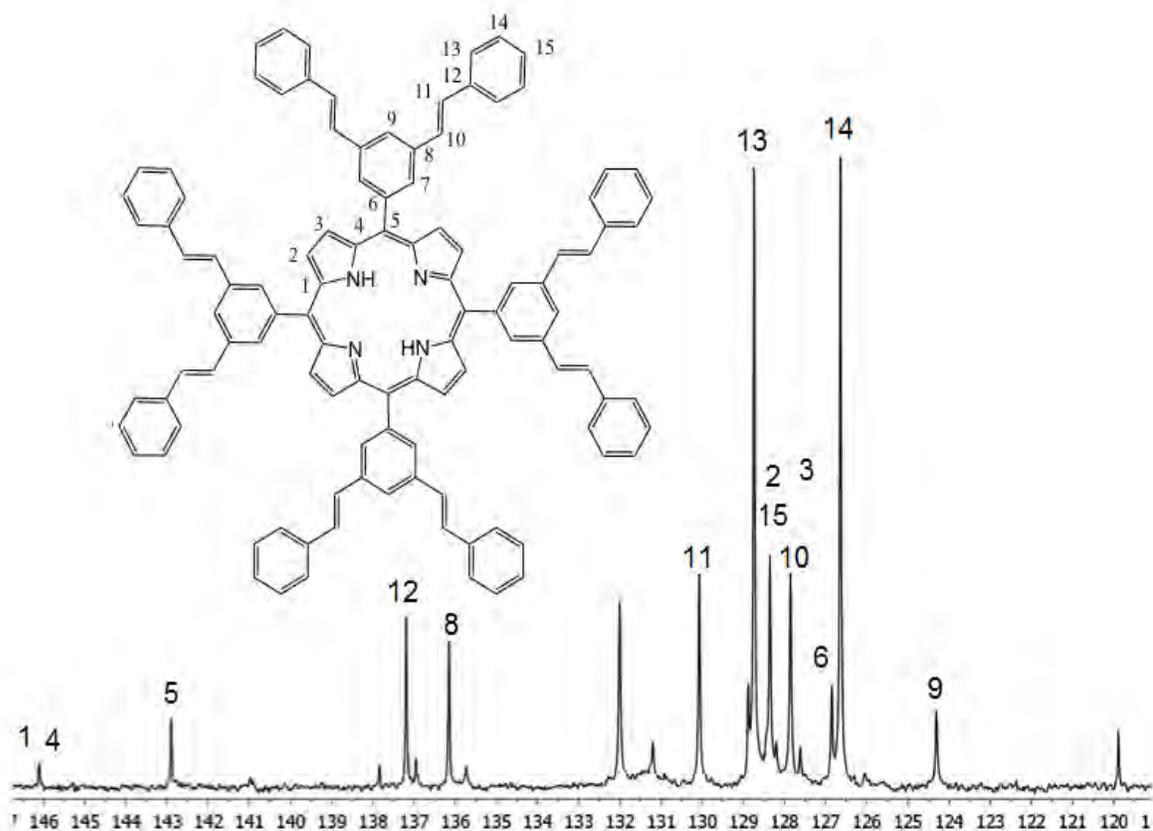


Figura 12. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **14**.

Posteriormente, la formación del compuesto **14** se confirmó por espectrometría de masas mediante la técnica de Electro Spray, ESI (Figura 13), en donde se puede observar el pico a 1432.1 m/z , correspondiente al ion molecular ($M+1$) del compuesto **14**.

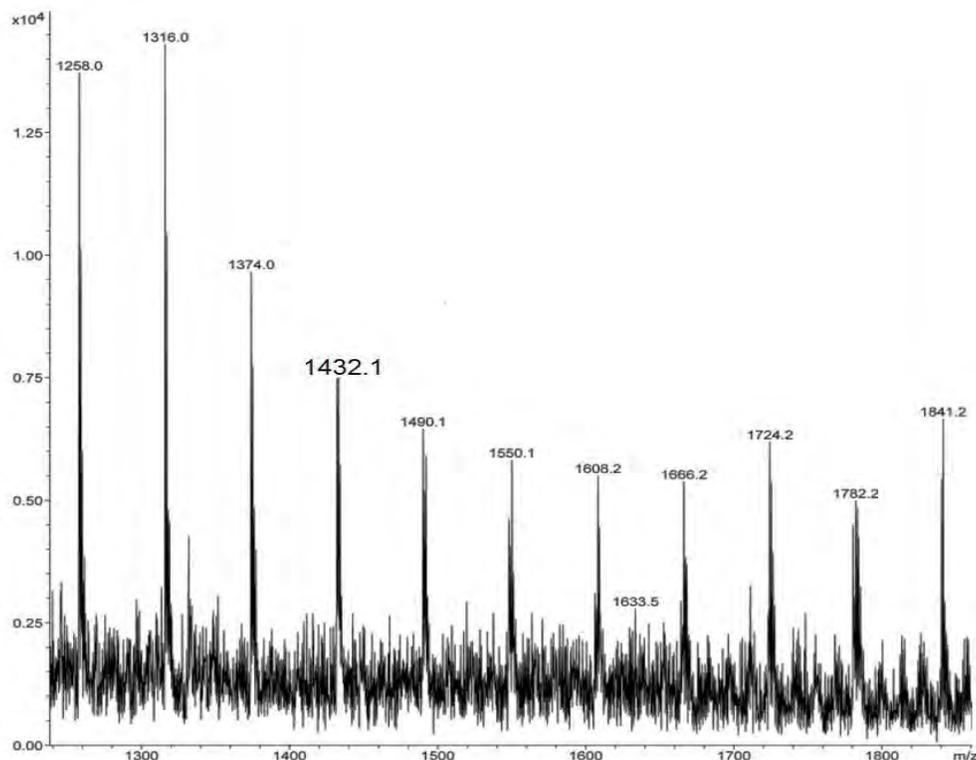


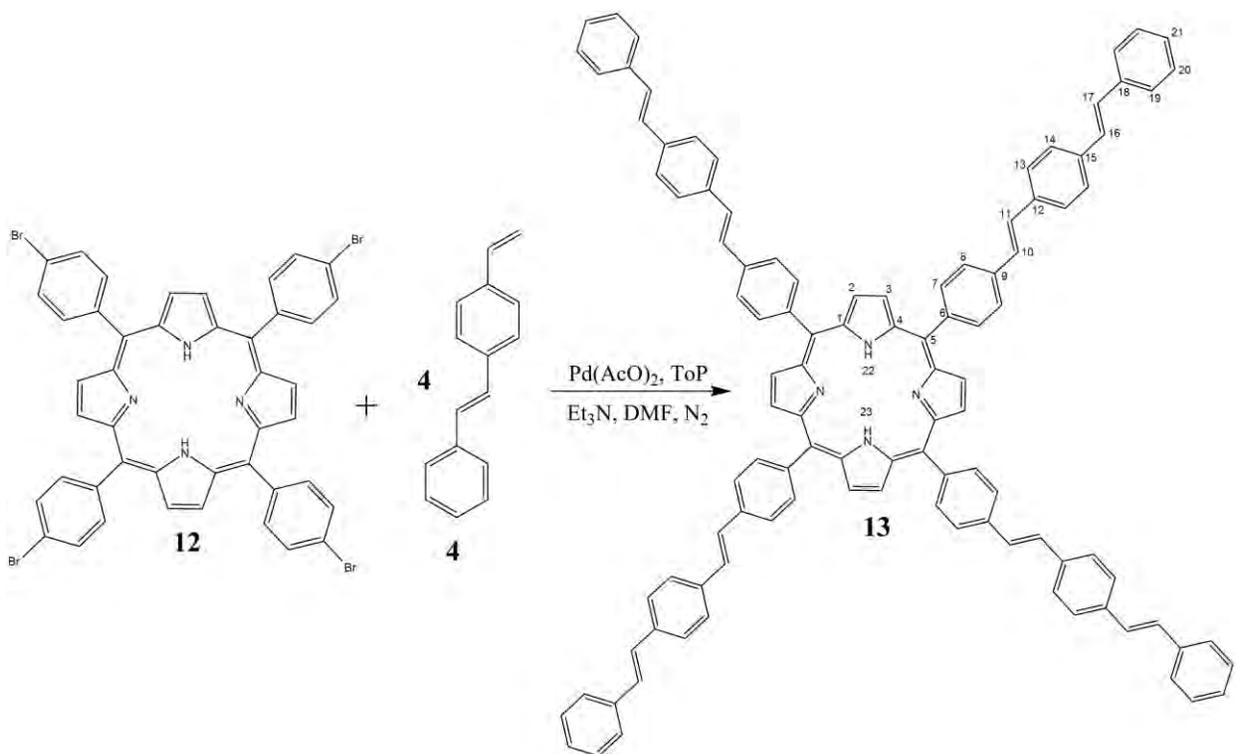
Figura 13. Espectro de Masas del compuesto **14**.

Con base en los datos de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y masas se puede concluir que se realizó la síntesis de dos porfirinas **11** y **14**. Para ambas porfirinas se observan los desplazamientos de los protones vinílicos con constantes de acoplamiento de $J = 16.5$ Hz lo cual indica que después de obtener la porfirina estos conservan su estereoquímica *trans*.

Con los dendrones **5** y **9** se intentó realizar la síntesis de las porfirinas por el método de Adler. Sin embargo, no fue posible obtenerlas después de varios intentos. Posiblemente la obtención de las porfirinas por dicho método se vea imposibilitado por la desactivación del carbonilo del aldehído, esto debido a que el grupo aromático unido al carbonilo es muy grande. Es por esta razón que se decidió variar todas las condiciones de reacción. Esto fue: usar porfirinas fenilbromadas y sobre de éstas hacer el acoplamiento de los dendrones mediante una reacción de Heck.

2.3. Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis(4-((*E*)-4-((*E*)-estiril)estiril)fenil)-21H,23H-porfirina **13** (Reacción de Heck)

La 5,10,15,20-Tetrakis(4-bromofenil)-21H-23H-Porfirina, (*E*)-1-estiril-4-vinilbenceno, acetato de paladio y tri(*o*-toluil)fosfina, se disolvieron en dimetilformamida y trietilamina. Obteniéndose el compuesto **13** (Esquema 13).



Esquema 13. Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis(4-((*E*)-4-((*E*)-estiril)estiril)fenil)-21H,23H-porfirina **13**.

El compuesto **13** fue caracterizado por RMN ^1H (Figura 14), en donde se puede observar: a δ_{H} -2.71 un singulete correspondiente a los protones (protones 22 y 23) internos del anillo de la porfirina, a δ_{H} 7.19 se observan dos dobletes con un traslape debido a un fuerte acoplamiento y que corresponde a un sistema AB con constante de acoplamiento $J = 17.5$ Hz correspondiente a los protones (protones 10, 11, 16 y 17) de los alquenos en posición *trans*, a δ_{H} 7.28 un triplete correspondiente a los protones (protón 21) en posición *para* de los anillos terminales con constante de acoplamiento $J = 7.0$ Hz, a δ_{H} 7.39 un

tripleto con constante de acoplamiento $J= 7.0$ Hz correspondiente a los protones (protones 20), a δ_H 7.44 un doblete con constante de acoplamiento $J= 8.4$ Hz correspondiente a los protones (protones 8) en posición *meta* del anillo unido a porfirina, a δ_H 7.56 un doblete con constante de acoplamiento $J= 7.0$ Hz correspondiente a los protones (protones 14) del anillo central, a δ_H 7.59 un doblete con constante de acoplamiento $J= 7.0$ Hz correspondiente a los protones (protones 13) del anillo central, a δ_H 7.66 un doblete con constante de acoplamiento $J= 7.7$ Hz correspondiente a los protones (protones 7) en posición *orto* del anillo unido a porfirina, a δ_H 7.91 un doblete con constante de acoplamiento $J= 6.3$ Hz correspondiente a los protones (protones 19) en posición *orto* del anillo terminal y a δ_H 8.92 un singulete correspondiente a los protones (protones 2 y 3) de la porfirina en posición β .

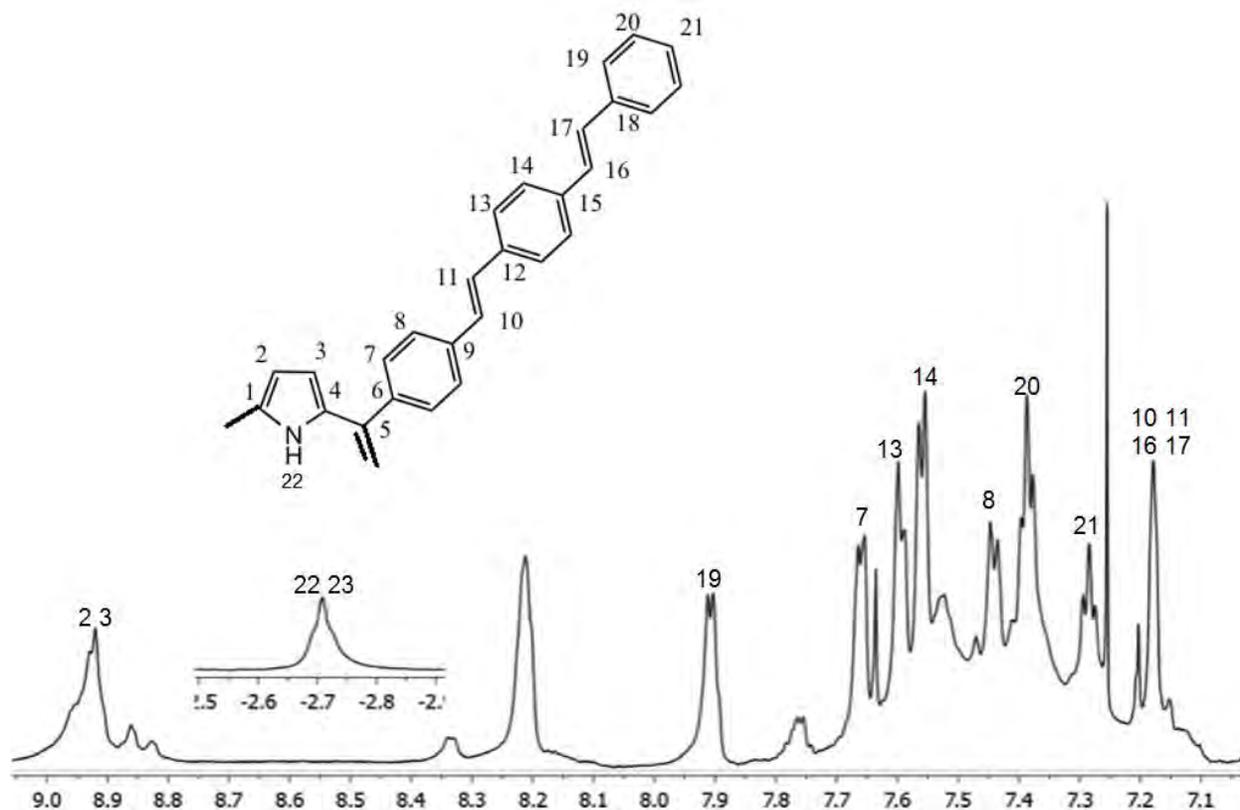


Figura 14. Espectro de RMN 1H del compuesto **13**.

Posteriormente el compuesto **13** fue caracterizado por espectroscopía de IR (Figura 15) donde se puede observar: dos bandas a 3426 y 3378 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de los protones internos de la porfirina, una banda a 3021 cm^{-1} que

corresponde a las vibraciones de los protones en posición β de los anillos pirrólicos, una banda a 957 cm^{-1} correspondiente a los alquenos en posición *trans*.

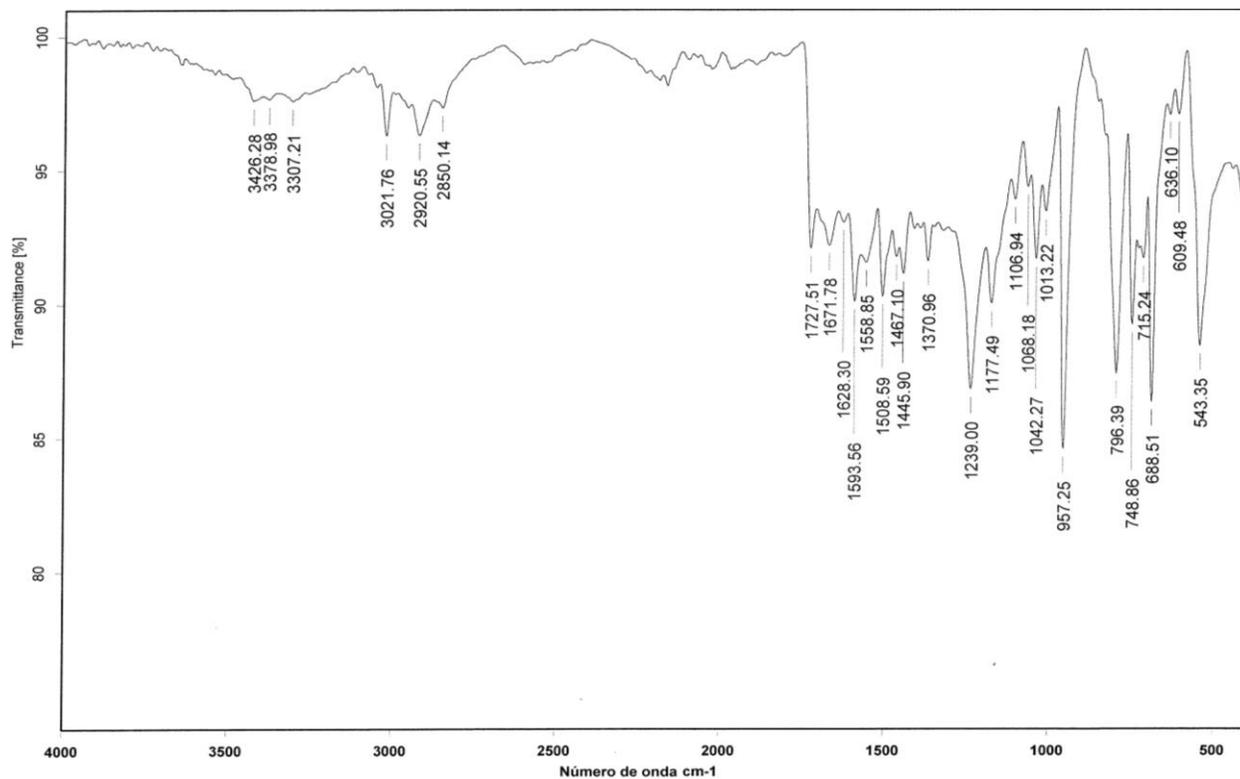
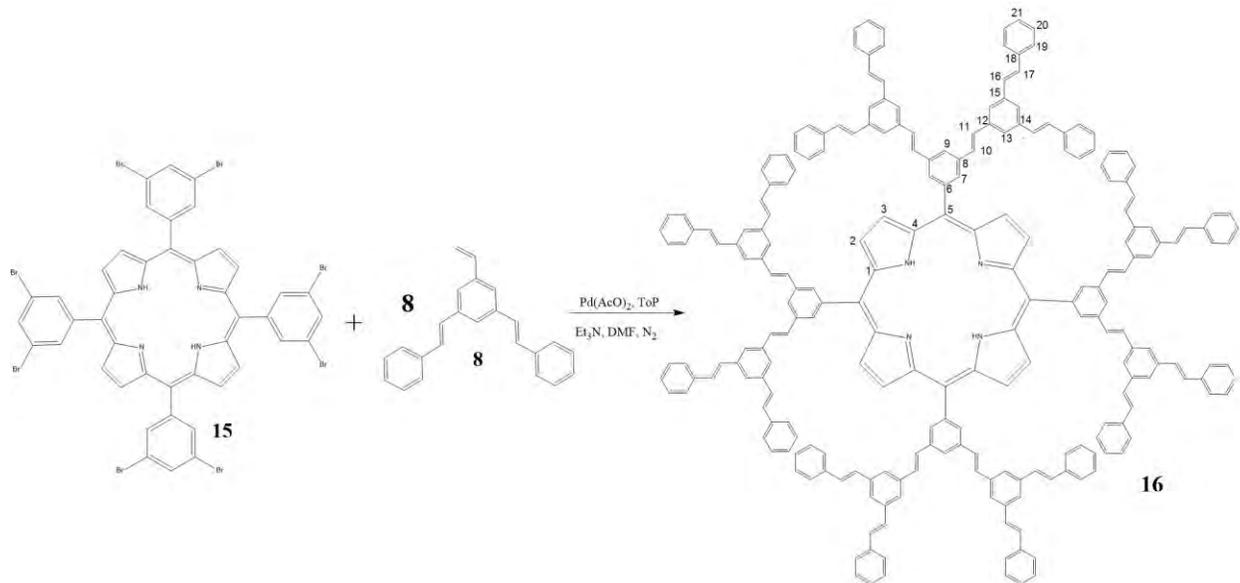


Figura 15. Espectro de IR del compuesto 13.

2.4. Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis (3,5-bis[(*E*)-3,5-di-(*E*)-estiril]estiril)fenil)-21H,23H-porfirina 16 (Reacción de Heck)

La 5,10,15,20-Tetrakis(3,5-dibromofenil)-21H-23H-Porfirina, 1,3-((*E*)-diestiril)-5-vinil benceno, acetato de paladio y tri(*o*-toluil)fosfina, se disolvieron en dimetilformamida y trietilamina. Obteniéndose el compuesto 16 (Esquema 14).



Esquema 14. Síntesis de 5,10,15,20-Tetrakis (3,5-bis[(*E*)-3,5-di-(*E*-estiril)estiril]fenil)-21H,23H-porfirina **16**.

El compuesto **16** fue caracterizado por RMN ^1H (Figura 16) En donde se puede observar: a δ_{H} 7.09 un singulete correspondiente a los protones (protones 10, 11, 16 y 17) de los alquenos en posición *trans*. A δ_{H} 7.15 un multiplete correspondiente a los protones (protones 21) en posición *para* de los anillos terminales, a δ_{H} 7.35 un doblete correspondiente a los protones (protones 20) en posición *meta* de los anillos terminales con una constante de acoplamiento $J= 7.5$ Hz, a δ_{H} 7.45 un singulete correspondiente a los protones (protones 13) de los anillos centrales, a δ_{H} 7.53 un doblete correspondiente a los protones (protones 19) en posición *orto* de los anillos terminales con una constante de acoplamiento $J= 7.8$ Hz, a δ_{H} 7.93 un singulete correspondiente a los protones (protón 9) en posición *para*, a δ_{H} 8.14 un singulete correspondiente a los protones (protones 7) en posición *orto* del anillo unido a porfirina y a δ_{H} 9.07 un singulete correspondiente a los protones (protones 2 y 3) de la porfirina en posición β .

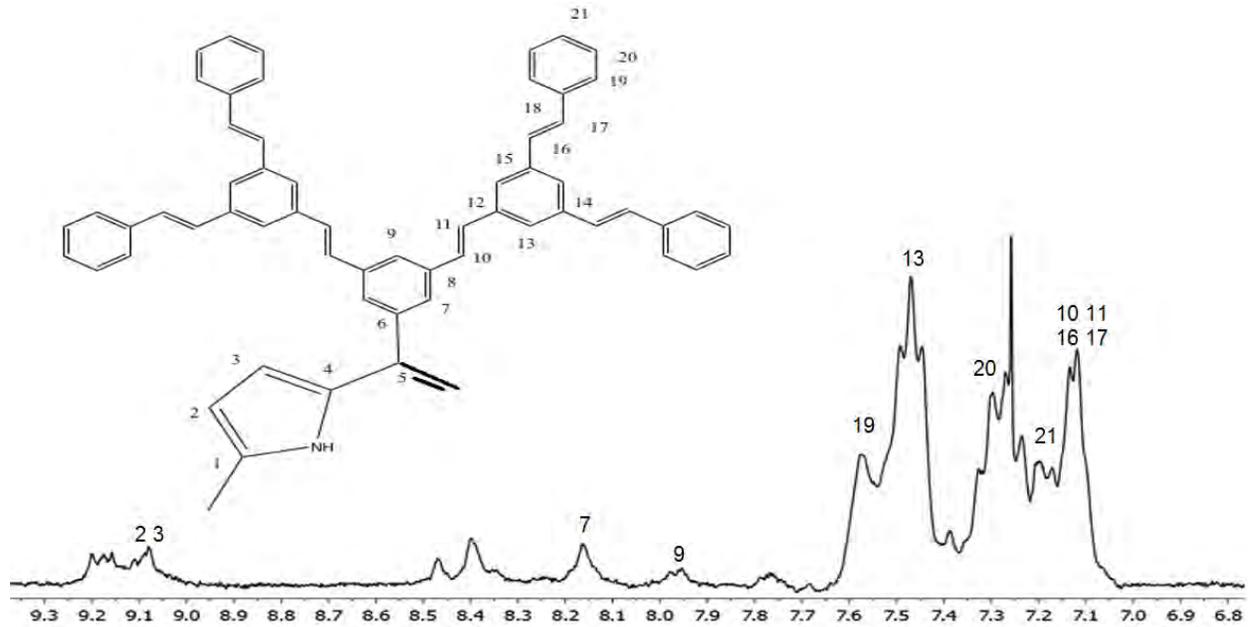


Figura 16. Espectro de RMN ^1H del compuesto **16**.

Posteriormente el compuesto **16** fue caracterizado por espectroscopía de IR (Figura 17) donde se puede observar: una banda a 3023 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de los protones en posición β de los anillos pirrólicos, dos bandas a 2920 y 2851 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de los anillos aromáticos y una banda a 955 cm^{-1} correspondiente a los alquenos en posición *trans*.

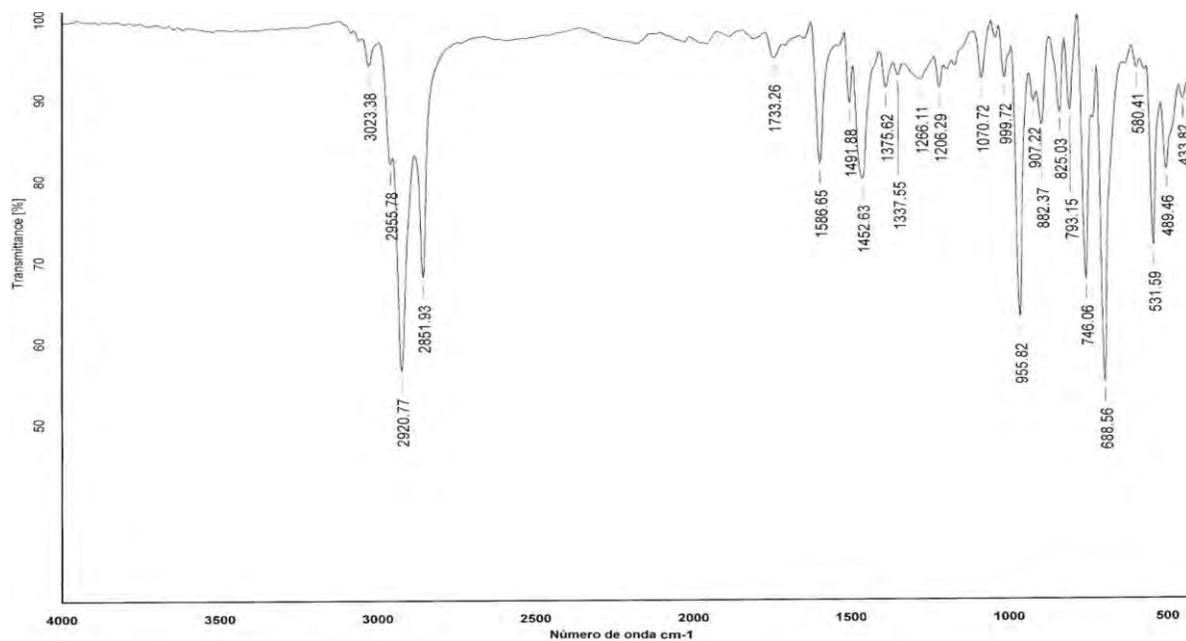


Figura 17. Espectro de IR del compuesto **16**.

La reacción de acoplamiento entre las porfirinas tetra y octa bromadas y los dendrones activados de primera generación lineal y ramificada permitió obtener por primera vez porfirinas *meso* sustituidas con un 8 y 24 grupos fenilos unidos con vinilos en su estructura.

Una vez sintetizadas y caracterizadas por todas las técnicas espectroscópicas las porfirinas **11**, **13**, **14** y **16** se procedió a realizar los estudios de emisión

2.5. Absorción y emisión de los dendrones y dendrímeros sintetizados

Debido a que las propiedades optoelectrónicas se ven modificadas por la estructura de la molécula, se decidió hacer pruebas de fluorescencia a las moléculas sintetizadas para observar los cambios en dichas propiedades. El estudio se centra en el hecho de que con el aumento de generación, los grupos arilos aumentan y por ende la conjugación- π aumenta. Al final, la mayor importancia está en la modificación de las propiedades de la porfirina debida a los brazos dendríticos tipo PPV.

2.6. Absorción y emisión de los dendrones lineales.

Se realizaron pruebas de absorción y emisión de los dendrones sintetizados en cloroformo. En la figura 18, en líneas sólidas, se observan las bandas de absorción de los compuestos **3**, **4** y **5** en el rango de 300-350 nm estas bandas corresponden a las transiciones π - π^* de los anillos aromáticos y los alquenos presentes en las moléculas. En la gráfica también se puede observar que los espectros de absorción tienen un desplazamiento hacia el rojo. A éste desplazamiento se le llama batocrómico, dicho desplazamiento es debido al aumento de la conjugación y la presencia de más grupos aromáticos, por lo que se incrementan las interacciones π - π . El compuesto **5** que es el de tres anillos aromáticos, es el de mayor desplazamiento. En líneas punteadas se observan las bandas de emisión de los compuestos **3**, **4** y **5**, respectivamente y presentan el mismo comportamiento.

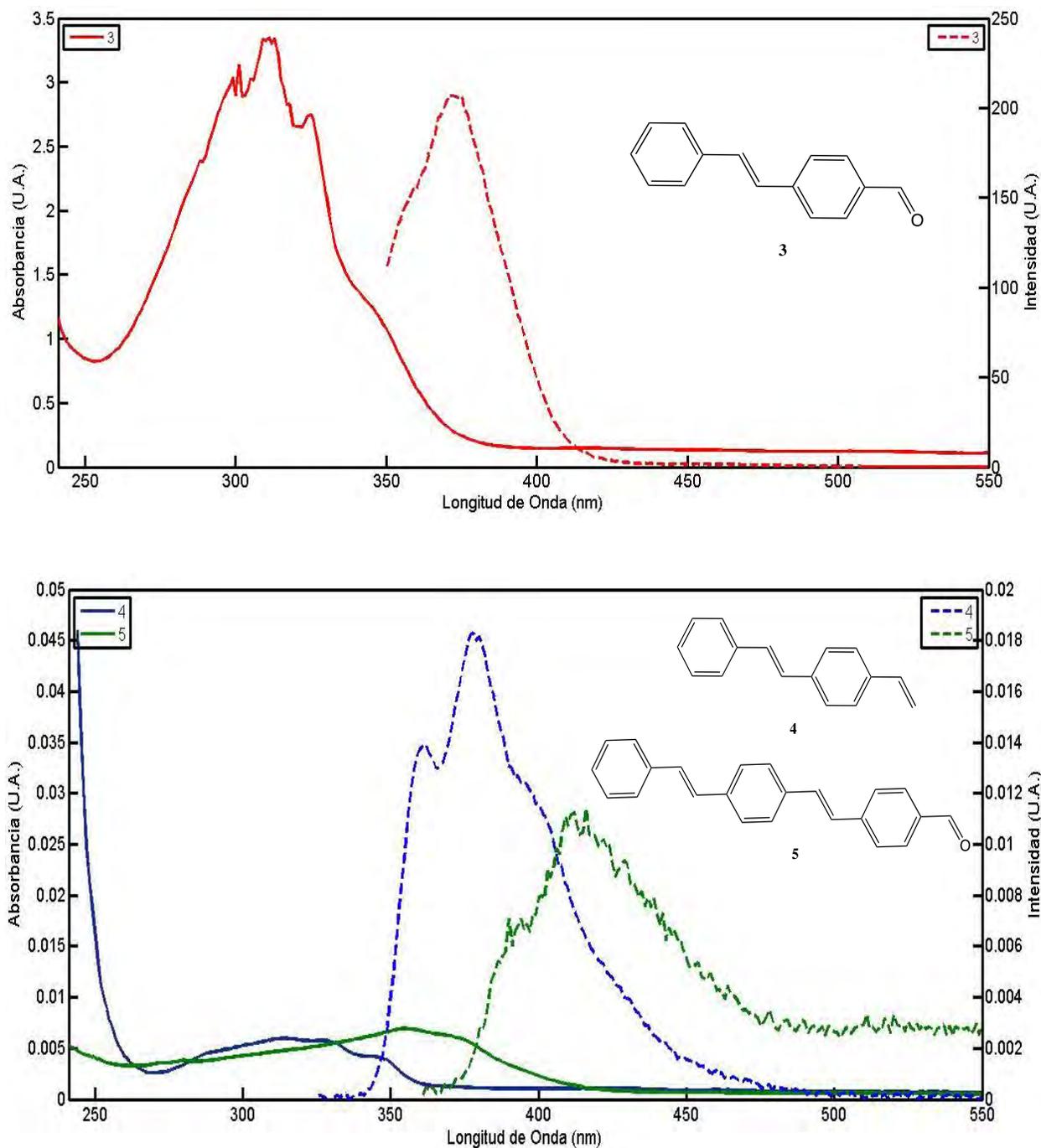


Figura 18. Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de los compuestos **3**, **4** y **5**. (λ_{ext} = 310, 315 y 355 nm, a una concentración de 1×10^{-6} mol/L en CHCl_3).

2.7. Absorción y emisión de los dendrones ramificados.

En la Figura 19 se observan los espectros de absorción (línea sólida) y emisión (en línea punteada) del compuesto **7**. A 301 nm se observa una banda de absorción correspondiente a las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ de los anillos aromáticos y los alquenos de la molécula. A 390 nm se observa una banda correspondiente a la emisión de los anillos aromáticos y alquenos.

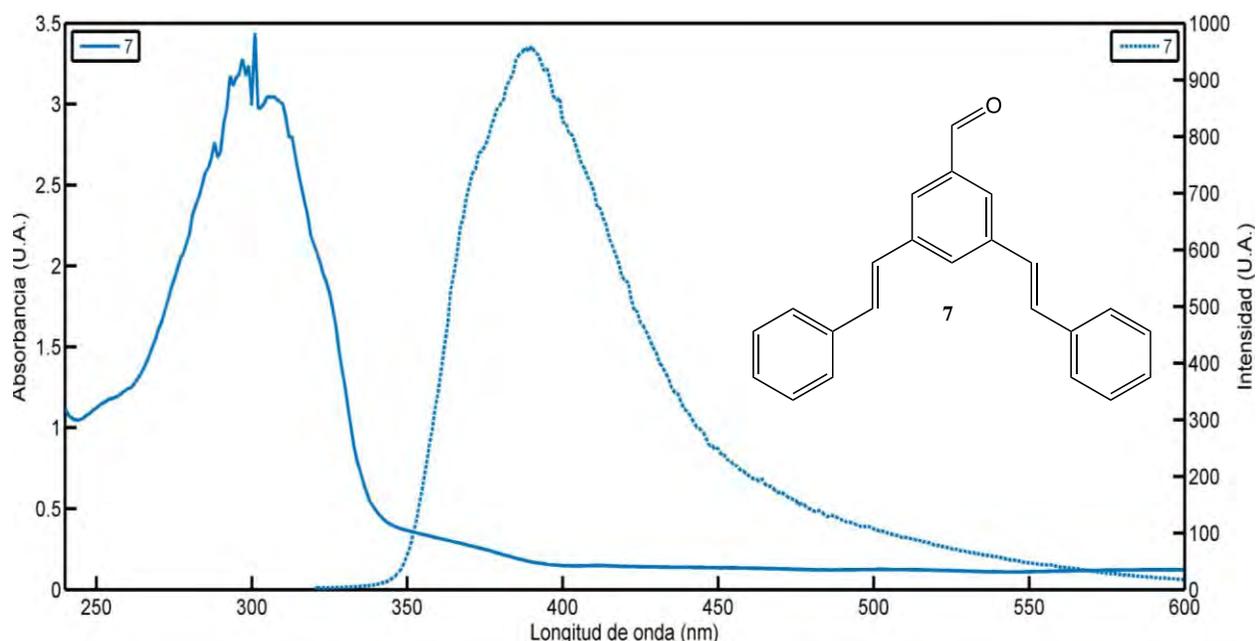


Figura 19. Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **7**. ($\lambda_{\text{ext}} = 306$ nm, a una concentración de 9×10^{-7} mol/L) en CHCl_3 .

En la Figura 20 se observan los espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) para los compuestos **8** y **9** en donde se puede observar dos bandas de absorción a 300 nm para el compuesto **8** y a 418 nm para el compuesto **9**. Estas bandas corresponden a las transiciones $\pi-\pi^*$ de los anillos aromáticos y alquenos presentes en la molécula. Comparando con los espectros del compuesto **7** se puede observar que las bandas tienen un desplazamiento batocrómico, esto debido a que con el aumento de la generación, se van teniendo más grupos arilos y alquenos lo que provoca que las interacciones $\pi-\pi$ aumenten dando como resultado este tipo de desplazamientos.

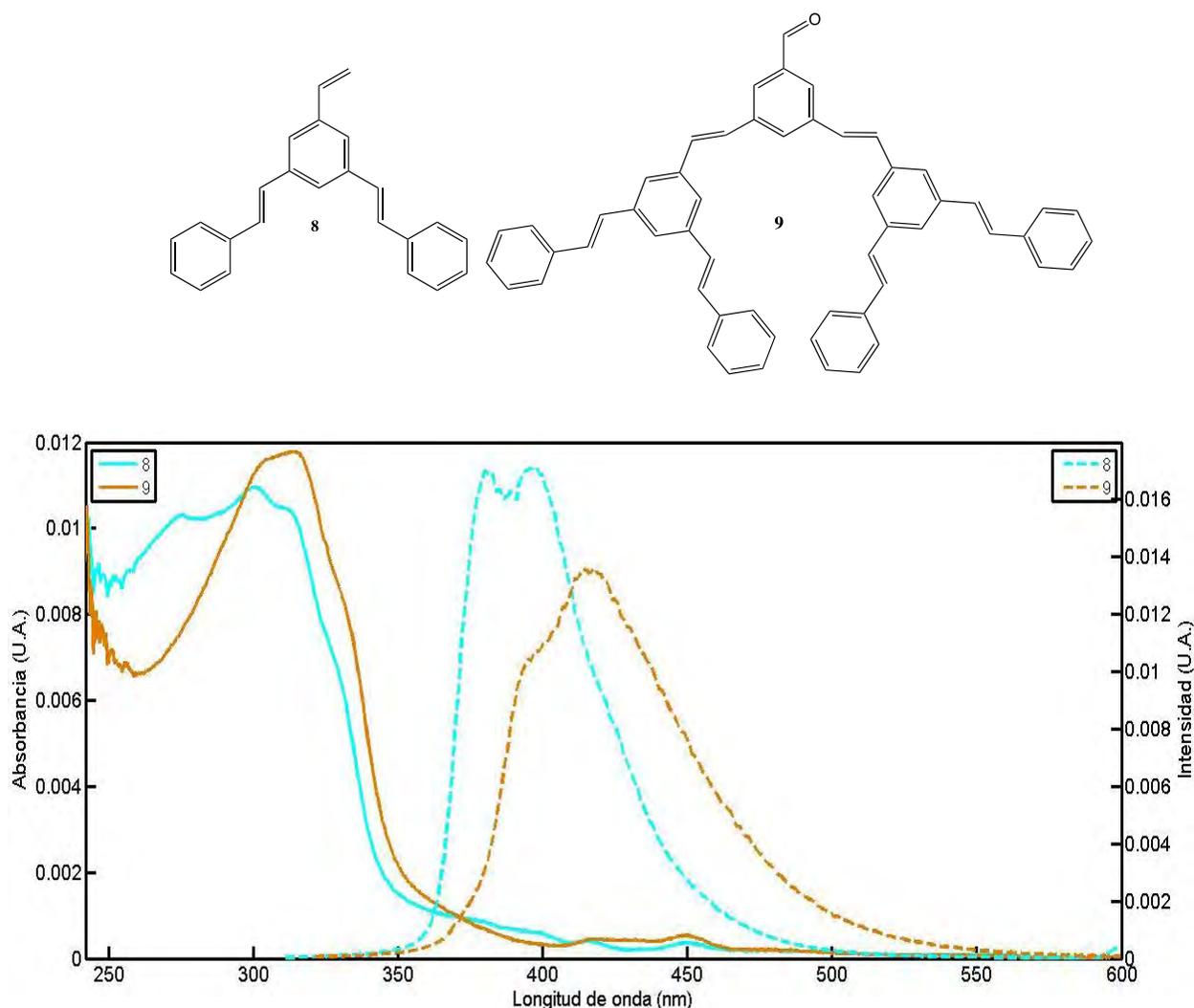


Figura 20. Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de los compuestos **8** (en azul) y **9** (en naranja). ($\lambda_{\text{ext}} = 310$ y 314 nm, a una concentración de 8×10^{-7} mol/L) en CHCl_3 .

De los datos de absorción y emisión de los dendrones lineales y ramificados de primera y segunda generación se puede observar que los dendrones lineales presentan un desplazamiento batocrómico conforme aumenta la generación del dendrón. Este aumento no es tan significativo para los dendrones de segunda generación. La banda gap (E_g) para los dendrones lineales disminuye conforme aumenta la generación esto puede estar asociado con la formación de agregados por interacciones de tipo π - π . Esto se confirma porque no hay un aumento en el rendimiento cuántico calculado Φ (Tabla 1).

Para los compuestos **7,8** y **9** la banda gap (E_g) permanece casi sin cambios y el rendimiento cuántico Φ disminuye para el aldehído **9**. Lo cual indica que un aumento en la conjugación ya no conlleva a un aumento de la conductividad en los dendrones (Tabla 1). La obtención de los datos espectroscópicos se explica en el Anexo 1.

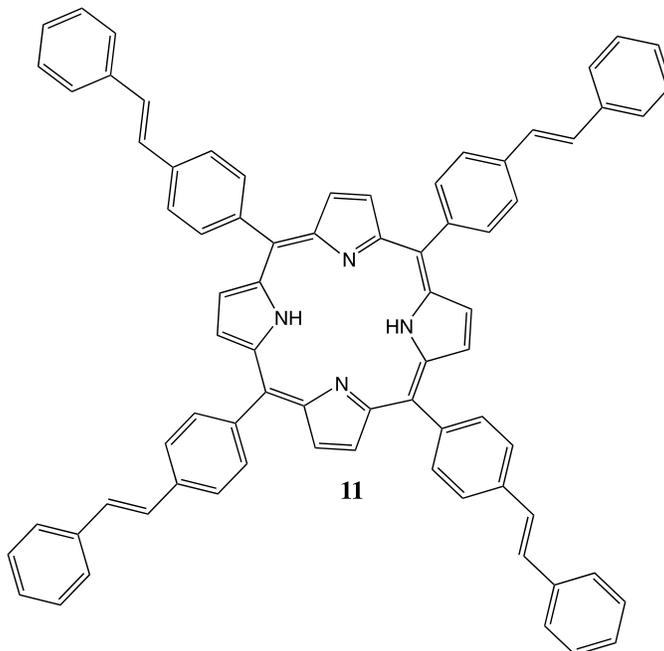
Tabla 1. Resumen de los datos espectroscópicos de los dendrones **3-9**

Compuesto	λ_{abs} (nm)	$\epsilon \cdot 10^5$ (L/mol cm)	E_g (eV)	D_s (nm)	λ_{max} emis (nm)	ϕ (%)
3	312.0	0.49	3.618	59.06	371.07	0.33
4	324.9	0.52	3.507	49.02	374.0	0.34
5	353.9	0.74	2.898	62.58	416.56	0.35
7	301.1	0.68	3.351	88.90	390.0	0.37
8	300.0	0.58	3.584	96.10	396.1	0.31
9	314.4	1.33	3.530	103.6	418.0	0.29

2.8. Absorción y emisión de los dendrímeros lineales.

2.8.1. Dendrímero lineal de 1^{ra} generación.

En la Figura 21 se observan los espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) para el compuesto **11**. En el caso del espectro de absorción se observa una banda a 312 nm correspondiente a las transiciones π - π^* de los anillos aromáticos y alquenos presentes en los dendrones de primera generación, a 423 nm se observa la banda llamada Soret que es una transición S_0 - S_1 propia de la porfirina. A 578, 669 y 762 nm se observan las bandas Q características de la porfirina. En el caso del espectro de emisión, se observa: a 392.9 nm la emisión de los dendrones π -conjugados, a 658.8 nm se observa la emisión de la banda Soret la cual tiene un desplazamiento de 235.8 nm. Este desplazamiento tan grande se debe a la comunicación que tienen los dendrones con el centro porfirínico. También a 723 nm se observa la emisión de la banda Q(0,1). La transferencia de electrones desde dendrón-centro porfirínico es muy buena ya que los fenilos actúan como donadores y la porfirina como aceptor.



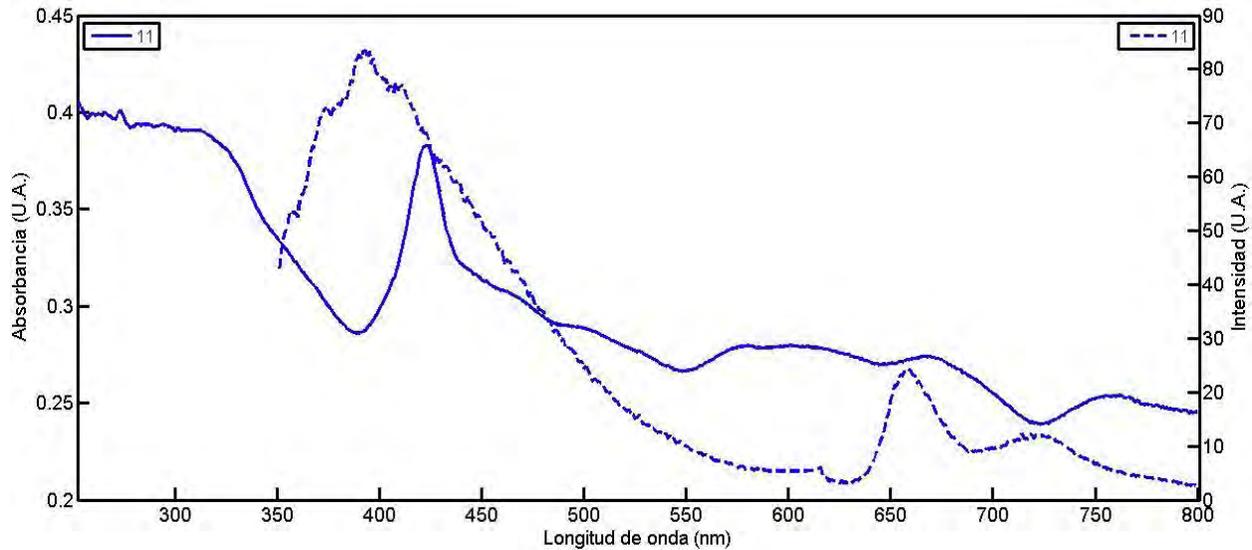


Figura 21. Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **11**. ($\lambda_{\text{ext}} = 330 \text{ nm}$, a una concentración de $9 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$) en CHCl_3

2.8.2. Dendrímero lineal de 2da generación.

En la Figura 22 se observan los espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) para el compuesto **13**. En el caso del espectro de absorción se observa una banda a 350 nm correspondiente a las transiciones $\pi-\pi^*$ de los anillos aromáticos y alquenos presentes en los dendrones de segunda generación. A 474.0 nm se observa la banda llamada Soret que es una transición S_0-S_1 propia de la porfirina y a 692 nm se observa solamente una banda Q de la porfirina. Para el espectro de emisión se observa una banda a 416.1 nm correspondiente a la emisión de los dendrones, a 738 nm se observa la emisión de la banda Soret, la cual tiene un desplazamiento de 264.1 nm y tiene una intensidad mayor que la banda de emisión a 416.1. El desplazamiento es debido a la comunicación que se da entre los dendrones y el centro porfirínico. La comunicación dendrón-centro con la porfirina genera una buena transferencia de electrones. Esto es, que de todo lo que absorben los dendrones son transmitidos al centro porfirínico y es emitido por este mismo.

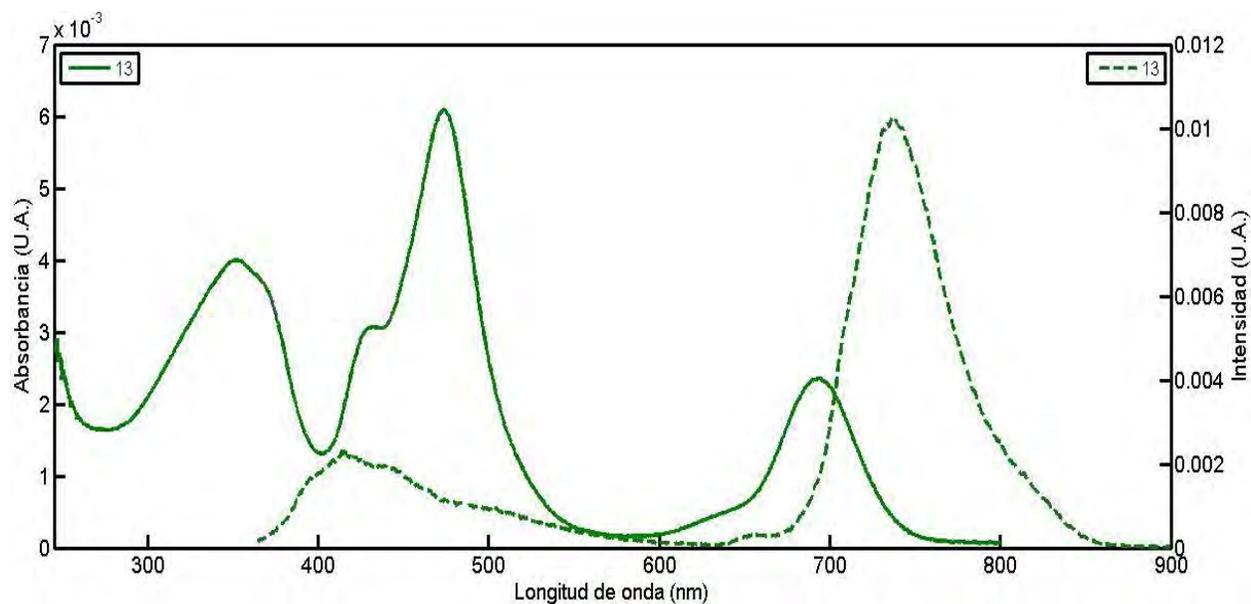
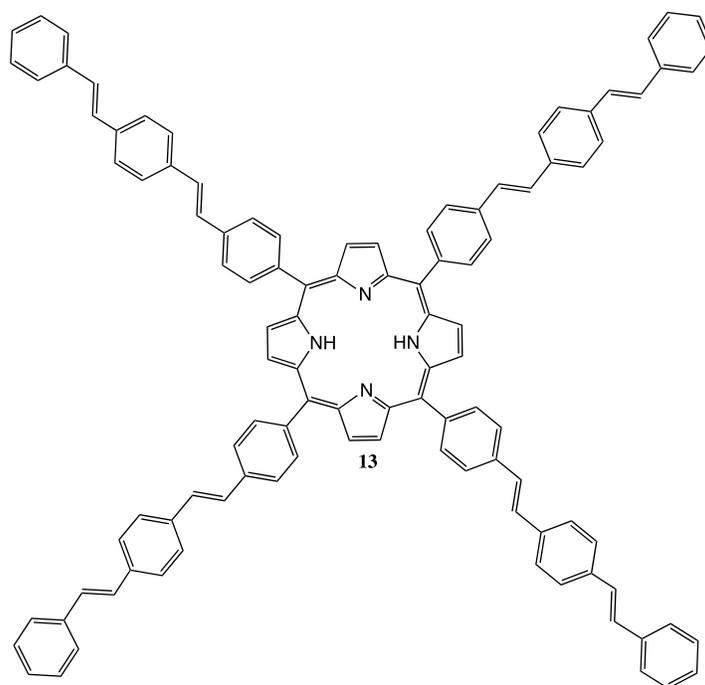
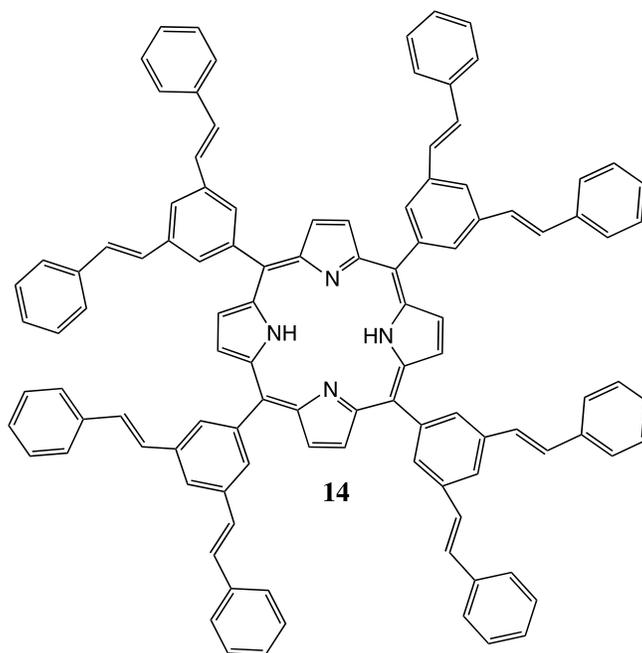


Figura 22. Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) **13**. ($\lambda_{ext}=3500$ nm, a una concentración de 2×10^{-9} mol/L) en $CHCl_3$

2.9. Absorción y emisión de los dendrímeros Ramificados.

2.9.1. Dendrímero Ramificado de 1ra generación.

En la Figura 23 se observan los espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) para el compuesto **14**. En el caso del espectro de absorción se observa una banda a 302.9 nm correspondiente a las transiciones $\pi-\pi^*$ de los anillos aromáticos y alquenos presentes en los dendrones de primera generación, a 425.9 nm se observa la banda llamada Soret que es una transición S_0-S_1 propia de la porfirina. También a 449 nm se observa una segunda banda Soret que es una transición S_0-S_2 . Esta banda se debe a las interacciones que se dan entre las porfirinas mismas de manera intermolecular. A 526, 563, 601.1 y 655 nm se observan las bandas Q propias de la porfirina. En el caso del espectro de emisión se presenta el espectro cuando la excitación se realizó a $\lambda_{ext.}$ 330 nm, se observa: a 396.1 nm la emisión de los dendrones π -conjugados, a 652 nm se observa la emisión de la banda Soret la cual tiene un desplazamiento de 226 nm. De igual manera este desplazamiento tan grande se debe a la comunicación que tienen los dendrones con el centro porfirínico. También a 718 nm se observa la emisión de la banda Q(0,1).



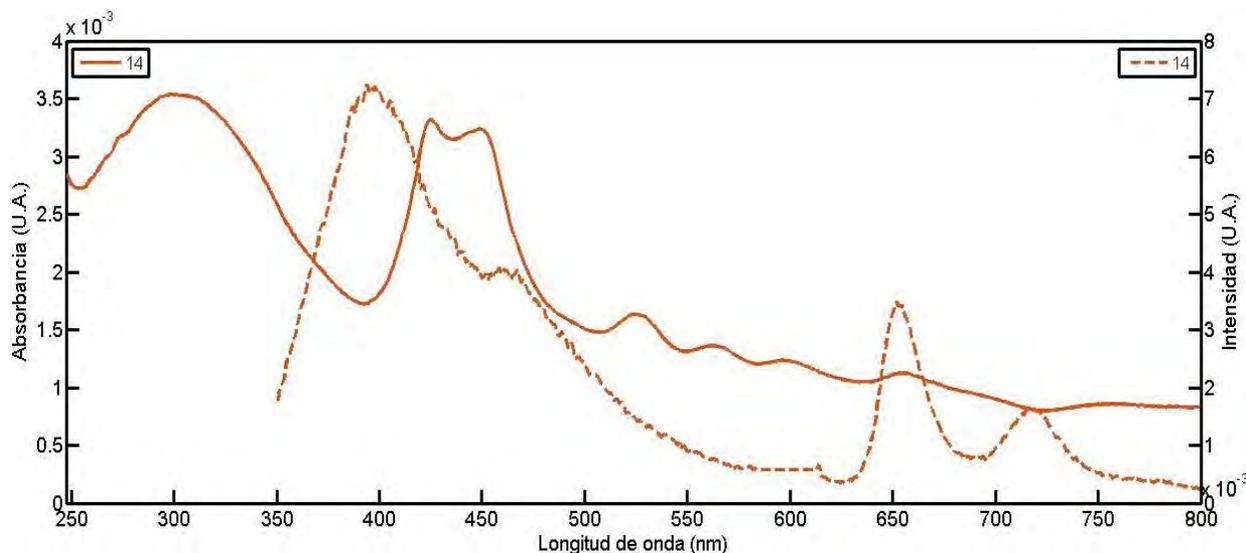


Figura 23. Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **14**. ($\lambda_{\text{ext}} = 330 \text{ nm}$, a una concentración de $1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$) en CHCl_3

2.9.2. Dendrímero Ramificado de 2da generación.

En la Figura 24 se observan los espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) para el compuesto **16**. En el caso del espectro de absorción se observa una banda a 316.5 nm correspondiente a las transiciones $\pi-\pi^*$ de los anillos aromáticos y alquenos presentes en los dendrones de segunda generación, a 429.5 nm se observa la banda llamada Soret que es una transición S_0-S_1 propia de la porfirina. También a 451 nm se observa una segunda banda Soret que es una transición S_0-S_2 . Esta banda se debe a las interacciones que se dan entre las porfirinas mismas de manera intermolecular. A 605 nm se observa una sola la banda Q, propia de la porfirina. En el caso del espectro de emisión, se observa: a 396.1 nm la emisión de los dendrones π -conjugados, a 685 nm se observa la emisión de la banda Soret la cual tiene un desplazamiento de 255.5 nm. De igual manera este desplazamiento tan grande se debe a la comunicación que tienen los dendrones con el centro porfirínico. También a 756 nm se observa la emisión de la banda Q(0,1). La comunicación dendrón-centro porfirínico provoca una buena transferencia de electrones fungiendo como un sistema antena.

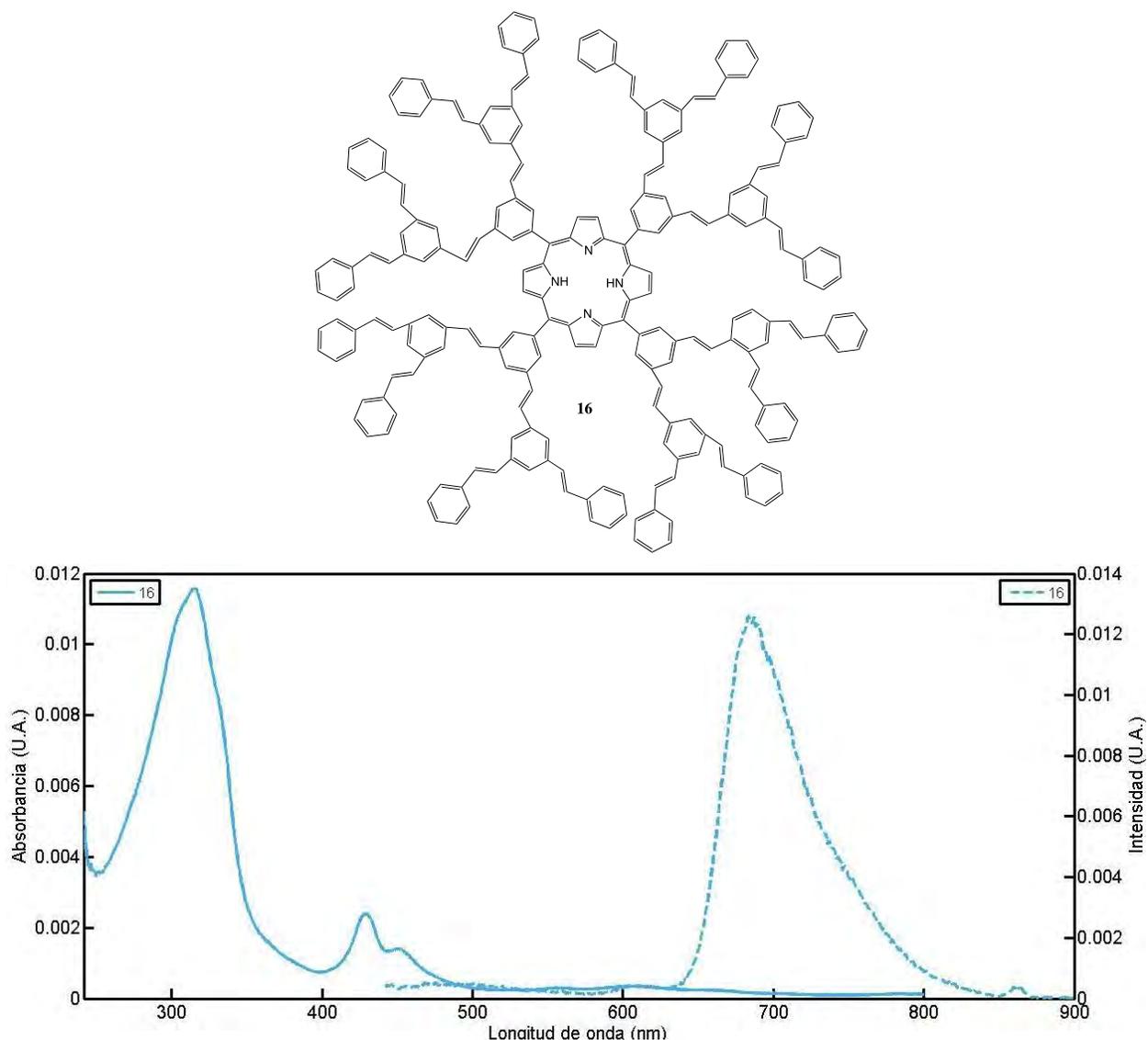


Figura 24. Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **16**. ($\lambda_{\text{ext}}= 316$ nm, a una concentración de 1×10^{-9} mol/L) en CHCl_3

En resumen (Tabla 2) se observa que conforme aumenta el número de grupos π -conjugados en las porfirinas se va teniendo un desplazamiento hacia el rojo (batocrómico) debido al aumento de las interacciones π - π . De igual manera se observa que con este aumento, las moléculas tienen una mayor capacidad de absorber luz siendo las porfirinas ramificadas las de mayor absorción. Aunque las porfirinas ramificadas resultaron ser las de mayor absorción, se observó que al tener muchos grupos fenilos en la periferia de las porfirinas, se mejora la transferencia de electrones esto se ve reflejado

en los valores de la banda gap (E_g) así como el rendimiento cuántico ϕ . El rendimiento cuántico, aumenta de manera significativa comparando los dendrones solos con los dendrímeros. La obtención de los datos espectroscópicos se explica en el Anexo 1.

Tabla 2. Resumen de los datos espectroscópicos de los dendrímeros **11**, **13**, **14** y **16**.

Compuesto	λ_{abs} (nm)	$\epsilon \cdot 10^5$ (L/mol cm)	E_g (eV)	D_s (nm)	$\lambda_{max\ emis}$ (nm)	ϕ (%)
11	423.0	4.22	2.730	224.95	647.97	0.46
13	474.0	4.80	2.411	264.01	738.01	0.86
14	425.9	5.83	2.564	226.1	652.92	1.05
16	429.5	34.0	2.750	255.5	685.0	1.47

Comparación de rendimientos cuánticos de los compuestos 11-16 con polímeros conjugados

Los valores de rendimiento cuántico obtenidos para los dendrímeros porfirínicos son mejores con respecto a los rendimientos cuánticos de algunos polímeros π -conjugados reportados. De esta forma se puede afirmar que el uso de dendrímeros con ramificaciones π -conjugadas aumenta significativamente su eficiencia en su uso en sistemas donador-aceptor (Figura 25).

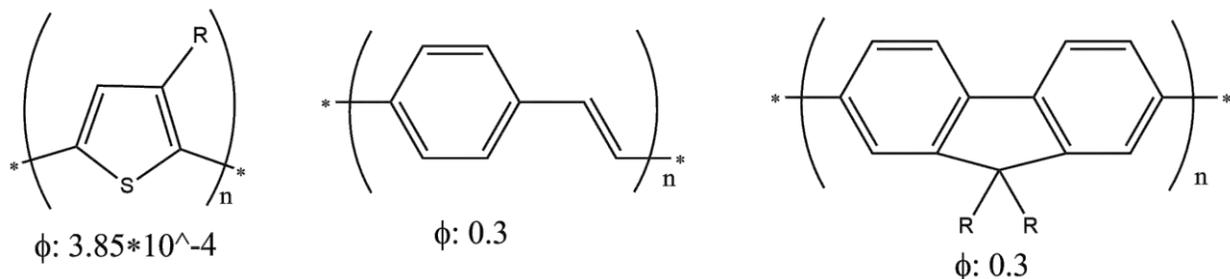


Figura 25. Rendimientos cuánticos de polímeros π -conjugados reportados^{38, 39 y 35}.

De acuerdo con lo observado de los datos de absorción y emisión, se puede concluir que las porfirinas *meso* sustituidas con sistemas de PPV son buenas conductoras por lo que se podrían emplear en sistemas fotovoltaicos como OLEDs o celdas solares.

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron los dendrones de 1^o generación lineal y ramificada por medio de un acoplamiento tipo Heck. Y estos dendrones se activaron por medio de una reacción de Wittig.
-
- De los resultados obtenidos por RMN de ¹H se observó que los 4 dendrones sintetizados tienen isomería *trans* en los alquenos centrales por lo que el acoplamiento tipo Heck es un reacción estereoselectiva.
-
- Se sintetizaron por primera vez los dendrímeros porfirínicos de 1ra generación lineal y ramificado por medio de los dendrones de primera generación usando el método de Adler para síntesis de porfirinas.
-
- Se sintetizaron por primera vez los dendrímeros porfirínicos de 2da generación línea y ramificado por medio de un acoplamiento tipo Heck usando los dendrones de primera generación funcionalizados y centros porfirínicos halogenados.
-
- Todos los compuestos sintetizados en el presente trabajo fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas; RMN de ¹H, ¹³C, FTIR, UV-vis, espectrometría de masas. Observandose que tanto los dendrones como los dendrímeros presentan una isomería *trans*.
-
- Se hizo el análisis de las propiedades ópticas, de los dendrones y dendrímeros obtenidos, por medio de las técnicas de absorción y emisión. De éste análisis se obtuvieron los coeficientes de absorvitividad molar, Desplazamientos de Stokes, energías de banda gap y rendimientos cuánticos.
-
- Se determinó que sí existe la comunicación electrónica entre los brazos dendríticos con los centros porfirínicos, esto se observó en el desplazamiento que tuvo la banda Soret en absorción con respecto a la banda Soret en emisión.

- Se determinó, con respecto a los rendimientos cuánticos y la buena conducción electrónica, que los cuatro dendrímeros pueden ser empleados en sistemas fotovoltaicos como OLEDs o celdas solares.

REFERENCIAS

1. R. E. Blankenship. *Molecular Mechanisms of photosynthesis*, Blacwell Science, Oxford UK, **2002**.
2. S. S. Sun, N. S. Saricificti (Eds). *Organic Photovoltaics: Mechanism, Materials and Devices*, Taylor & Francis Gropu, Boca Raton FL, **2005**.
3. A. G. Hyslop, M. Orphanide, U. Javed, E. G. Megehee. *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 355,272.
4. I. B. Martini, B. Ma, T. Da Ros, R. Helgeson, F. Wuld, B. J. Schwarts. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 327, 253.
5. C. W. Chu, J. Ouyang, J. H. Tseng, Y. Yang. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1440.
6. A. M. Brouwer, J. C. Eijckelhoff, R. J. Willemse, J. W. Verhoeven. *J. Am.Chem. Soc.* **1993**, 115, 2988.
7. G.G. Flores-Rojas, I. V. Lijanova, O. G. Morales-Saavedra, K. Sánchez-Montes, M. Martínez-García. *Dyes and Pigments.* **2012**, 96, 1.
8. D. A., Tomalia “Dendrimers and other denditric polymers”, *John Wiley & Sons*, **2001**.
9. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder and P. Smith, *Polymer Journal*,**1985** 17, 117-132
- 10.G. R. Newcome, F. Vogtle, C. N. Moorefield, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Synthesis, Applications, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2001*.
11. J. Craig., Hawker, M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112 (21), pp 7638–7647
12. U. Boas, J. B. Christensen, P. M. H. Heegaard. *Dendrimers in Medicine and Biotechnology; New Molecular Tools*, RSC Publishing, Cambridge UK, **2006**.
13. W. Uwe-Martin, T. Weil, K. Müllen. *Nanosized Polyphenylene Dendrimers*, Topics in Current Chemistry, Vol. 212, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2001**.

14. M. S. Matos, J. Hofkens, W. Verheijen, F. C. De Schryver, S. Hecht, K. W. Pollak, J. M. J. Fréchet, B. Forier, and W. Dehaen. *Macromolecules* **2000**, 33, 2967-2973.
15. J. M. Freek, Hoeben, J. Pascal, E. W. Meijer, and A P. H. J. Schenning. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1491-1546.
16. H. Sirringhaus; N. Tessler, R. H. Friend. *Science* **1998**, 280, 1741-1744.
17. P.-K. Wei, Y.-F. Lin, W. Fann, Y.-Z. Lee, S. A. Chen. *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 045417/1-045417/5.
18. L. Rajaraman, M. Balasubramanian, M. J. Nanajan. *Curr. Sci.* **1980**, 49, 101.
19. J. I. Sessler, S. J. Weghorn. Expanded, Contracted & Isomeric Porphyrins, Pergamon, Elsevier Science, New York, USA, **1997**.
20. E. Falk, "Porphyrins and Metalloporphyrins," Elsevier Publishing Co, Amsterdam, **1964**.
21. J. A. S. Cavaleiro, K. M. Smith, *Rev. Port. Quim.* **1989**, 31, 29.
22. Z. C. Sun, Y. B. She, Y. Zhou, X. F. Song and Kai Li, *Molecules*, **2011**, 16, 2960-2970
23. P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, 57, 2010-2011.
24. P. Rothmund, A.R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 267-270.
25. A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86 (15), 3145
26. J. S. Lindsey, K. A. MacCrum, J. S. Tyhonas, Y. Y. Chuang, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59 (3), 579.
27. K. Berg, P. K. Selbo, A. Weyergang, A. Dietze, L. Prasmickaite, A. Bonsted, B. Engesaeter, E. Angell-Petersen, T. Warloe, N. Frandsen, A. Høgset, *Journal of Microbiology*, **2005**, 148, 218, 133.
28. S. R. Forrest, P. E. Burrows, *Organic electroluminescent Materials and Devices*. Amsterdam, **1997**, Ch. 13.

29. A. J. Hudson, M. S. Weaver, *Organic Electroluminescence*, In: Functional Organic and Polymeric Materials, John Wiley & Sons, **2000**.
30. Phys. Status Solidi A. 211, No. 9, **2014**, 2035–2039.
31. U. Mitschke, P. Bauerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1471.
32. A. Greiner, *Polym. Adv. Technol.*, **1998**, 9, 371.
33. F. Chen, P. G. Mehta, L. Takiff, R. D. McCullough, *Mater. Chem.*, **1996**, 6, 17.
34. D. H. Hwang, S. T. Kim, H. K. Shim, A. B. Holmes, S. C. Moratti, *Chem. Commun.*, **1996**, 2241.
35. Q. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7416.
36. Jutand, A., *Mechanisms of the Mizoroki–Heck Reaction*. John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK. **2009**.
37. P. A. Byrne, *Investigation of reactions involving pentacoordinate intermediates. The mechanism of Wittig reaction*, Springer, Berlín, **2012**.
38. F. Chef, P. G. Metha, L. Takiff, R. D. McCullough, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1763.
39. J. C. Carter, I. Grizzi, S. K. Heeks, D. J. Lacey, S. G. Latham, P. G. May, O. R. Panaos, K. Pichler, C. R. Towns, H. F., *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 34.
40. Y. Morisaki, T. Ishida, Y. Chujo. *Macromol.* **2003**, 35, 7872.

ANEXOS

1. Caracterización óptica en solución.

1.1. Espectros de absorción y emisión.

Los espectros de absorción y emisión en solución se obtuvieron en cloroformo grado HPLC marca *Aldrich*. Los barridos se hicieron usando: un espectrofotómetro Cary 50 Bio y un fluorímetro Cary Eclipse en diferentes rangos desde los 200 nm hasta los 900 nm.

El coeficiente de absorbitividad molar ϵ se obtuvo mediante la ecuación de la ley de Lambert y Beer, de acuerdo con la ecuación 1.

$$(1) \quad A = \epsilon bc$$

Donde:

A: Absorbancia.

ϵ : Coeficiente de absorbitividad molar.

b: Longitud de paso óptico.

c: Concentración.

1.2. Cálculo de la energía de banda gap (E_g)

El valor de energía de banda gap se obtuvieron de los espectros de absorción. Se calcula mediante la ecuación 2.

$$(2) \quad E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde:

E_g : Energía de banda gap (eV).

h : Constante de Planck ($4.14 \cdot 10^{-15}$ eV•s)

c : Velocidad de la luz en el vacío ($3 \cdot 10^8$ m/s).

λ : Longitud de Onda (m).

Para el cálculo de la banda gap se tomó como λ , la longitud de onda donde la absorbancia comienza a crecer trazando una línea tangente al inicio de la curva de absorción, como se muestra en la figura 1.

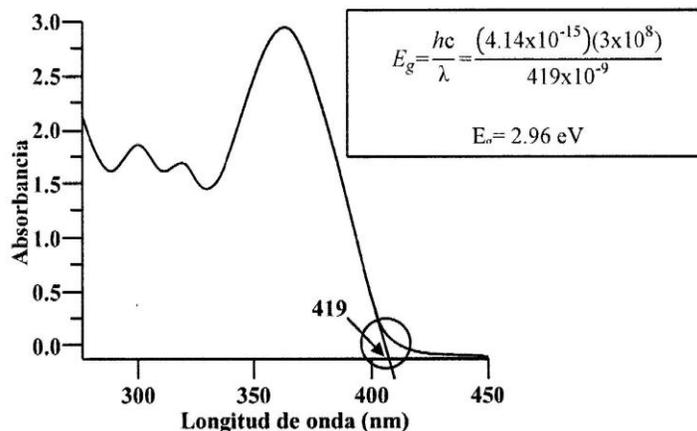


Figura 1. Cálculo de la banda gap E_g en el espectro de absorción.

1.3. Cálculo de desplazamiento de Stokes.

Se le llama así a la reducción de energía de un fotón en cierto proceso, esto es la diferencia que existe (en unidades de longitud de onda) entre el máximo de la banda de absorción y el máximo de la banda de emisión como se observa en la figura 2.

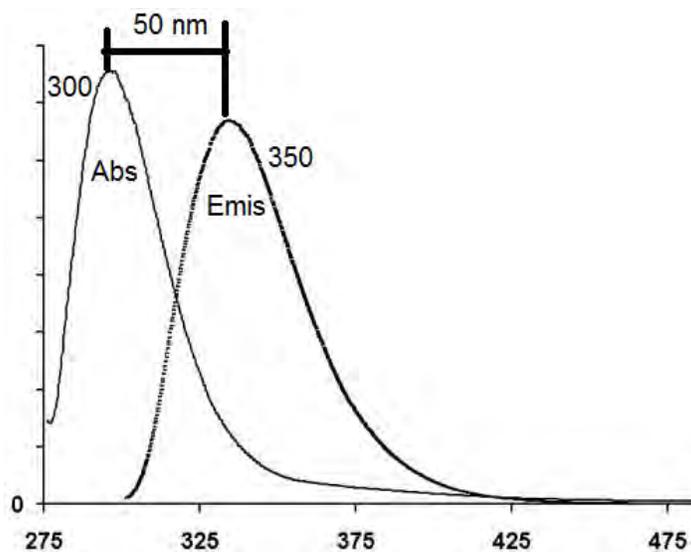


Figura 2. Cálculo del desplazamiento de Stokes.

Cuando una molécula absorbe luz, entra en un estado electrónico excitado, el desplazamiento de Stokes ocurre porque la molécula tiene pequeñas pérdidas de la energía absorbida antes de liberarla como fluorescencia.

1.4. Cálculo del rendimiento cuántico φ .

El rendimiento cuántico de una molécula fluorescente es: la fracción de fotones resultante entre los fotones absorbidos y los fotones emitidos. Esta relación está dada por la ecuación 3.

$$(3) \quad \varphi = \frac{\# \text{ fotones emitidos}}{\# \text{ fotones absorbidos}} = \frac{k_f}{\sum k_i}$$

Donde:

k_f : Constante de velocidad de fluorescencia.

$\sum k_i$: Constantes de velocidad de todos los procesos de desintegración desde el primer estado excitado del fluoróforo.

Para el cálculo del rendimiento cuántico se usó la metodología descrita por Chujo⁴⁰ la cual se basa en la relación que existe entre la absorbancia y la fluorescencia para soluciones diluidas. La constante de proporcionalidad k_f depende de la lámpara de excitación, la cual es un parámetro desconocido y varía con el paso de los días. Debido a esto se requiere hacer a la par el mismo estudio para un estándar y de esa forma restar ese parámetro.

El estándar que se escogió como referencia para dicho estudio fue el sulfato de quinina, el cual se disuelve en una solución de agua con ácido sulfúrico a una concentración de 0.1 M y presenta un valor de rendimiento cuántico de 0.54.

Una vez obtenidos los espectros de absorción y emisión se procede al cálculo del rendimiento cuántico mediante la ecuación 4.

$$(4) \quad \varphi_{muestra} = \varphi_{std} \left(\frac{A_{std} * F_{muestra}}{F_{std} * A_{muestra}} \right) * \left(\frac{\eta_{muestra}}{\eta_{std}} \right)^2$$

Donde:

$\varphi_{muestra}$: Rendimiento cuántico de la muestra.

φ_{std} : Rendimiento cuántico del estándar.

A_{std} : Absorbancia del estándar.

$A_{muestra}$: Absorbancia de la muestra.

F_{std} : Fluorescencia del estándar.

$F_{muestra}$: Fluorescencia de la muestra.

η_{std} : Índice de refracción del disolvente del estándar.

η_{std} : Índice de refracción del disolvente de la muestra.

Los cálculos de rendimiento cuántico fueron hechos por medio del software: a | e - UV-Vis-IR spectral software (versión 2.2). Dicho software basa el cálculo del rendimiento cuántico en la ecuación 4.