



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE RESORCINAREN-PORFIRIN
DENDRÍMEROS TIPO PAMAM**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

PEDRO HERNÁNDEZ LUIS DANIEL



MÉXICO, Cd Mx.

AÑO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: MÉNDEZ STIVALET JOSÉ MANUEL

VOCAL: Profesor: DEL RÍO PORTILLA JOSÉ FEDERICO

SECRETARIO: Profesor: MARTÍNEZ GARCÍA MARCOS

1er. SUPLENTE: Profesora: MENES ARZATE MARTHA

2do. SUPLENTE: Profesor: MENDOZA PÉREZ JACINTO EDUARDO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 6-C, INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DR. MARCOS MARTÍNEZ GARCÍA

SUPERVISOR TÉCNICO:

DRA. SANDRA CORTEZ MAYA

SUSTENTANTE:

PEDRO HERNÁNDEZ LUIS DANIEL

Tabla de contenido

Lista de abreviaturas.....	i
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Antecedentes	4
2.1 Calixarenos	5
2.1.1 Nomenclatura de los calixarenos	6
2.1.2 Conformaciones de los calix[4]arenos	8
2.2 Resorcinarenos	10
2.2.1 Síntesis de los resorcinarenos	11
2.2.2 Conformaciones de los resorcinarenos	12
2.3 Dendrímeros.....	14
2.3.1 Un poco de historia.....	14
2.3.2 Estructura de los dendrímeros	17
2.3.3 Métodos de síntesis.....	18
2.4 Porfirinas	22
2.4.1 Introducción	22
2.4.2 Nomenclatura	24
2.4.3 Síntesis de porfirinas	24
2.5 OLEDs.....	27
2.5.1 Antecedentes.....	27
2.5.2 Clasificación de los OLEDs.....	28
2.5.3 Composición y funcionamiento de un OLED	29
2.5.4 Técnicas de deposición de la capa orgánica.....	30
Capítulo 3. Objetivos.....	32
3.1 Objetivo general	33
3.2 Objetivos particulares	33
Capítulo 4. Material y equipo.....	34
4.1 Equipos	35
4.2 Reactivos y disolventes	36
Capítulo 5. Sección experimental.....	38
5.1 Síntesis de los resorcinaren-dendrímeros	39
5.1.1 Síntesis de los resorcinarenos como centros dendríticos.....	39
5.1.2 Síntesis de los resorcinaren-dendrímeros G 0.5	42
5.1.3 Síntesis de los resorcinaren-dendrímeros G 1.0	45
5.1.4 Síntesis de los resorcinaren-dendrímeros G 1.5	48
5.1.5 Síntesis de los resorcinaren-dendrímeros G 2.0	51
5.2 Síntesis de la porfirina	54

5.2.1 Síntesis de la 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina	54
5.2.2 Síntesis de la 5-(4-(metil-2-fenoxiacetato)-10,15,20-trifenilporfirina	56
5.3 Síntesis de los resorcinaren-porfirin dendrímeros.....	58
5.3.1 Síntesis de los resorcinaren-porfirin dendrímeros G 1.0	58
5.3.2 Síntesis de los resorcinaren-porfirin dendrímeros G 2.0	61
Capítulo 6. Análisis de resultados.....	64
6.1 Obtención de los resorcinaren-dendrímeros	65
6.1.1 Obtención de los resorcinarenos	65
6.1.2 Obtención de los resorcinaren-dendrímeros G 0.5.....	69
6.1.3 Obtención de los resorcinaren-dendrímeros G 1.0.....	73
6.1.4 Obtención de los resorcinaren-dendrímeros G 1.5.....	77
6.1.5 Obtención de los resorcinaren-dendrímeros G 2.0.....	81
6.2 Obtención de la porfirina	85
6.2.1 Obtención de la 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina	85
6.2.2 Obtención de la 5-(4-(metil-2-fenoxiacetato)-10,15,20-trifenilporfirina	86
6.3 Obtención de los resorcinaren-porfirin dendrímeros	88
6.3.1 Obtención de los resorcinaren-porfirin dendrímeros G 1.0.....	88
6.3.2 Obtención de los resorcinaren-porfirin dendrímeros G 2.0.....	90
6.3.3 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y fluorescencia.....	93
Capítulo 7. Absorción y emisión	96
7.1 Espectroscopía de UV-vis y de emisión de los resorcinarenos.....	97
7.2 Espectroscopía de UV-vis y de emisión de los resorcinaren-dendrímeros	98
7.3 Espectroscopía de UV-vis y de emisión de las porfirinas y de los resorcinaren-porfirin dendrímeros	100
Capítulo 8. Conclusiones	103
Capítulo 9. Bibliografía	105
Capítulo 10. Anexos	108
10.1 Cálculo de la Banda Gap Óptica.....	109
10.2 Cálculo del desplazamiento de Stockes	110
10.3 Cálculo del rendimiento cuántico de fluorescencia	110

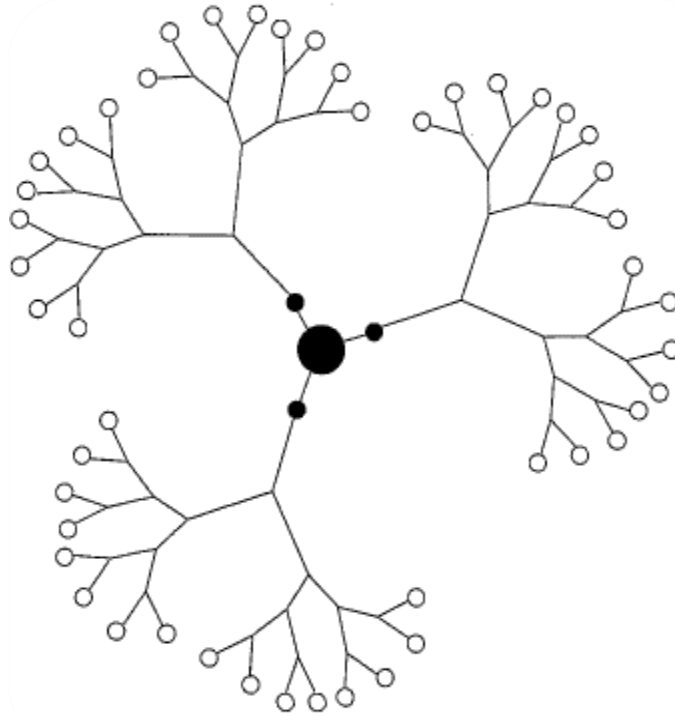
Lista de abreviaturas

°C: Grado Celsius	IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
Å: Armstrong	J: Constante de acoplamiento
λ: Longitud de onda	K₂CO₃: Carbonato de potasio
δ: Desplazamiento químico	KBr: Bromuro de potasio
Ar: Aromático	LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
CDCl₃: Cloroformo deuterado	m: multiplete
CD₃OD: Metanol deuterado	MALDI: Matrix assisted laser desorption ionization
CHCl₃: Cloroformo	PAMAM: Poliamidoamino
CH₂Cl₂: Diclorometano	MeOH: Metanol
cm⁻¹: centímetros a la menos uno	MHz: Megahertz
DMSO: Dimetil sulfóxido	mL: Mililitro
Eg: Energía de banda gap	nm: Nanometro
EM: Espectrometría de masas	OLED: Organic Light-Emitting Diode
ESI: Electrospray ionization	ppm: Partes por millón
EtOH: Etanol	Q_f: Rendimiento cuántico
eV: Electrón-volts	RMN ¹H: Resonancia Magnética Nuclear de protón
FAB⁺: Fast atom bombardment	RMN ¹³C: Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13
HCl: Ácido clorhídrico	s: Singulete
HPLC: High Performance Liquid Chromatography	sa: Señal ancha
HOMO: Highest Occupied Molecular Orbit	
IR: Espectroscopía de infrarrojo	

TOF: Time of light

UV-vis: Ultravioleta-visible

TTP: Tetraphenyl porphyrin



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Los OLEDs han tenido un gran desarrollo desde el descubrimiento de la conductividad de moléculas orgánicas. Las características de estos materiales permiten ser utilizados en una amplia gama de dispositivos electrónicos y abren un nuevo panorama en el desarrollo de nuevas tecnologías, principalmente en la fabricación de pantallas táctiles cada vez más avanzadas y con un mayor número de funciones.

Los dendrímeros representan una opción muy interesante para el desarrollo de OLEDs, dado que son macromoléculas que cuentan con propiedades únicas, tales como: baja polidispersidad; pueden ser funcionalizados para modificar sus propiedades químicas y físicas; y, la capacidad de procesado en disolución. Actualmente los dendrímeros se han presentado como una alternativa muy importante para la fabricación de OLEDs; ya que su estructura les permite funcionar tanto como emisores y captadores debido a la particularidad de canalizar la energía de manera geométrica en toda la molécula.

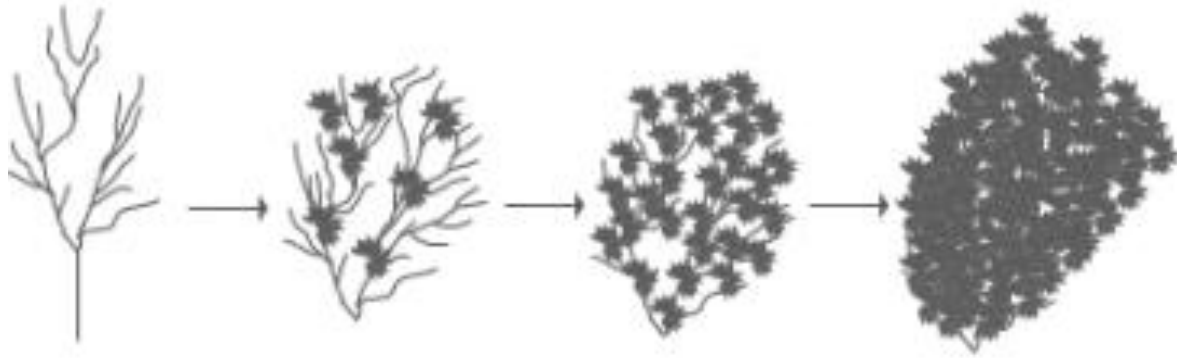
En el presente trabajo, se realizó la síntesis y caracterización de dendrímeros que contienen porfirinas como grupos periféricos. La síntesis de estos compuestos se realizó a través del método divergente, comenzando con la formación de los resorcinarenos que fueron utilizados como el núcleo dendrítico. Posteriormente, los brazos dendríticos de primera generación se sintetizaron mediante una reacción de *o*-acilación y una aminólisis. Después, los dendrímeros de segunda generación se obtuvieron por medio de una reacción de adición tipo Michael y nuevamente una aminólisis.

Por otro lado, la síntesis de la porfirina se llevó a cabo por medio de una reacción de multicomponentes entre el *p*-hidroxibenzaldehído, benzaldehído y pirrol, seguida de una reacción de *O*-acilación. Finalmente, se hicieron reaccionar tanto

los dendrímeros de primera como de segunda generación con la porfirina O-acilada para la obtención de los resorcinaren-porfirin-dendrímeros.

Todos los compuestos sintetizados fueron caracterizados por RMN ^1H , ^{13}C , espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas, espectroscopía UV-vis, espectrometría de masas, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fluorescencia y análisis elemental.

Finalmente, se realizaron pruebas de absorción y emisión para estudiar las propiedades optoelectrónicas de cada uno de los compuestos y, de ésta manera, poder determinar su posible aplicación como OLEDs.



CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 CALIXARENOS

Los calixarenos son $[1_n]$ metaciclofanos que se obtienen a partir de la condensación de fenoles y formaldehído en diferentes condiciones. Como tal, estos compuestos se conocen desde hace mucho tiempo¹, pero es a finales de los setentas, cuando se determinó su estructura en disolución² y estado sólido³. La química de estos compuestos comenzó en los laboratorios de Adolph von Bayer; quien hizo reaccionar fenol con formaldehído en condiciones ácidas, obteniendo un producto resinoso, el cual no pudo caracterizar. Años después Zinke, un químico austriaco volvió a ésta problemática, sólo que él utilizó el *p-tert*-butilfenol, formaldehído en condiciones básicas, obteniendo un sólido cristalino que fundía a más de 300 °. Zinke propuso una estructura tetracíclica para el producto con base en evidencias experimentales. No obstante, Gutsche fue el primero en nombrar a estos compuestos como calix[4]arenos, el cual proviene del latín *calix* que significa vaso y areno que indica la presencia de los cuatro grupos arilos⁴, (Figura 1).



Figura 1. Comparación de la estructura de una calixareno con un cáliz.

¹ **a)** A. Zinke., E. Ziegler, *Ber.* 74B, **1941**, 205, 1729; **b)** J.W. Cornforth, P. D'arcy Hart, G.A. Nichollis, J.A. Stock, *Brit. J. Pharmacol.* **1955**,10, 73; **c)** J.W.Cornforth, E.D. Morgan, K.T. Potts, R.J.W. Reees, *Tetrahedron*, **1973**, 29, 1659; **d)** T. Kappe, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*,**1994**, 9, 3.

² C. D. Gutsche, Muthukrishan R., *J. Org. Chem.*,**1978**, 43, 4905.

³ G.D. Andreetti., R. Ungaro, A. Pochini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,**1979**, 1005.

⁴ C. D. Gutsche, *Calixarenes an introduction*, RCS Publishing, Cambridge, **2008**.

Existen tres grandes grupos de calixarenos:

- **Calixarenos tipo 1:** Mejor conocidos como 1_n -ciclofanos, son estructuras cíclicas que no contienen ningún grupo funcional, (Figura 2).
- **Calixarenos tipo 2:** Son ciclooligómeros derivados del fenol, (Figura 2).
- **Calixarenos tipo 3:** Estos ciclooligómeros son derivados del resorcinol. También se conocen como calix[4]resorcinarenos, resorcarenos, resorcin[4]arenos o simplemente resorcinarenos, (Figura 2).

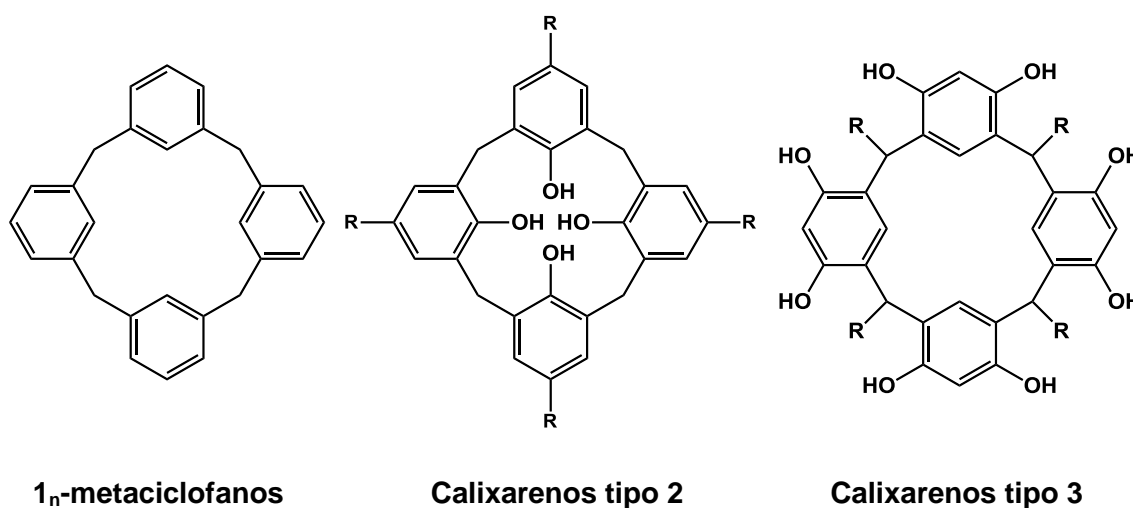


Figura 2. Estructura de los tres tipos de calixarenos.

2.1.1. Nomenclatura de los calixarenos

Inicialmente, el nombre de calixareno se utilizó para los tetrámeros cíclicos derivados del fenol; sin embargo se ha ampliado para ciclooligómeros con un número de arilos mayor a 4. Para denotar el número de anillos en el macrociclo se colocan corchetes entre las palabras calix y areno con el respectivo número. En la nomenclatura general de estos compuestos, los grupos OH son tomados en cuenta, (Figura 3); sin embargo en una nomenclatura más sistemática la palabra calix[n]areno es aplicado a la estructura básica sin sustituyentes.

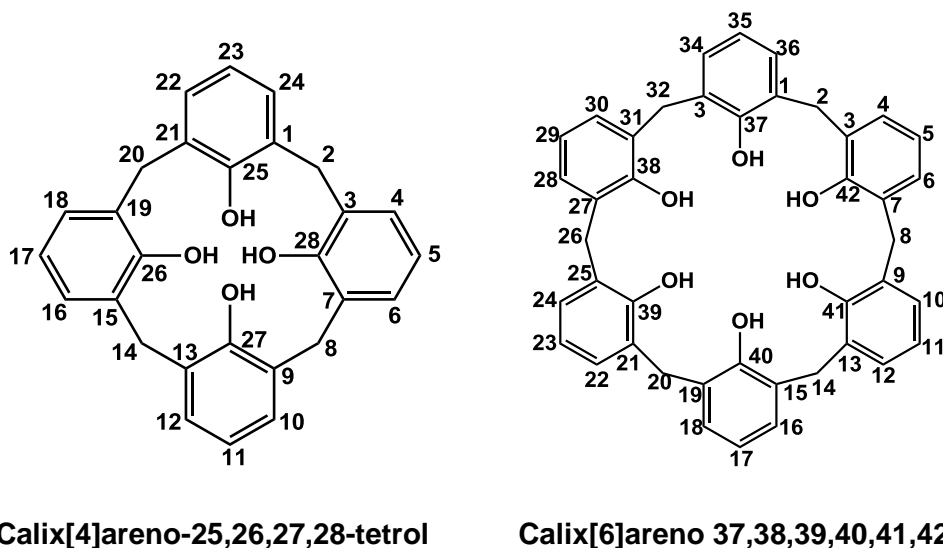


Figura 3. Nomenclatura de los calixarenos.

En los derivados de fenol y resorcinol, la orientación de los grupos OH dan lugar a las formas *endo*-OH calix[n]arenos o *exo*-OH calix[n]arenos. En la primera, los grupos OH se encuentran dirigidos hacia el centro del macrociclo; mientras que en la segunda, los grupos OH se encuentran orientados lo más alejados del centro, (Figura 4).

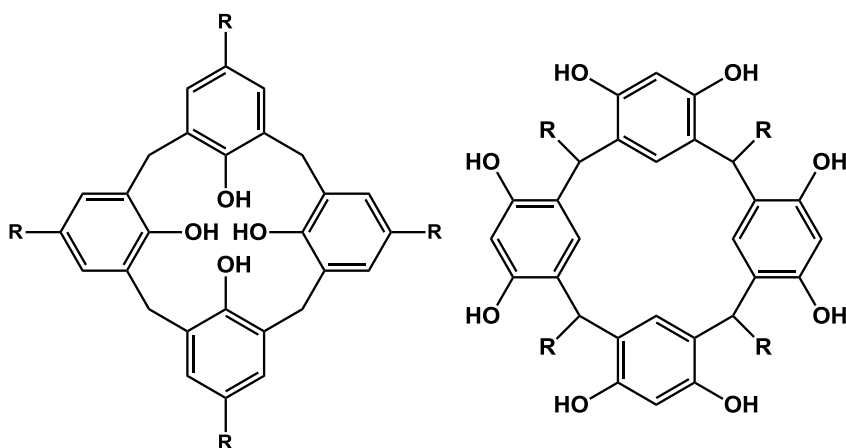


Figura 4. Forma *endo*-OH y *exo*-OH de los calix[n]arenos.

Por otro lado, se pueden distinguir dos regiones en los calixarenos: la región de los grupos OH y la región de los sustituyentes en la posición para del anillo aromático, las cuales son llamadas borde superior y borde inferior respectivamente⁵, (Figura 5). Aunque, también se han utilizado los términos borde estrecho para referirse al borde inferior y borde amplio para el borde superior.

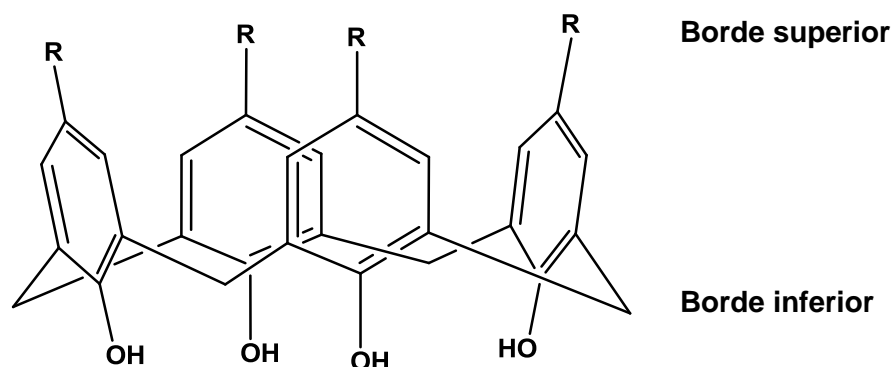


Figura 5. Borde superior e inferior en un calix[4]areno.

2.1.2. Conformaciones de los calix[4]arenos

Los experimentos a temperatura variable de RMN ¹H de un calix[4]areno sintetizado por el grupo de Kämmerer⁶ mostró un singulete para el metileno puente a altas temperaturas, mientras que a bajas temperaturas se observaba un doblete; éste fenómeno indicaba los cambios de conformación que podían sufrir estos macrociclos en disolución, (Figura 6).

Cornforth¹ reconoció que los calix[4]arenos eran capaces de asumir cuatro conformaciones, en las que los grupos arilo se orientaban hacia abajo (“d”) o hacia arriba (“u”) con respecto a un plano imaginario que generaban los metilenos. Posteriormente, Gutsche⁷ nombró a éstas cuatro conformaciones como cono

⁵ L. Mandolini, R. Ungaro, *Calixarenes in action*, Imperial College Press, London, **2000**.

⁶ H. Kammerer, G. Happel, F. Caesar, *Makromol. Chem.*, **1972**, 162, 179.

⁷ C. D. Gutsche, B. Dhawan, J. A. Levine, K. H. No, L. Bauer, *Tetrahedron*, **1983**, 39, 409.

(u,u,u,u), como parcial (u,u,u,d), 1,3 alternada (u,d,u,d) y 1,2 alternada (u,u,d,d), (Figura 7).

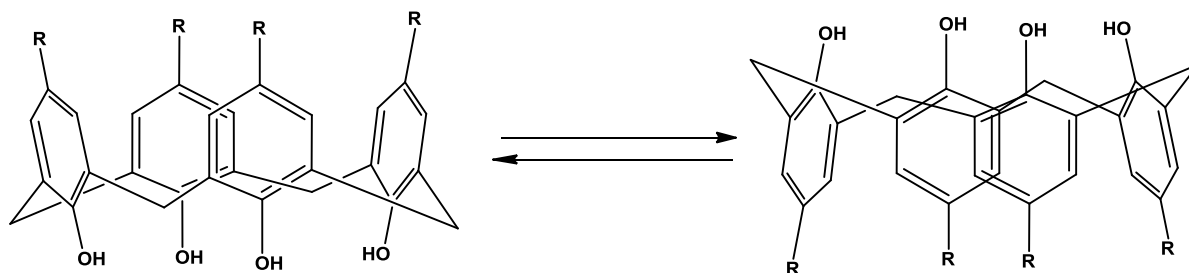


Figura 6. Inversión del anillo en un calix[4]areno

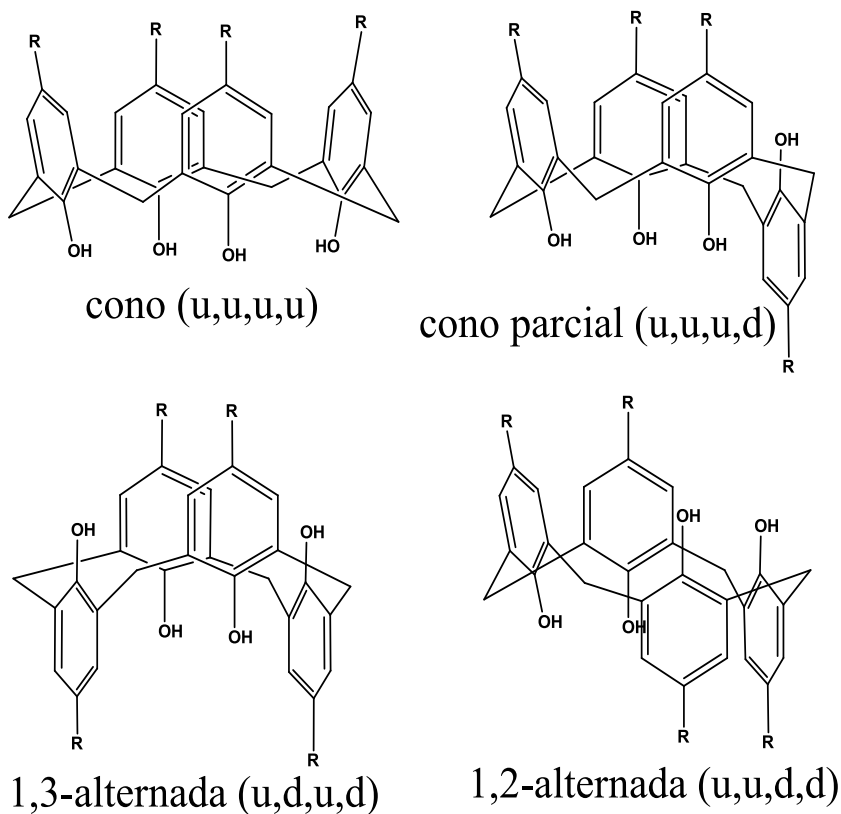


Figura 7. Conformaciones de los calix[4]arenos.

2.2 Resorcinarenos

En 1872, Adolf von Baeyer⁸ reportó la síntesis de tintas fenólicas a partir de la mezcla de resorcinol, benzaldehído y ácido sulfúrico concentrado, dando como resultado un producto rojo, el cual se tornó violeta en una disolución alcalina. En 1949, Nederl y Vogel⁹ estudiaron los productos de condensación entre el resorcinol y varios aldehídos alifáticos, proponiendo una estructura tetramérica para los productos de reacción. Finalmente, Erdtman¹⁰ logró determinar la estructura de estos compuestos mediante la difracción de rayos-X. El nombre oficial de la IUPAC para este compuesto (R_1 =alifático, R_2 = H) es: 2,8,14,20-tetraalquilpentaciclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octosa1(25),3(5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaeno-4,6,10,12,16,18,22,24-octol, (Figura 8).

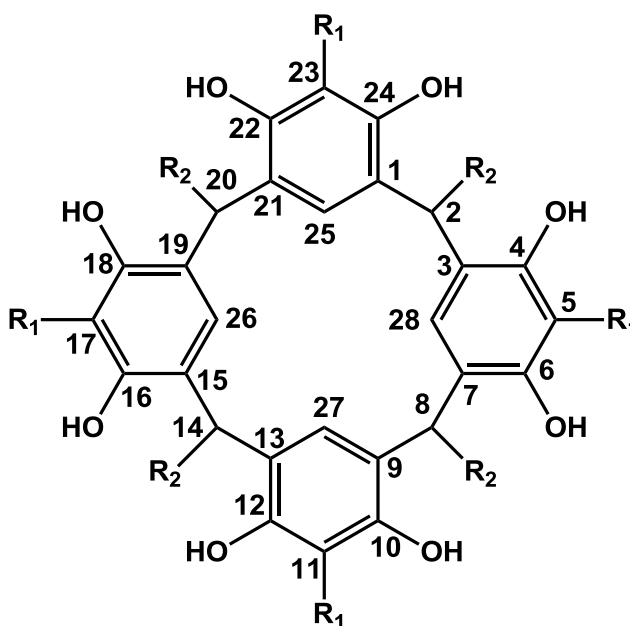


Figura 8. Resorcinareno reportado por Erdtman.

⁸ a) A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, **1872**, 5, 25; b) A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, **1872**, 5, 280.

⁹ J. B. Niederl, H. J. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 2512.

¹⁰ a) H. Erdtman, S. Högber, S. Abrahamsson, B. Nilsson, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 9, 1679; b) B. Nilsson, *Acta Chem. Scand*, **1968**, 22, 732.

Los resorcinarenos son tetrámeros aromáticos con propiedades únicas, su impacto en disciplinas como reconocimiento molecular, química supramolecular y en el área de materiales han encontrado aplicación como tectones supramoleculares y moléculas anfitrionas, componentes en cristales líquidos, fotoresistores, membranas selectivas, agentes modificantes de superficies, fases estacionarias de HPLC, canales mímicos iónicos y agentes extractores de metales.

2.2.1. Síntesis de los resorcinarenos

La condensación del resorcinol con aldehídos en catálisis ácida es interpretada en términos de intermediarios catiónicos y sustituciones electrofílicas aromáticas (Figura 9). Un estudio cinético y de modelado molecular de la reacción del resorcinol y el acetaldehído con catálisis ácida, concluye que la formación del calix[4]resorcinareno es al menos tan rápida como la cadena de propagación, que los productos macrocíclicos son mínimos de energéticos de la reacción y que los oligómeros de más de cuatro grupos arilos depolimerizan más rápido en comparación con la apertura del anillo, lo que promueve la formación de la especie tetramérica.

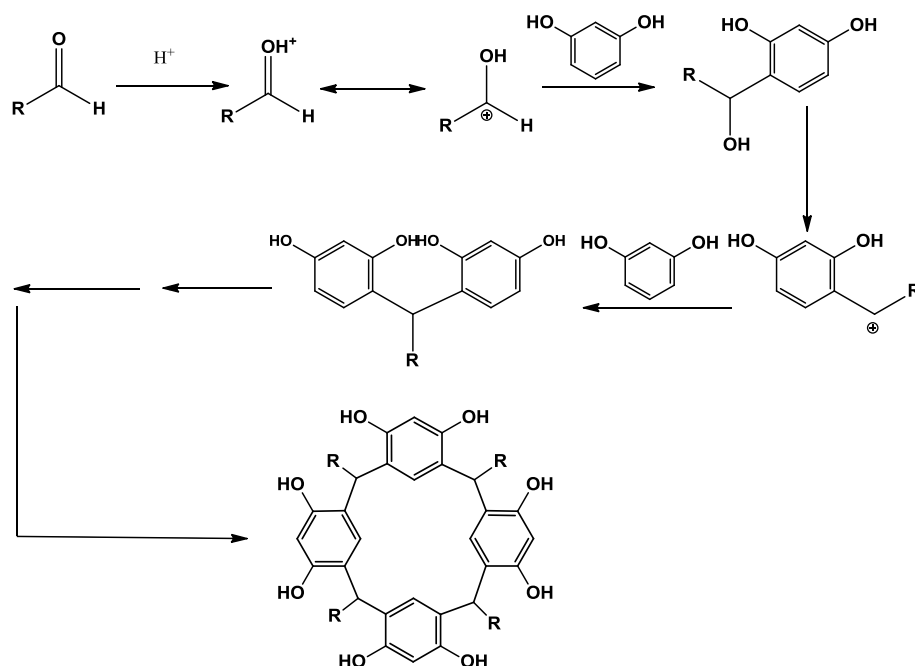


Figura 9. Condensación del resorcinol y aldehído con catálisis ácida para la formación del resorcinareno.

2.2.2. Conformaciones de los resorcinarenos

La preparación de los resorcinarenos a partir de aldehídos genera sustituyentes sobre los carbonos puente, provocando una estereoquímica compleja en estos compuestos. Se han identificado 5 conformaciones para los resorcinarenos, (Figura 10): corona (C_{4v} , cono), bote (C_{2v} , cono aplanado), silla (C_{2h} , cono parcialmente aplanado), silla de montar (D_{2d} , 1,3-alternada) y diamante (C_s). La obtención de alguno de estos conformómeros depende del tiempo de reacción, el aldehído que se utilice y el disolvente.

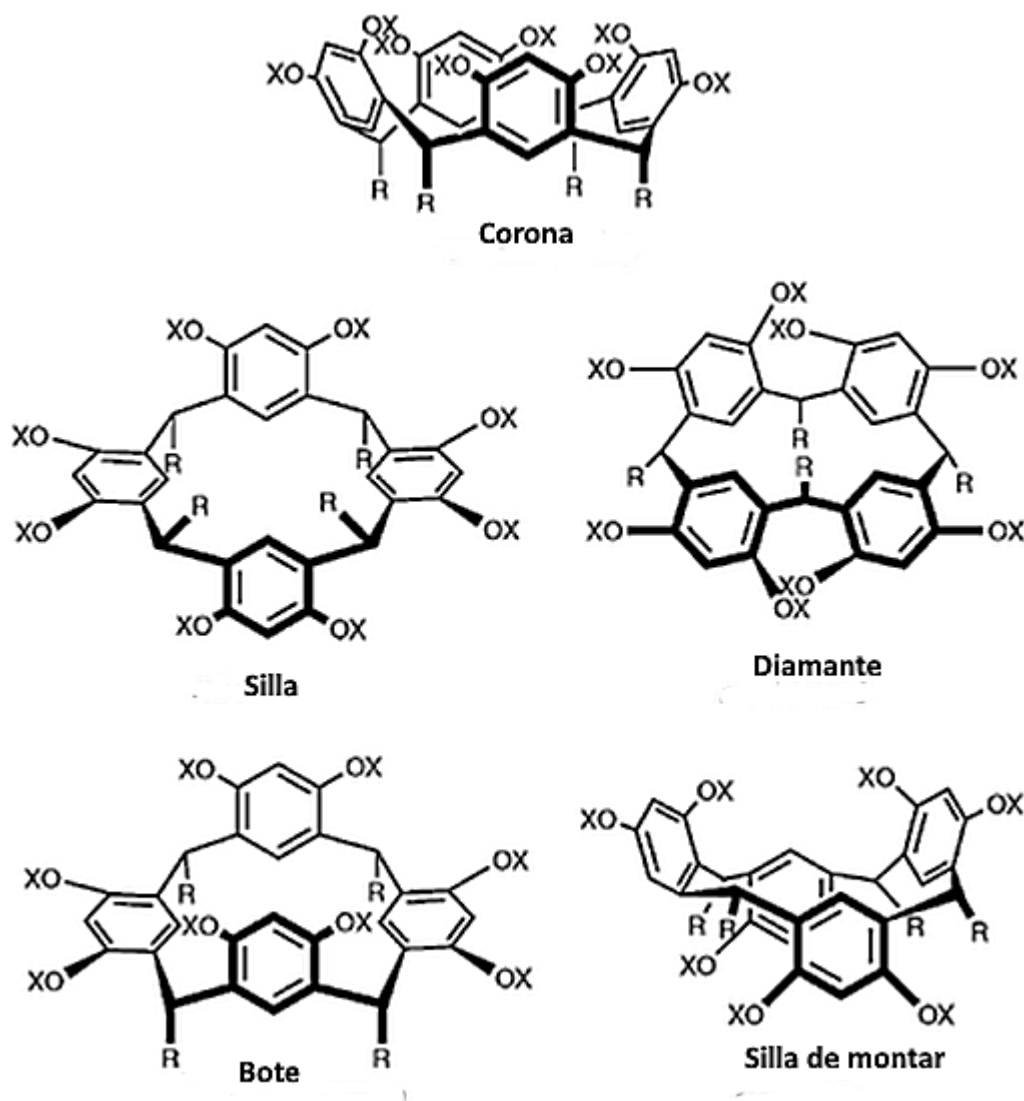


Figura 10. Conformaciones de los calix[4]resorcinarenos.

Los cuatro sustituyentes sobre los carbonos puente pueden encontrarse en posición *cis* (ccc), *cis-cis-trans* (cct), *cis-trans-cis* (ctc) o *trans-cis-trans* (tct), (Figura 11), lo cual provoca que exista un gran número de conformeros/isómeros.

Asimismo, también puede haber una interconversión en la orientación de los sustituyentes en los carbonos puente, en posiciones de baja energía axial (endo) o de alta energía ecuatorial (exo).

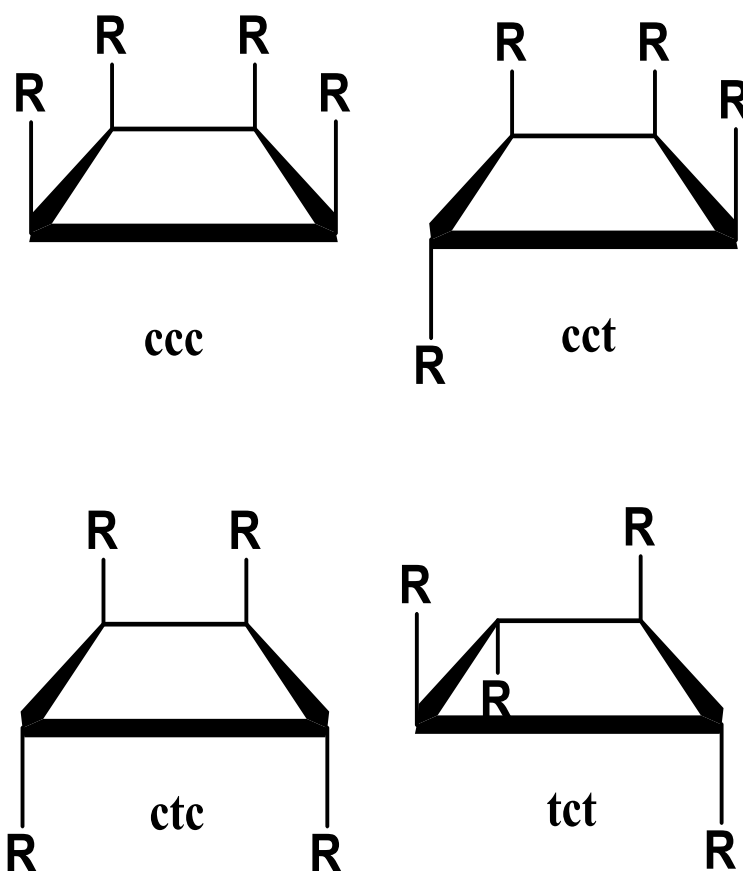


Figura 11. Configuración de los sustituyentes en los metilenos puente.

2.3 Dendrímeros

2.3.1 Un poco de historia.

La arquitectura dendrítica es quizá una de las formas más observadas en nuestro planeta. Innumerables ejemplos de estos patrones pueden encontrarse en sistemas tanto abióticos como biológicos¹¹, tales como: árboles, copos de nieve y neuronas, entre otros, (Figura 12). No está clara la razón por la que ésta topología se encuentra en una amplia escala de longitudes en sistemas biológicos; sin embargo, durante varios billones de años, la naturaleza ha proveído éstas estructuras para la optimización de extracción y distribución de energía, nutrientes, y el almacenamiento y recuperación de información¹².

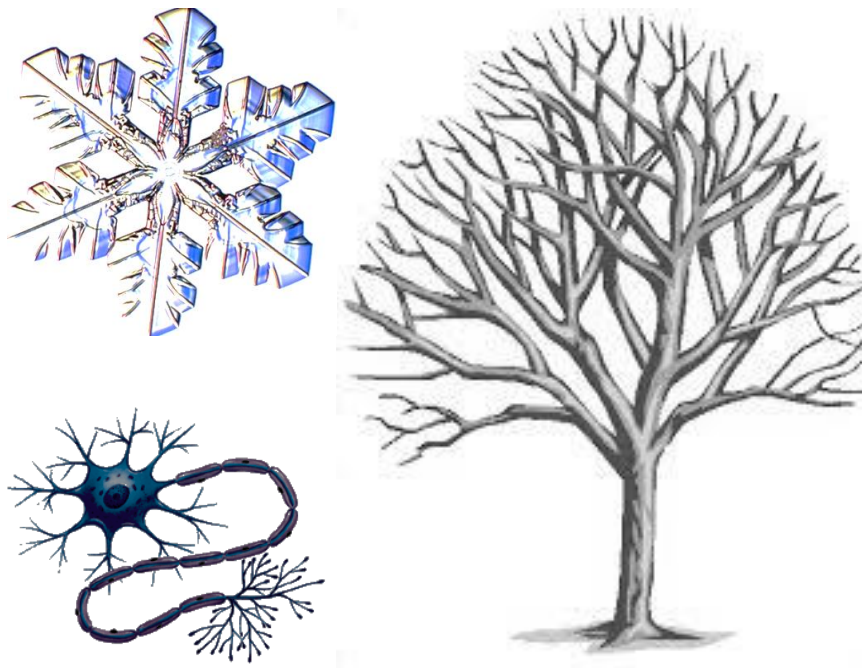


Figura 12. Ejemplos de estructuras dendríticas en la naturaleza.

¹¹ D. Thompson. *On Growth and Form*, Cambridge University Press, London, **1987**.

¹² J. M. Frétche, D.A. Tomalia, *Dendrimers and other dendritic polymers*, John Wiley & Sons, London, **2001**.

La primera síntesis exitosa de complejos dendríticos se dio hasta finales de 1970; lo cual requirió un cambio en las estrategias tradicionales de polimerización. Vögtle¹³ fue el primero en reportar el término de crecimiento con ramificaciones, (“síntesis en cascada”), él utilizó aminas de bajo peso molecular, (Figura 13), pero su síntesis tenía varios problemas ya que tanto la pureza como los rendimientos eran bajos y los métodos de purificación eran tediosos.

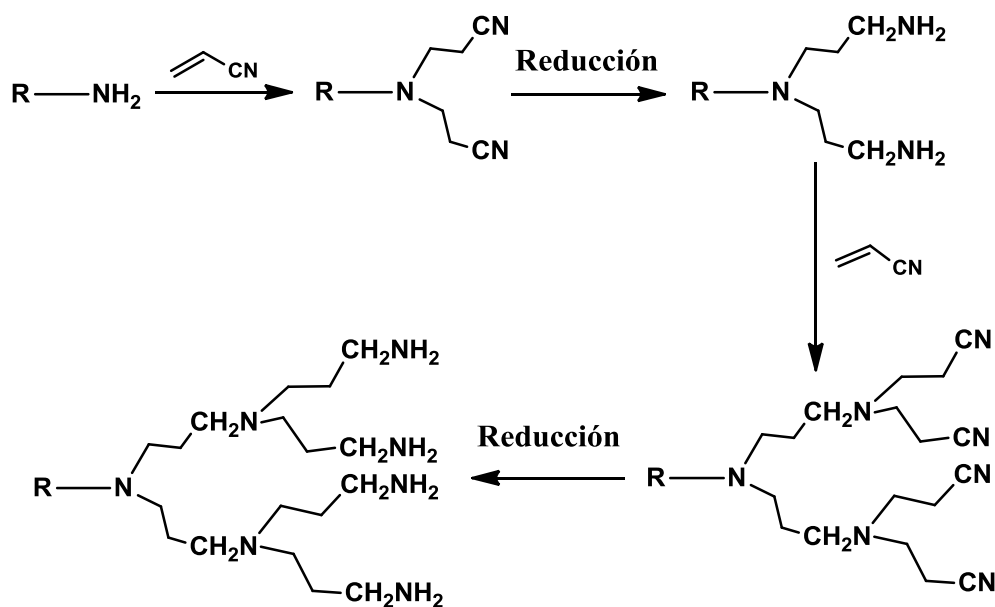


Figura 13. Síntesis en cascada de Vögtle.

En 1985, Tomalia¹⁴ y su grupo de investigación publicaron un artículo en el que se detallaba la preparación de los primeros dendrímeros, conocidos como PAMAM (Poliamidoamino), (Figura 14). Estos compuestos no poseían la problemática que tuvieron los productos que Vögtle. La caracterización de las nuevas macromoléculas permitió demostrar el control de la ocupación tridimensional como función de la forma, tamaño y disposición deseada de la funcionalidad orgánica¹¹.

¹³ E. Buhleier, W. Wehner and F. Vögtle, *Synthesis*, **1978**, 155.

¹⁴ D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J., Tokyo*, **1985**, 17, 117.

Ellos los nombraron polímeros “*starburst*”. En el mismo año, Newkome¹⁵ reportó la síntesis de arbores.

Para finales de 1980, Frétche, Hawker y Philippides¹⁶ establecieron una nueva ruta de síntesis, al comenzar la construcción del dendrímero desde la periferia y terminando en el centro dendrítico.

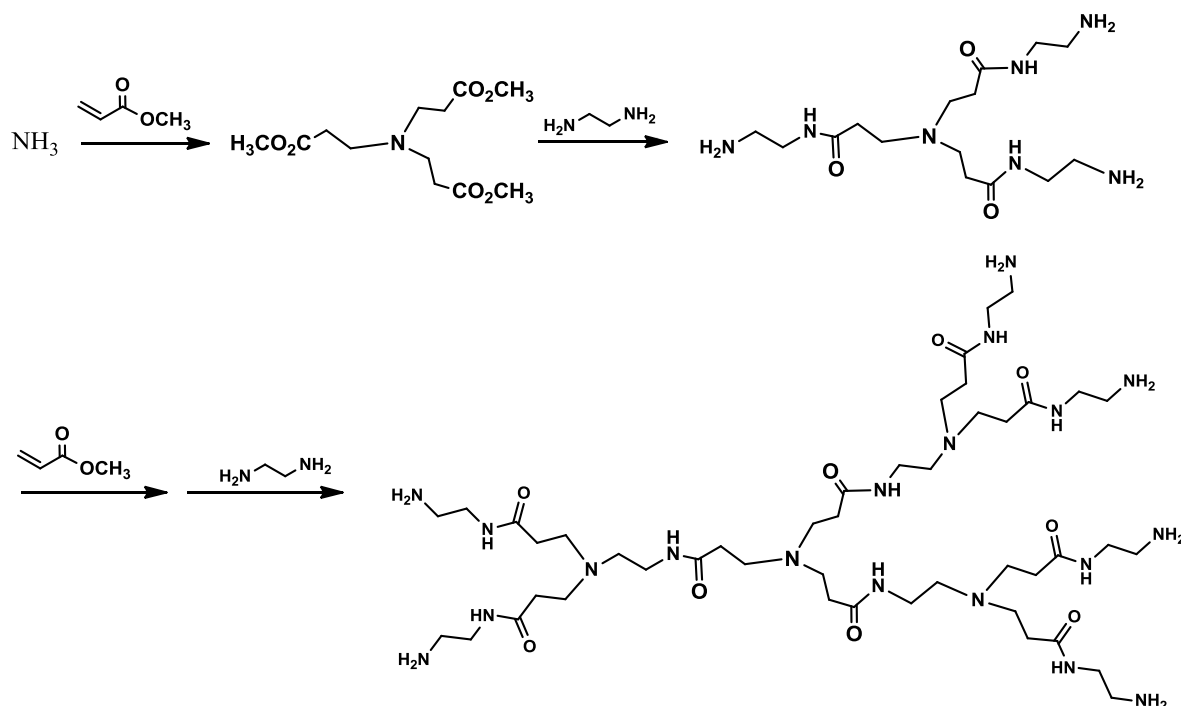


Figura 14. Síntesis original de Tomalia, primer dendrímero PAMAM.

Actualmente los dendrímeros tienen una gran variedad de aplicaciones, como: revestimientos, agentes activadores de superficies, catalizadores, modificadores de viscosidad, sensores al responder a estímulos (disolventes químicos y luz), termoplásticos, nuevos materiales eléctricos, aplicación en medicina farmacia y agentes descontaminantes. En el campo de la biomedicina se utilizan como agentes antitumorales, antivirales, agentes antibacterianos y transportadores de fármacos.

¹⁵ G. R. Newkome, Z. Q. Yao, G.R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2003.

¹⁶ C. J. Hawker, J.M. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7638.

2.3.2 Estructura de los dendrímeros

A diferencia de los polímeros hiper-ramificados, los dendrímeros poseen una estructura globular y estructuralmente son altamente ordenados. Poseen tres componentes arquitectónicos básicos, (Figura 15).

- a) **Núcleo:** Es el centro de información molecular a partir del cual el tamaño, forma, direccionalidad y multiplicidad son expresados vía covalentemente hacia las capas exteriores.
- b) **Capas interiores o de ramificación:** Consisten en unidades repetidas de ramificación. Es la región de amplificación que define el tipo y la cantidad de espacios vacíos internos que pueden ser unidos a los grupos terminales.
- c) **Grupos terminales:** Son grupos que se ubican en la periferia de la molécula y que dotan a la misma, de diferentes propiedades y llevan a cabo diferentes funciones.

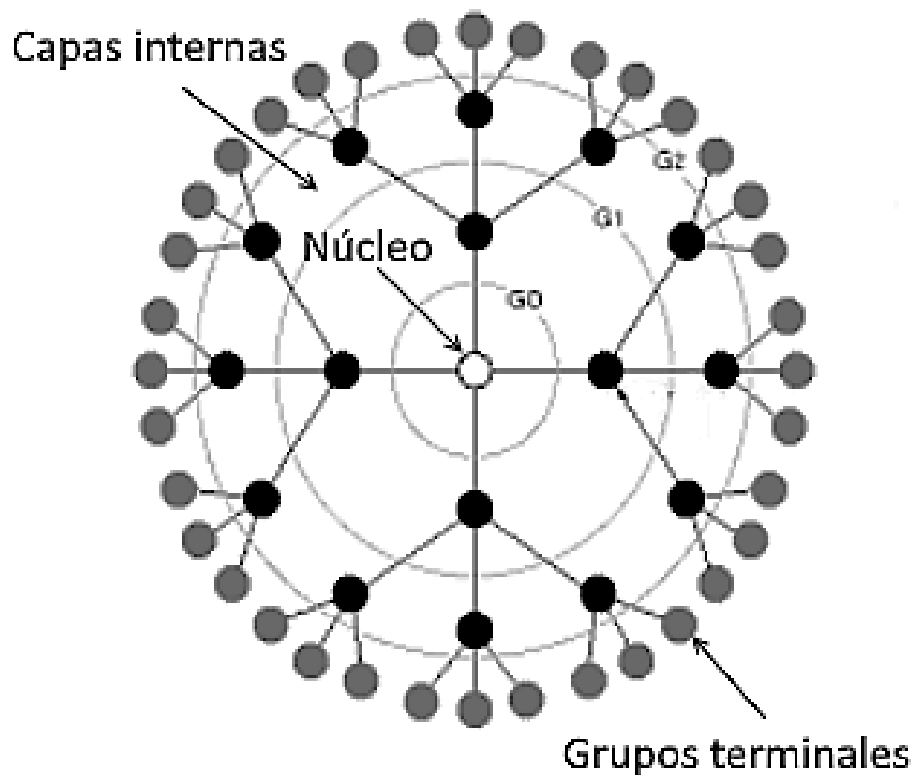


Figura 15. Estructura de un dendrímero.

La química de los dendrímeros, como cualquier otro campo de investigación tiene sus propios términos y abreviaciones¹⁷. Algunos de estos conceptos son:

Dendrón: Es la parte de molécula sin el núcleo, la cual es muy útil para la síntesis de dendrímeros, dado que éste puede prepararse mediante el ensamblaje de dos o más dendrones.

Generación: Son capas homoestructurales entre cada punto focal o de ramificación. El número de puntos focales que van desde el centro hacia la periferia del dendrímero corresponde al número de generación.

Capa: Es el espacio homoestructural entre el punto focal y el “espacio de generación”. La capa exterior se refiere al último punto de ramificación externo y la superficie dendrítica; mientras que la capa interior se utiliza para referirse al interior del dendrímero.

Grupo terminal: Se refiere al grupo ubicado en la superficie del dendrímero; aunque el término “grupo de superficie”, es inexacto ya que en algunos casos la molécula puede plegarse hacia su interior.

2.3.3 Métodos de síntesis

En general, la síntesis de dendrímeros implica estrategias de ensamble jerárquico, que requiere los siguientes componentes en su construcción:

Núcleo → Monómeros → elementos ramificados → Dendrones → Dendrímeros

Varios métodos para el ensamblaje de estos componentes han sido reportados, sin embargo, se pueden agrupar en dos grandes bloques: divergente y convergente.

¹⁷ U. Boas, J. B. Christensen, P. M. H. Heegard, *Dendrimers in medicine and biotechnology. New molecular tools*, RSC Publishing, UK, **2006**.

Método divergente

La construcción dendrítica divergente es resultado de una adición secuencial de monómeros que inician en un núcleo y proceden hacia el exterior hasta la superficie macromolecular¹⁸. El núcleo representa la generación cero y posee uno o más sitios reactivos; una generación está conectada mediante enlaces covalentes. El número de generaciones que pueden adicionarse depende de los sitios reactivos disponibles en el núcleo; para ello, se emplean dos operaciones básicas: (1) acoplamiento del monómero y (2) la desprotección o transformación del grupo terminal del monómero para crear una superficie reactiva funcionalizable, y así poder realizar el acoplamiento de un nuevo monómero. Una característica del método divergente, es el crecimiento exponencial del número de reacciones necesarias para la adhesión de cada capa subsecuente, (Figura 16).

Idealmente, todos los puntos de reacción deben ser ocupados. No obstante, en ocasiones se tiene un crecimiento defectuoso debido a reacciones incompletas en la molécula. Esto se da frecuentemente en número de generaciones altas. Por otra parte, la síntesis divergente da como resultado moléculas con un alto grado de simetría, sin embargo se han creado dendrímeros hetero-funcionalizables y de esta forma tener diferentes grupos terminales¹⁹.

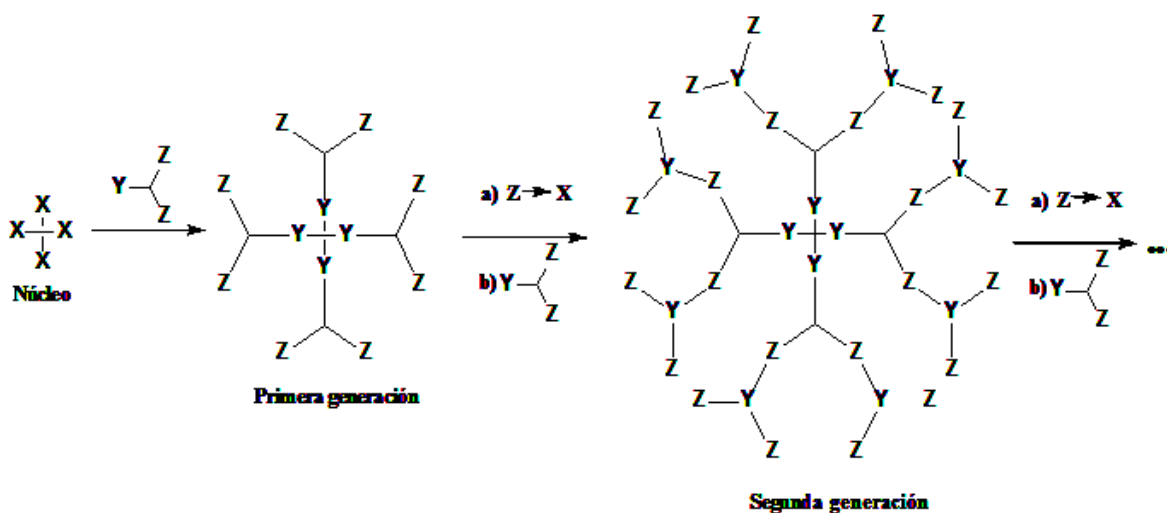


Figura 16. Método de síntesis divergente.

¹⁸ G.R. Newkome, F. Vögtle, *Dendritic molecules*, VCH, Germany, **1996**.

¹⁹ J.R. Morgan, M.J Cloninger, *Curr. Opin. Drug Discov. Develop.*, **2002**, 5, 966.

Método convergente

El modo de construcción dendrítica convergente es otra estrategia por la cual los dendrímeros son sintetizados de “afuera hacia dentro”, (Figura 17). Este concepto, inicialmente descrito por Fréchet y sus colaboradores, y poco después por Miller y Neenan²⁰ puede ser ilustrado por la adhesión de dos unidades terminales (1) que contenga un grupo reactivo X a un monómero (2) que posee un grupo funcional protegido Z, resultando en la preparación de la primera generación. La transformación del sitio activo ($Z \rightarrow X$); seguido del tratamiento con 0.5 equivalentes del monómero 2 permite el crecimiento a la siguiente generación.

Esta metodología representa una herramienta para la síntesis de dendrímeros asimétricos, o dendrímeros con mezcla de elementos estructurales; en lugar de unir dos segmentos iguales, dos segmentos diferentes son acoplados para obtener dendrímeros con una morfología heterogénea²¹. Esto ha abierto la puerta a la creación de dendrímeros con núcleos funcionalizables y por lo tanto, dando diferentes propiedades a la molécula de acuerdo a los dendrones utilizados en el paso final del proceso.

Una ventaja de este procedimiento es que se requiere un menor número de reacciones para la construcción de cada capa y la purificación es menos problemática que en la síntesis divergente. Sin embargo, la formación de enlaces químicos puede ser más difícil como resultado de interferencias estéricas.

²⁰ T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 346.

²¹ K.L. Wooley, C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 11496.

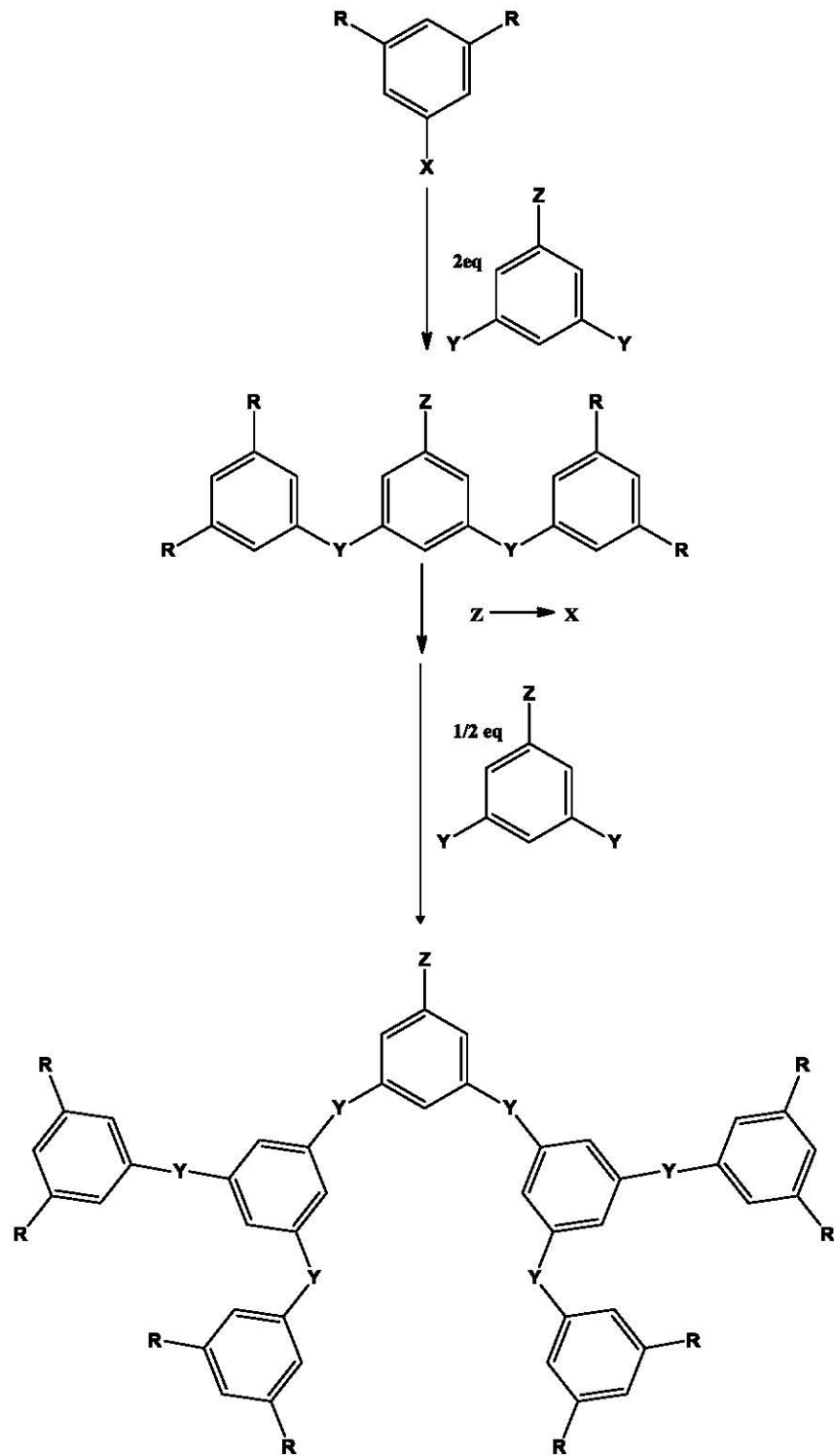


Figura 17. Método de síntesis convergente.

2.4 Porfirinas

2.4.1. Introducción

Las porfirinas son una clase de macrociclos naturales de gran importancia en nuestro mundo y han sido llamados los pigmentos de la vida²². Ésta designación refleja la importancia de estos compuestos en numerosos procesos biológicos. Algunos ejemplos de estos procesos los encontramos en los sistemas fotosintéticos, en los cuales las porfirinas convierten la luz en energía química necesaria para producir oxígeno; el cual a su vez es transportando por hemo-proteínas en algunos mamíferos, (Figura 18).

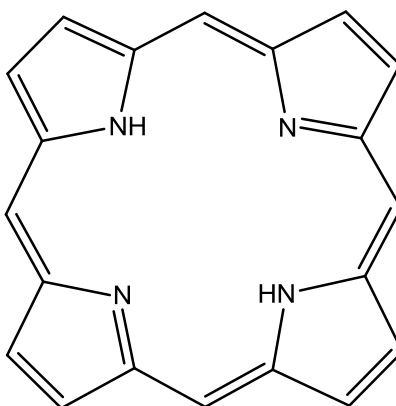


Figura 18. Estructura química de la porfirina.

Como ya se mencionó, estas estructuras juegan un papel muy importante en el desarrollo de procesos de vital importancia para los seres vivos. Por ejemplo, en la molécula de clorofila, (Figura 19a), la porfirina se encuentra coordinada a un átomo de magnesio, la cual se halla en los cloroplastos de las plantas. La hemoglobina, (Figura 19b) es necesaria para el transporte de oxígeno en varios de

²² a) A.R. Battersby, C. J. R. Fookes, G. W. J. Matcham, E. McDonald, *Nature*, **1980**, 285, 17; b) B. Kräutler, *Chimia*, **1987**, 41, 277.

los mamíferos y está coordinando un átomo de hierro; mientras que en los citocromos, (Figura 19c) también está unido a un átomo de hierro, los cuales participan en la cadena respiratoria.

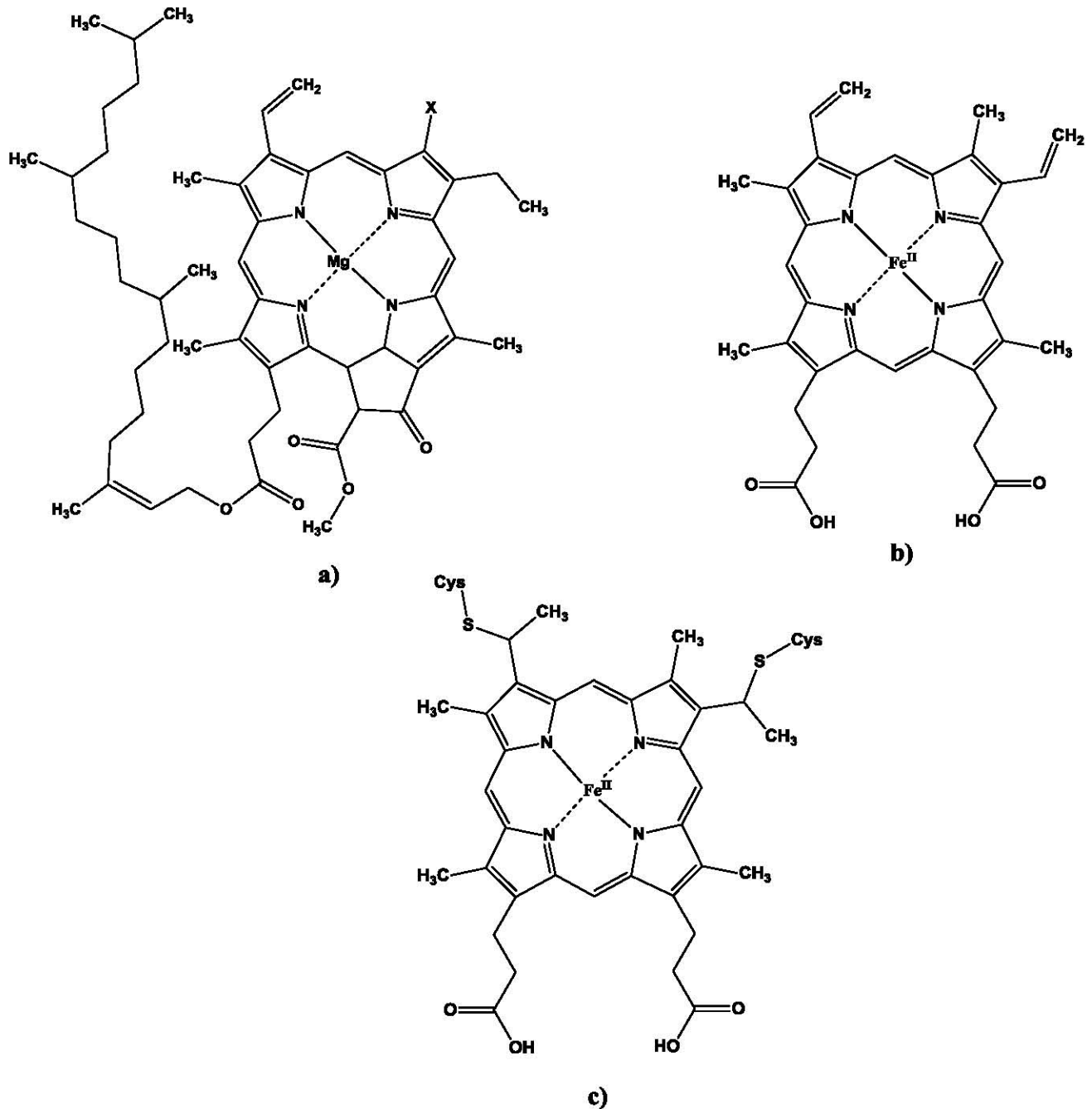


Figura 19. Estructuras de las moléculas de a) clorofila, b) hemoglobina y c) citocromo c.

2.4.2. Nomenclatura

En los anillos aromáticos de cinco miembros con un heteroátomo, como el pirrol, furano y tiofeno, las posiciones 2 y 5 se designan como posiciones alfa, mientras que las posiciones 3 y 4 se denominan posiciones beta. Ésta misma nomenclatura se utiliza cuando estos heterociclos se encuentran dentro de la estructura de un macrociclo. El término “meso” se usa para los átomos que se encuentran enlazando cada uno de los anillos aromáticos del macrociclo²³, (Figura 20).

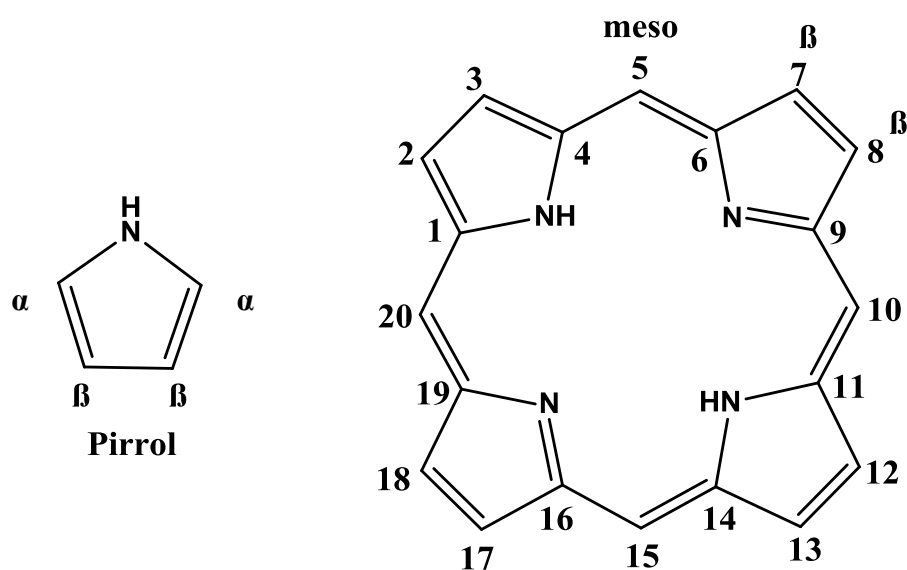


Figura 20. Nomenclatura y numeración de un anillo porfirínico.

2.4.3. Síntesis de porfirinas

En 1935, Fischer y Gleim²⁴ obtuvieron 17 mg de porfirina a partir de la condensación de 20 g de pirrol y aldehídos a reflujo en ácido fórmico. Al mismo tiempo, en 1935, Rothmund²⁵ publicó un documento acerca de la síntesis de

²³ J. L. Sessler, S. J. Weghorn, *Expanded, Contracted and Isomeric porphyrins*, PERGAMON, Great Britain, **1997**.

²⁴ H. Fischer, W. Gleim, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1935**, 521, 157.

²⁵ P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, 57, 2010.

porfirinas en la que utilizó pirrol y formaldehído en un medio anaeróbico, metanol y añadió pequeñas cantidades de piridina, obteniendo un rendimiento del 0.021%.

En 1959, Krol²⁶ reportó la síntesis de porfirina partiendo de 2-hidroximetilpirrol en ácido acético glacial y utilizando agentes peroxidantes como persulfato de potasio o peróxido de benzoilo, obteniendo un rendimiento del 5%. Posteriormente, Beitchman²⁷ realizó la misma reacción, solo que él utilizó una atmósfera de oxígeno como agente oxidante, sus rendimientos fueron ligeramente más altos que los de Krol, sin embargo la purificación era más sencilla.

Rothmund y Menotti²⁸ describieron la reacción entre 10 mL de pirrol y 20 mL de benzaldehído a 220 °C bajo atmósfera de nitrógeno por 48 horas para la obtención de la 5, 10, 15, 20-tetrafenilporfirina (TTP), con rendimientos de 1.7-2.0 mg, (Figura 21). La reacción de Rothmund se lleva a cabo en un tubo cerrado en un medio anaerobio en una solución de piridina, No obstante, los rendimientos son bajos, (menores al 5%) y el producto se ve contaminado por la presencia de la correspondiente clorina²⁹.

Ball y colaboradores³⁰ observaron que la adición de acetato de zinc a la reacción de benzaldehído y pirrol aumentaba el rendimiento de la TTP al 10%. Esta metodología representa la primera publicación sobre la síntesis de porfirinas mediante el efecto plantilla. Por otro lado, Adler, Longo y Shergalis³¹ mostraron que los rendimientos aumentaban considerablemente si la reacción se llevaba a cabo en un medio ácido y con sistema abierto. Mediante ésta propuesta obtuvieron rendimientos del 20% con una fácil purificación de la TTP, (Figura 22). Adler y sus colaboradores obtuvieron rendimientos del 35-40% en ácido acético, aunque la purificación fue más difícil.

²⁶ S. Krol, *J. Org. Chem.*, **1954**, 24, 2065.

²⁷ S. Beitchman, Ph.D. Thesis, University of Pennsylvania, Pennsylvania, **1966**.

²⁸ D. Dolphin, *The porphyrins volume 1 Structure and synthesis*, ACADEMIC PRESS, USA, **1978**.

²⁹ P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 267.

³⁰ R. H. Ball, G. D. Dorough, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 2278.

³¹ A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 3145.

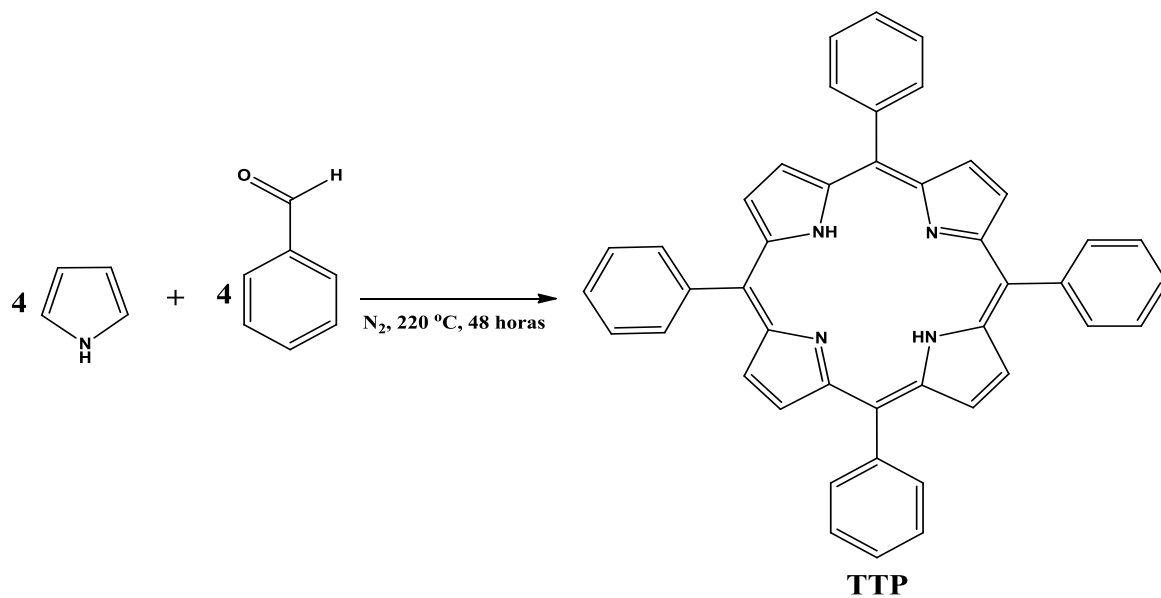


Figura 21. Síntesis de Rothemund para la obtención de la TTP.

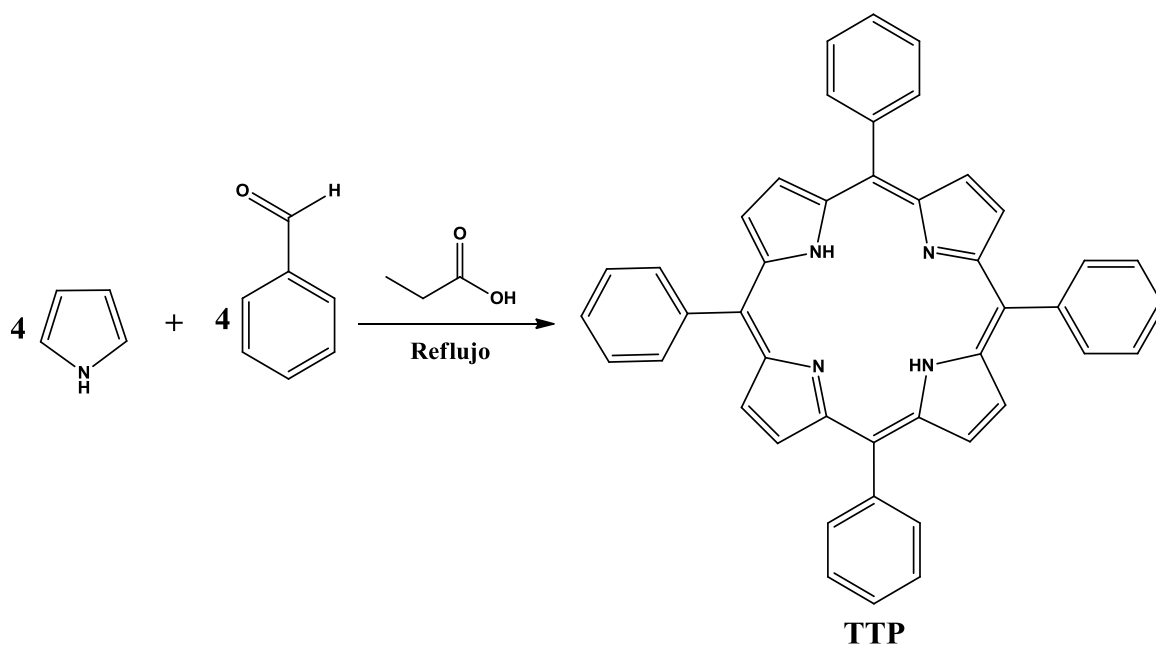


Figura 22. Síntesis de Adler y colaboradores para la obtención de la TTP.

2.5 OLEDs

2.5.1. Antecedentes

Un diodo orgánico emisor de luz, traducción del acrónimo en inglés de OLED (*Organic Light-Emitting Diode*), es un diodo que se basa en una capa electroluminiscente formada por una película de componentes orgánicos que reaccionan a una determinada estimulación eléctrica, generando y emitiendo luz por sí mismos³².

Los materiales orgánicos habían sido considerados como aislantes, hasta que a finales de los años 50 se demostró una pequeña conductividad en moléculas orgánicas. En los años 60 ya se tenía conocimiento de la electroluminiscencia controlada por corriente eléctrica en cristales de antraceno, sin embargo, la diferencia de potencial aplicada para generar una luminiscencia aceptable era mayor a 100 V. En 1977, Chiang y colaboradores³³ descubrieron un aumento en 11 órdenes de magnitud en la conductividad de un polímero al adicionar un halógeno en el poliacetileno, introduciendo el término de semiconductor orgánico.

Años después, en 1987, Tang y colaboradores³⁴ crearon dispositivos bicapa, basados en películas depositadas por vapor; las cuales consistían en una capa de transporte de huecos compuesta de una diamina y una capa emisora de tris (8-hidroxiquinoleina) aluminio (III) (Alq_3), generando una electroluminiscencia mayor a 1000 cd/cm^2 para una diferencia de potencial menor a 10 V. Éste diseño bicapa produjo un gran avance y representa el prototipo para la fabricación de OLEDs. En 1990, Burroughes y colaboradores³⁵ abrieron el camino hacia la investigación

³² P. C. Posada, J. M. Gil, P. M. Ramos, L.M. Navas, *Fundamentos de la tecnología OLED*, Universidad de Valladolid, España, **2008**.

³³ C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y.W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098.

³⁴ C.W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913.

³⁵ J. H. Burroughes, D. D.C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.

en materiales orgánicos electroluminiscentes, al demostrar la electroluminiscencia en polímeros conjugados.

2.5.2. Clasificación de los OLEDs

Existen varias tecnologías OLEDs, desarrolladas para mantener la capa electroluminiscente, algunas de ellas son:

- SM-OLED (*Small OLED*).
- PLED (*Polymer-Emitting Diode*).
- TOLED (*Transparent OLED*).
- SOLED (*Stacked OLED*).

La principal diferencia entre los SM-OLEDs y los PLEDs es el proceso de deposición de la capa orgánica. Los SM-OLEDs se depositan por evaporación a vacío, mientras que los PLEDs mediante *spin-coating*. Frecuentemente, se creía que las películas generadas por *spin-coatin*, contenían impurezas, pero la química en los últimos años ha desarrollado polímeros con un alto grado de pureza, (Figura 23).

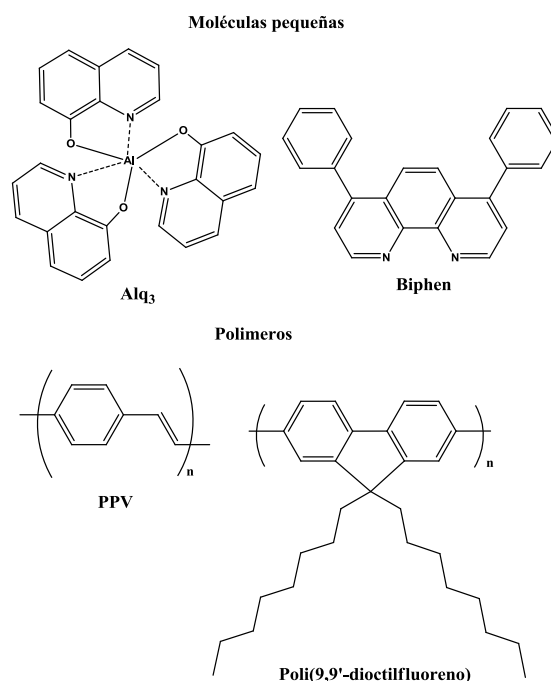


Figura 23. Ejemplos de moléculas para la fabricación de OLED's.

2.5.3. Composición y funcionamiento de un OLED

Un OLED consiste en una sucesión de capas orgánicas ubicadas entre dos electrodos, un ánodo que inyecte los huecos y un cátodo que se encarga de la inyección de los electrones, (Figura 24).

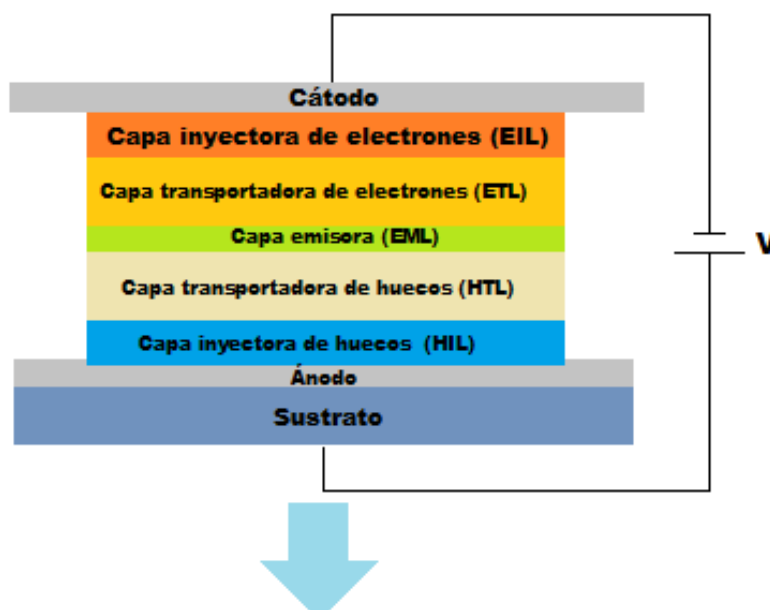


Figura 24. Estructura de un OLED.

El ánodo es transparente y generalmente está hecho de óxido de estaño e indio (ITO), y el cátodo está hecho de un metal. La capa orgánica es muy delgada, entre 100 y 150 nm. Cuando se establece una diferencia de potencial entre los electrodos se inyectan cargas en el material orgánico (electrones por ánodo y huecos por el cátodo); después las cargas se mueven dentro del material orgánico mediante un proceso de saltos y se recombinan para formar excitones³⁶, finalmente el excitón decae emitiendo un fotón, (Figura 25). El color de fotón emitido dependerá de la diferencia energética entre los niveles HOMO y LUMO de la molécula electroluminiscente.

³⁶ B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat, *Polymer International*, **2006**, 55, 572.

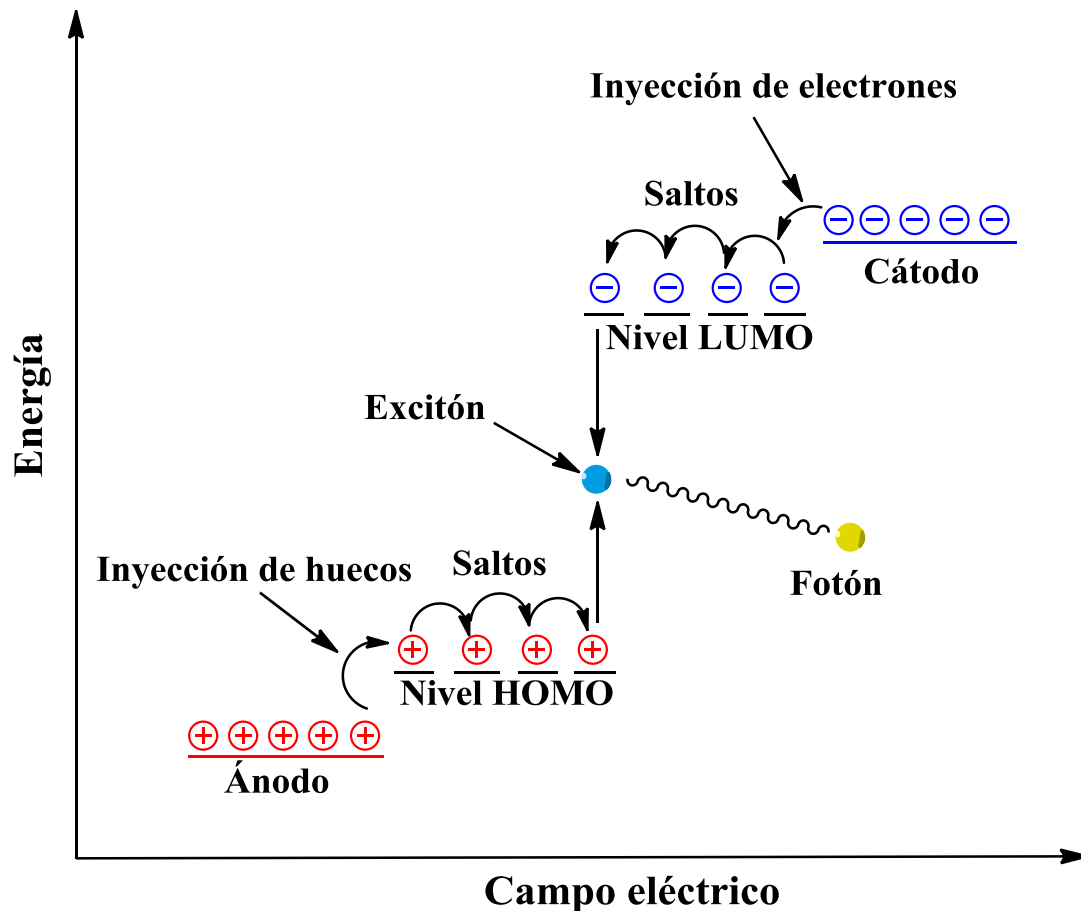


Figura 25. Mecanismo para el funcionamiento de un OLED.

2.5.4. Técnicas de deposición de la capa orgánica.

Deposición en fase vapor

Ésta técnica se basa en la formación de una capa delgada del material mediante su vaporización. Para ello, el material en estado sólido es sometido a calentamiento hasta su evaporación o es “pulverizado” mediante un bombardeo de iones.

Revestimiento por rotación (*spin-coating*)

Consisten en hacer gotear una solución del compuesto y a través de una rotación controlada formar una capa fina y homogénea sobre el sustrato.

Técnica de Langmuir-Blodgett

Ésta técnica permite depositar sobre soportes sólidos películas ultra-delgadas de hasta una molécula de espesor.

Impresión por chorro de tinta (*inkjet printing*)

Se basa en la impresión de los materiales orgánicos al depositar gotas en lugares bien definidos del sustrato, como si fueran puntos de tinta sobre papel.



CAPÍTULO 3

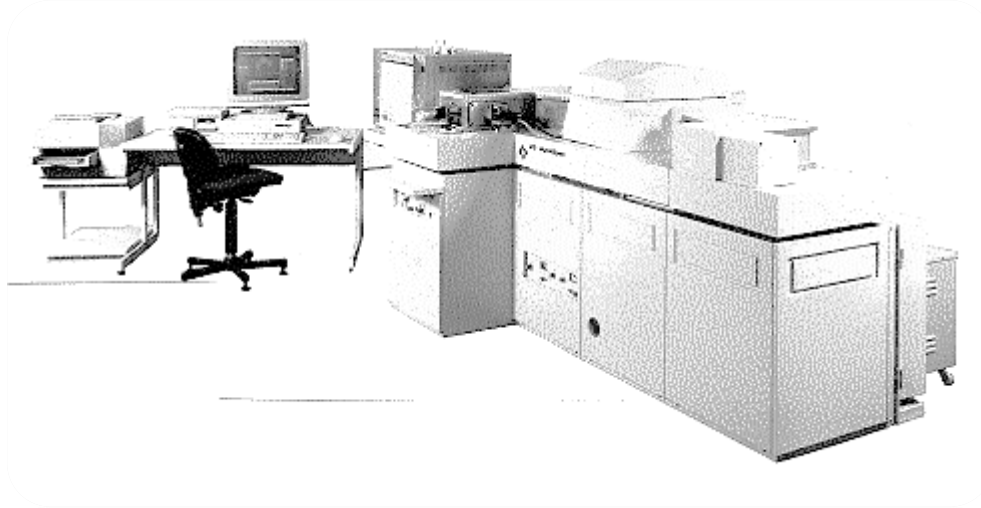
OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Realizar la síntesis de los resorcinaren-porfirin dendrímeros tipo PAMAM a través del método divergente.

3.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- ❖ Sintetizar los resorcinaren-dendrímeros de primera y segunda generación.
- ❖ Sintetizar la porfirina como grupo en la periferia.
- ❖ Caracterizar cada uno de los dendrímeros por RMN ^1H , ^{13}C , espectroscopía UV-visible, Infrarrojo, espectrometría de masas y análisis elemental.
- ❖ Realizar pruebas de absorción-emisión de los resorcinaren-porfirin dendrímeros.



CAPÍTULO 4

MATERIAL Y EQUIPO

4.1. EQUIPOS

- **Resonancia Magnética Nuclear**

BRUKER ADVANCE	300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C .
VARIAN UNITY	300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C .
Referencia	^1H Tetrametilsilano (Me_4Si , 0.00 ppm).
Disolventes	Cloroformo deuterado Metanol deuterado Dimetil sulfóxido deuterado

- **Espectrofotometría de UV-vis**

Espectrofotómetro UV-vis Cary 50 Bio.

- **Espectrofotometría de Fluorescencia**

Espectrofotómetro de fluorescencia 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.

MALDI-TOF Applied Biosystems 4700 Proteomics Analyzer 34000033 Deflector Spec. No. 3.

- **Análisis Elemental**

Thermo Scientific, modelo Flash 2000.

4.2. Reactivos y Disolventes.

- **Reactivos.**

Resorcinol 99% (Aldrich)

Hidrocinaldehído 90 % (Aldrich)

Dodecanaldehído 92 % (Aldrich)

Ácido Clorhídrico 99% (Aldrich)

Carbonato de Potasio, 99 % (Aldrich)

Metil bromoacetato 97% (Aldrich)

Etilendiamina 99% (Aldrich)

Acrilato de metilo 99% (Aldrich)

Pirrol (Aldrich)

Benzaldehído (Aldrich)

p-hidroxibenzaldehído (Aldrich)

Sílica gel para cromatografía en columna MERCK SILICA GEL 60 Å (MALLA 70-230)

- **Disolventes**

Acetato de Etilo

Acetona

Diclorometano

Hexano

Etanol

Metanol

Tolueno (Aldrich)

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) u óxido de calcio (metanol y etanol).

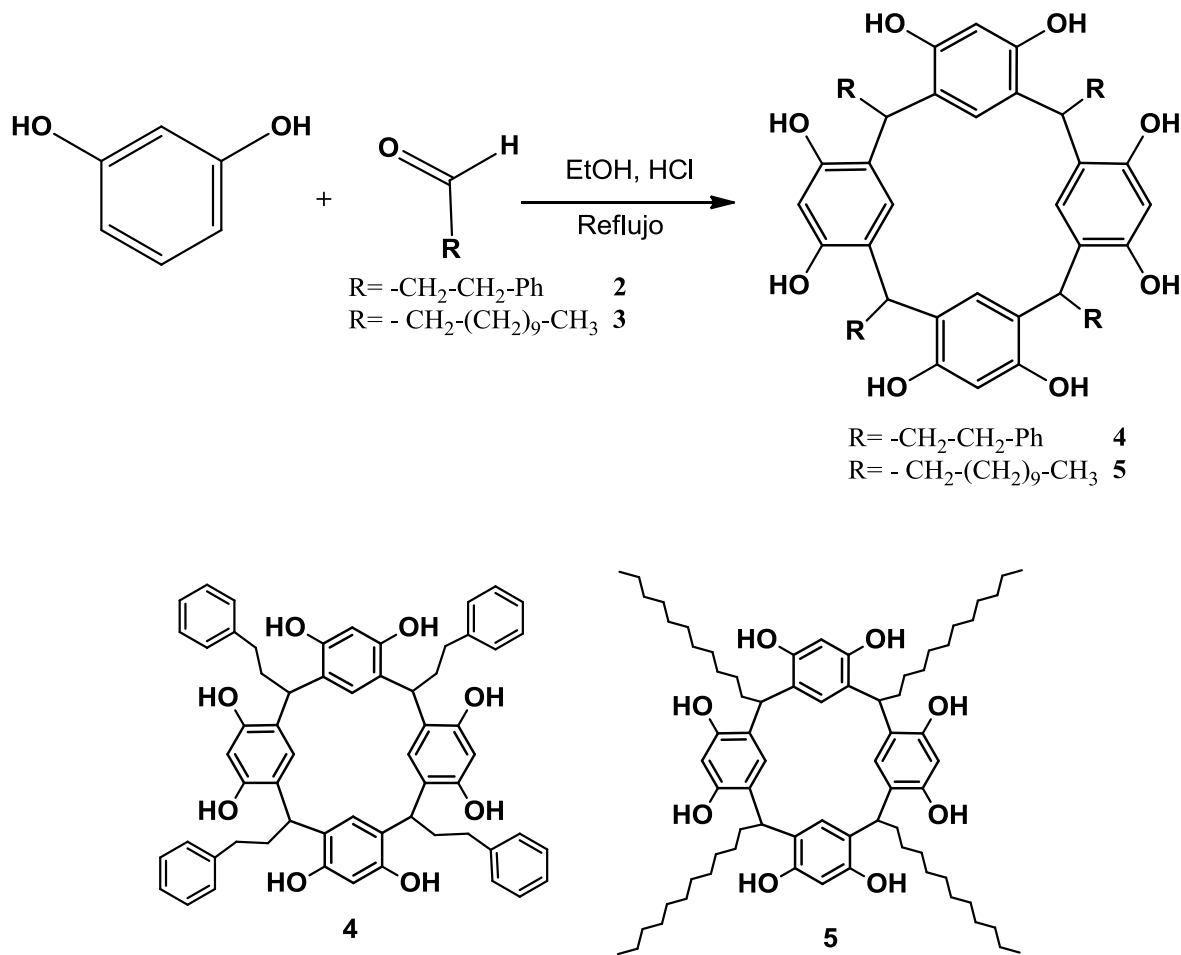


CAPÍTULO 5

SECCIÓN EXPERIMENTAL

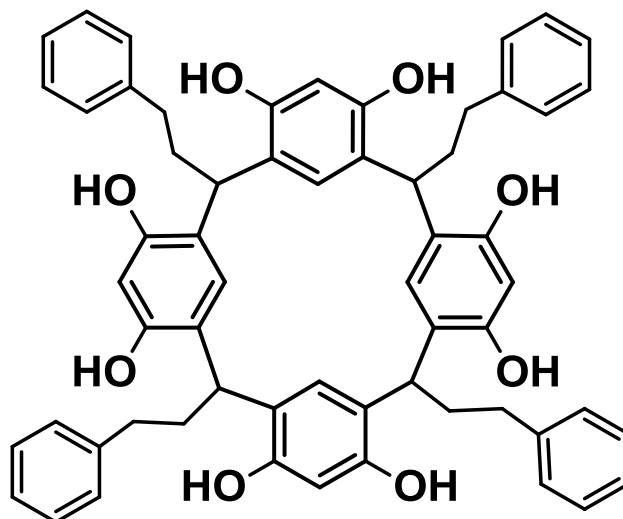
5.1 Síntesis de los resorcinaren-dendrimeros

5.1.1 Síntesis de los resorcinarenos como centros dendríticos



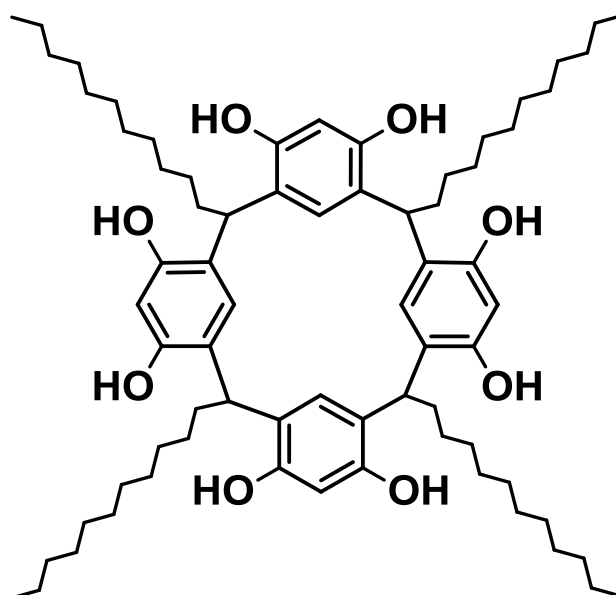
Esquema 1

Se disolvieron 0.045 mol de resorcinol en 60 mL de etanol y se añadieron 0.045 mol de hidrocinaldehído **2**. Posteriormente, 5 mL de ácido clorhídrico concentrado se adicionaron gota a gota y la reacción se mantuvo a reflujo por 24 horas. Finalmente, a la mezcla de reacción se le adicionó agua, apareciendo un precipitado de color amarillo-naranja, el cual se filtró a vacío y se lavó con agua hasta pH neutro, obteniéndose el compuesto **4**. El compuesto **5** se sintetizó con la misma metodología.



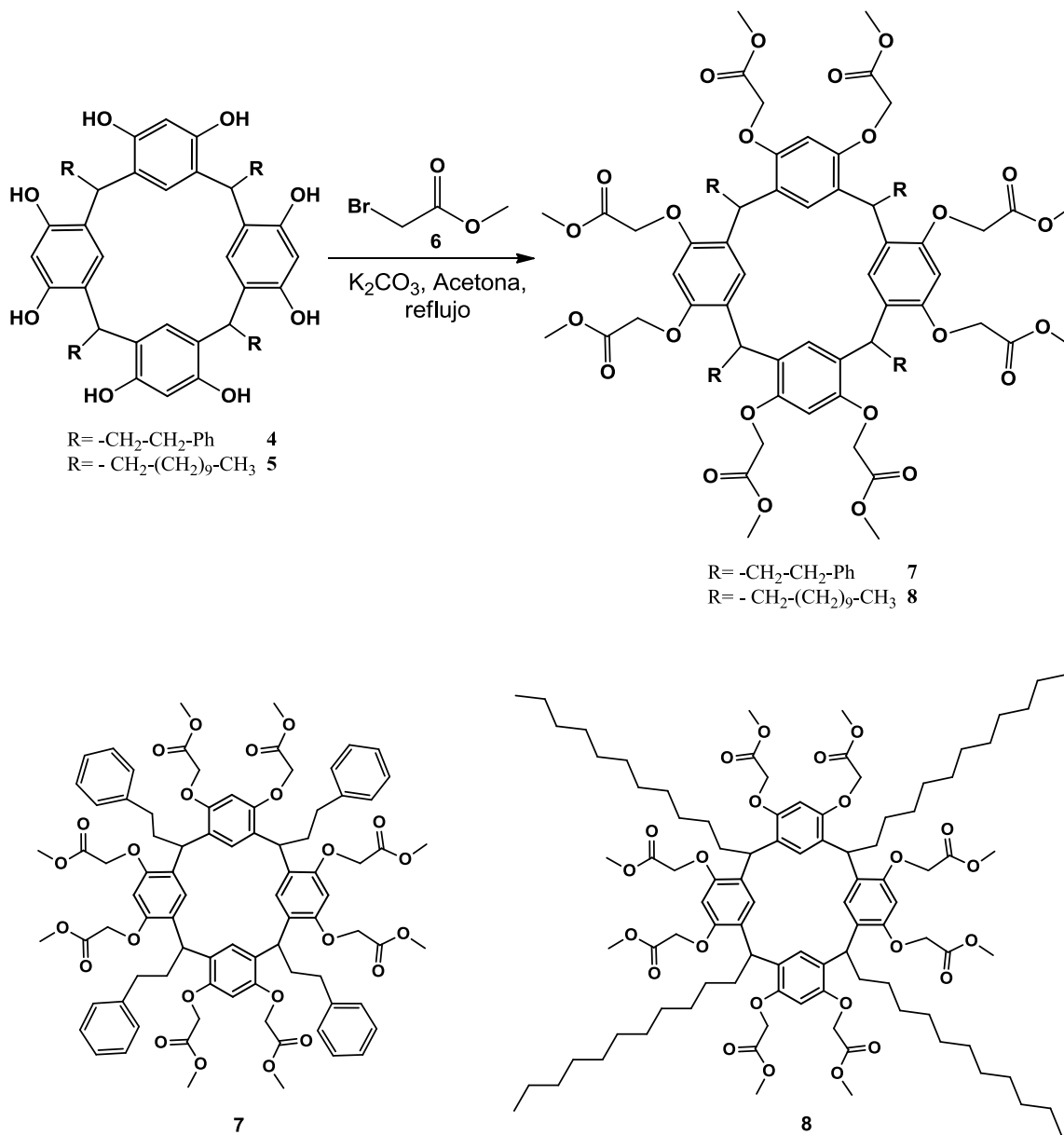
Compuesto 4

Sólido café. **Rendimiento:** 80%. **UV-vis** (CH₂Cl₂, nm): 236, 286, 428, 706. **IR** (KBr, cm⁻¹): 3306, 3234, 3186, 3148, 3022, 2928, 2857, 1693, 1601, 1495, 1445, 1328, 1290, 1202, 1162, 1085, 1032, 1002, 972, 905, 839, 745, 696, 620, 586, 503, 473. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃ + DMSO) δ (ppm): 2.06 (s, 8H, CH₂), 3.49 (s, 8H, CH₂), 4.27 (s, 4H, CH), 6.28 (s, 4H, Ar), 7.13 (s, 20H, Ar), 7.48 (s, 4H, Ar), 9.07 (s, 8H, OH). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃ + DMSO) δ (ppm): 33.4(CH₂), 34.5 (CH₂), 35.4 (CH), 102.9 (Ar), 123.9 (Ar), 124.2 (Ar_{ipso}), 125.4 (Ar), 127.9 (Ar), 128.4 (Ar), 142.1 (Ar_{ipso}), 151.5 (Ar-O). **EM FAB⁺** (*m/z*): 905.0; **Anal. Calcd.** para C₆₀H₅₆O₈: C. 79.62, H. 6.24%. **Encontrado:** C. 79.65, H. 6.26%.

**Compuesto 5**

Sólido amarillo **Rendimiento:** 90%. **UV-vis** (CH₂Cl₂, nm): 231, 286, 342, 446, 668. **IR** (KBr, cm⁻¹): 3464, 3257, 2920, 2850, 1702, 1613, 1503, 1460, 1438, 1372, 1295, 1194, 1167, 1113, 1088, 900, 835, 720, 676, 605, 518. **RMN** ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.88 (t, 12H, CH₃, *J* = 6.52 Hz), 1.27 (s, 72H, CH₂), 2.22 (s, 8H, CH₂), 4.30 (t, 4H, CH, *J* = 7.12 Hz), 6.11 (s, 4H, Ar), 7.23 (s, 4H, Ar). **RMN** ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 28.1 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.7 (CH₂), 31.9 (CH₂), 33.1 (CH₂), 33.3 (CH₂), 34.4 (CH), 102.8 (Ar), 123.8 (Ar), 124.8 (Ar_{ipso}), 150.0 (Ar-O). **EM FAB**⁺ (*m/z*): 949.0; **Anal. Calcd.** para C₇₂H₁₁₂O₈: C. 78.21, H. 10.21%. **Encontrado:** C. 78.23, H. 10.23%.

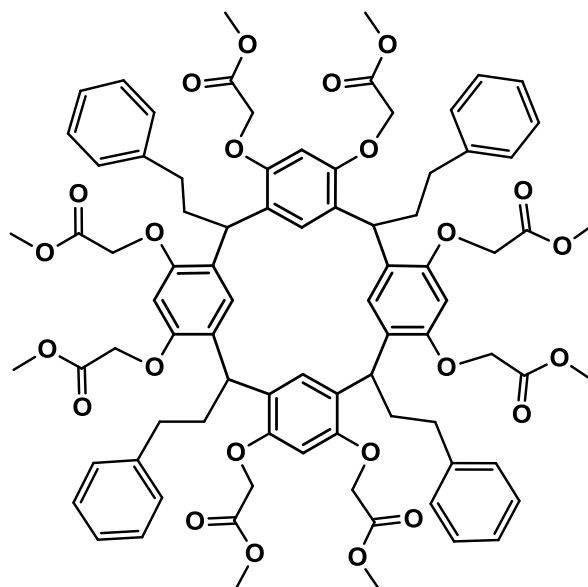
5.1.2 Síntesis de los resorcinaren-dendrimeros G 0.5



Esquema 2

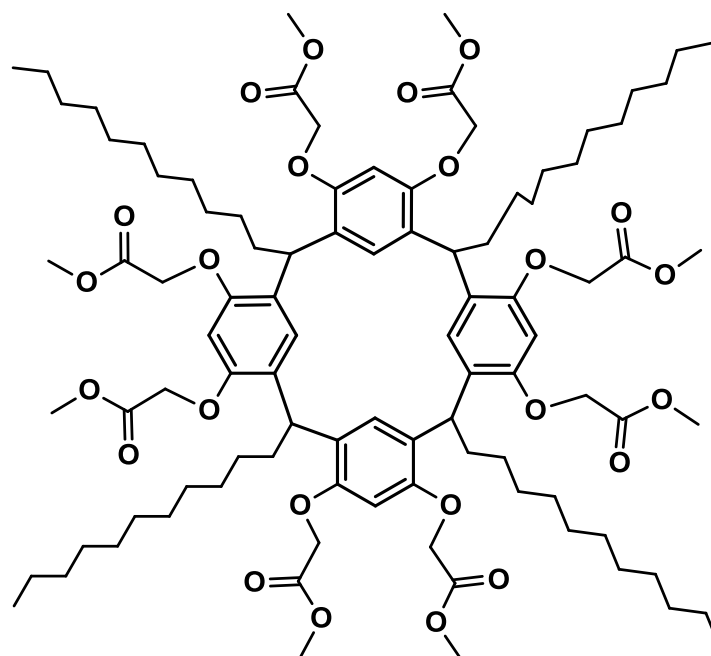
Se disolvieron 1.106×10^{-3} mol del compuesto **4** o **5** en acetona anhidra y se adicionaron 8.848×10^{-3} mol de bromoacetato de metilo **6**. Posteriormente, se añadieron 3.6×10^{-2} mol de carbonato de potasio. La reacción se mantuvo a reflujo por 48 horas. La mezcla de reacción se filtró a vacío sobre una cama de sulfato de sodio. Se evaporó el disolvente del filtrado y se obtuvo un líquido viscoso, el cual se lavó varias veces con hexano. Finalmente, el líquido viscoso se disolvió en

acetato de etilo y se realizó una precipitación con hexano. Obteniéndose el compuesto **7** o **8**.



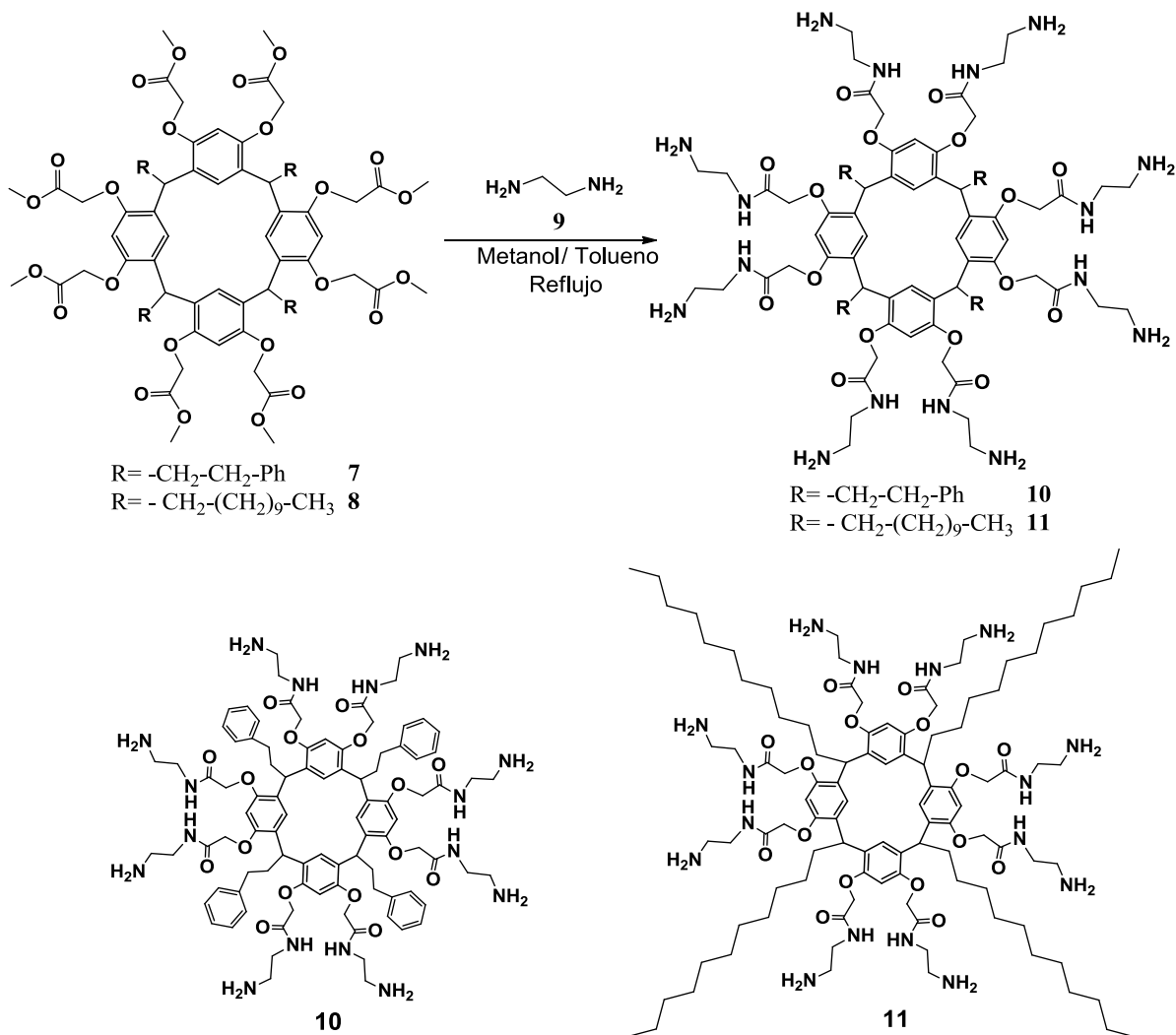
Compuesto 7

Sólido café. **Rendimiento:** 50%. **UV-vis** (MeOH, nm): 209, 282, 415. **IR** (KBr, cm^{-1}): 3026, 2948, 2923, 2854, 1757, 1732, 1607, 1585, 1498, 1437, 1405, 1376, 1292, 1206, 1164, 1116, 1079, 1028, 998, 903, 847, 810, 747, 698, 585, 509, 483. **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.21 (m, 8H, CH_2), 2.60-2.74 (m, 8H, CH_2), 3.76 (s, 24H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 4.29 (s, 16H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.74 (t, 4H, CH, $J = 7.30$ Hz), 6.25 (s, 4H, Ar), 6.78 (s, 4H, Ar), 7.00-7.24 (m, 20H, Ar). **RMN ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 34.3 (CH_2), 35.5 (CH_2), 36.8 (CH), 51.9 ($\text{CH}_3\text{-O}$), 66.9 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 100.5 (Ar), 125.4 (Ar), 126.3 (Ar), 128.1 (Ar), 128.3 (Ar_{ipso}), 142.7 (Ar_{ipso}), 154.6 (Ar-O), 169.6 (C=O). **EM FAB $^+$** (m/z): 1481.0; **Anal. Calcd.** para $\text{C}_{84}\text{H}_{88}\text{O}_{24}$: C. 68,10, H. 5.99%. **Encontrado:** C. 68.12, H. 5.97%.

**Compuesto 8**

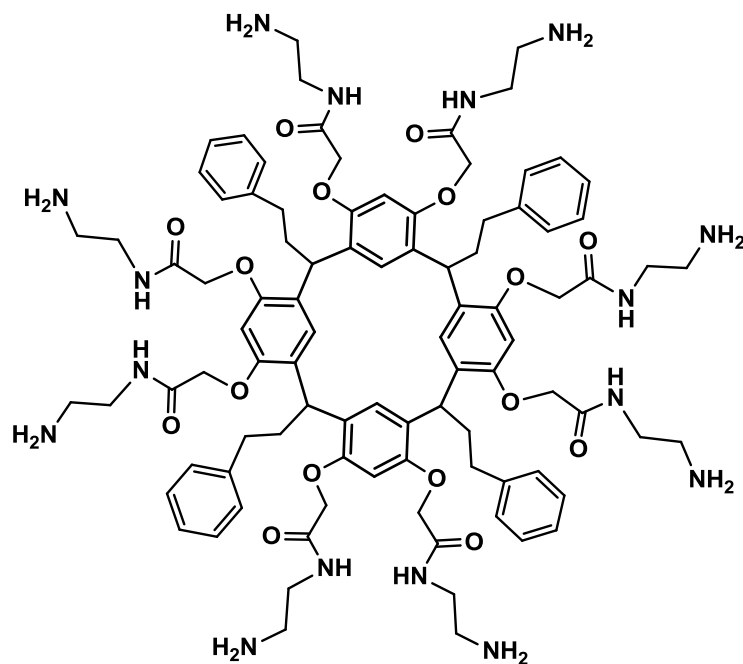
Sólido blanco. **Rendimiento:** 53%. **UV-vis** (MeOH, nm): 211, 282, 422. **IR** (KBr, cm^{-1}): 2919, 2850, 1758, 1731, 1609, 1587, 1504, 1438, 1406, 1377, 1228, 1204, 1162, 1124, 1082, 1005, 933, 902, 847, 811, 719, 655, 583, 506, 419. **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.86 (t, 12H, CH_3 , $J=6.6$ Hz), 1.27 (m, 72H, CH_2), 1.84 (m, 8H, CH_2), 3.75 (s, 24H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 4.28 (s, 16H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.58 (t, 4H, CH , $J=7.28$ Hz), 6.21 (s, 4H, Ar), 6.61 (s, 4H, Ar). **RMN ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.1 (CH_3), 22.7 (CH_2), 28.1 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.9 (CH_2), 30.0 (CH_2), 31.9 (CH_2), 34.5 (CH_2), 35.7 (CH), 51.9 ($\text{CH}_3\text{-O}$), 67.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 100.8 (Ar), 126.6 (Ar), 128.5 (Ar_{ipso}), 154.5 (Ar-O), 169.8 (C=O). **EM FAB $^+$** (m/z): 1682.0; **Anal. Calcd.** para $\text{C}_{96}\text{H}_{144}\text{O}_{24}$: C. 68.54, H. 8.63%. **Encontrado:** C. 68.59, H. 8.62%.

5.1.3 Síntesis de los resorcinarren-dendrimeros G 1.0

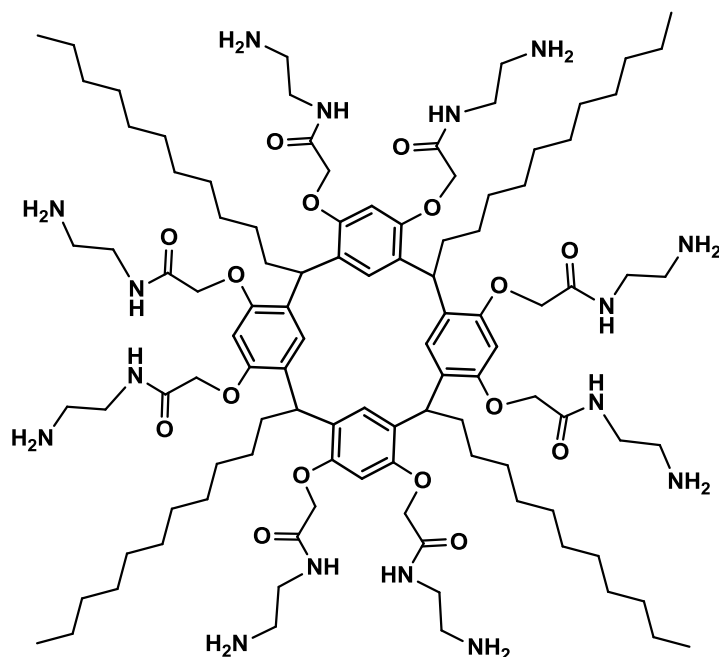


Esquema 3

Se disolvieron 4.289×10^{-4} mol del compuesto **7** o **8** en una mezcla de metanol: tolueno (5:1) y se adicionaron 3.863×10^{-3} mol de etilendiamina **9**. La reacción se mantuvo a reflujo por 24 horas. Se evaporó el disolvente y se realizaron varios lavados con hexano, obteniéndose un líquido viscoso. Finalmente, el líquido viscoso se disolvió en acetato de etilo y se realizó una precipitación con hexano. Obteniéndose el compuesto **10** o **11**.

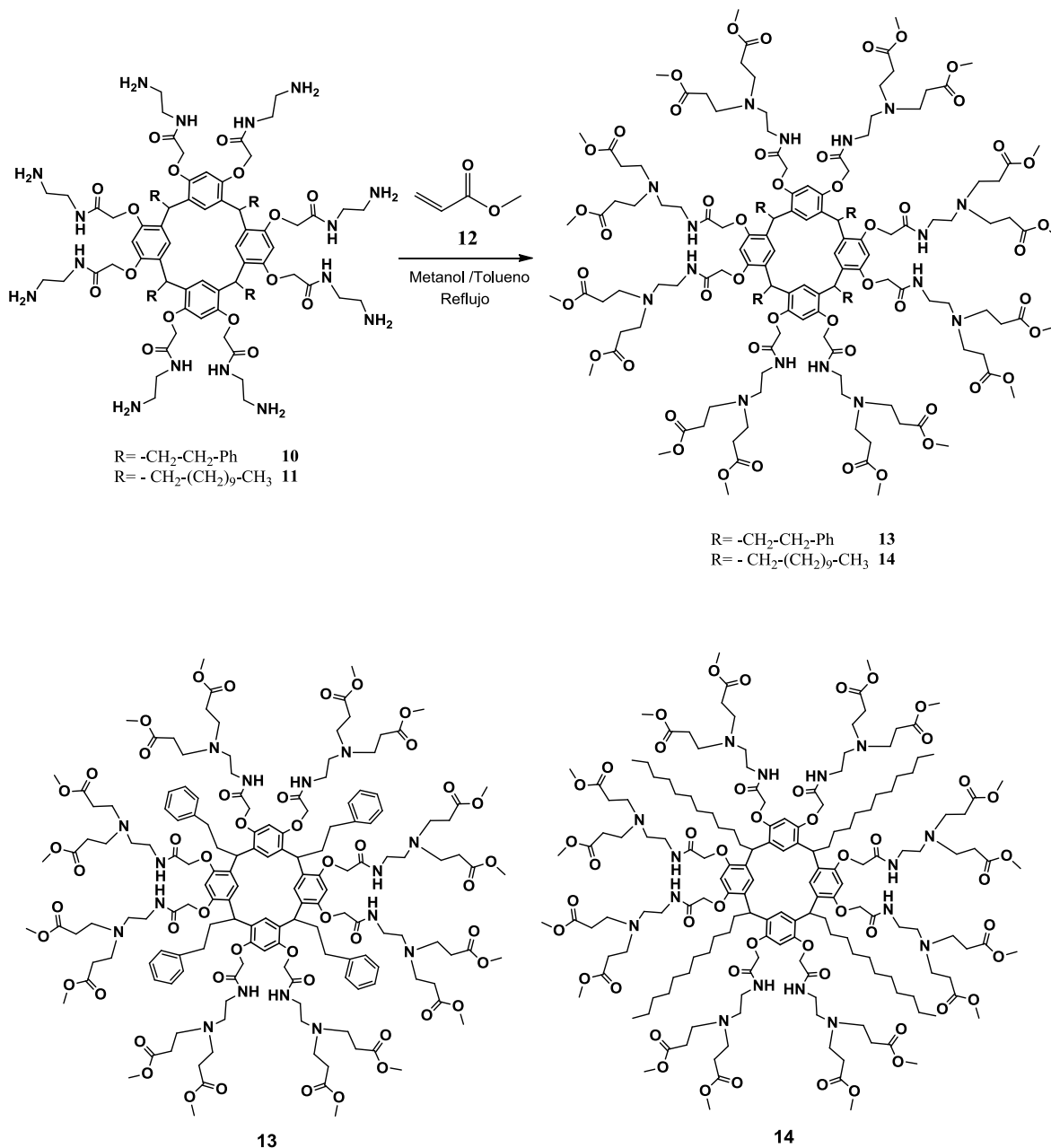
**Compuesto 10**

Sólido café. **Rendimiento:** 93.93%. **UV-vis** (MeOH, nm): 200, 283, 416. **IR** (KBr, cm^{-1}): 3397, 3303, 3061, 3025, 2925, 2857, 1667, 1608, 1581, 1531, 1496, 1439, 1407, 1356, 1286, 1186, 1106, 1049, 909, 822, 749, 698, 555, 509. **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.32 (sa, 8H, CH_2), 2.57 (sa, 8H, CH_2), 2.83 (sa, 16H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 3.28 (sa, 16H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 3.45 (sa, 16H, NH_2), 4.61 (sa, 16H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 6.44-6.71 (m, 8H, Ar), 7.02-7.23 (m, 20H, Ar). **RMN ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 22.8 (CH_2), 34.5 (CH_2), 37.3 (NH-CH_2), 37.8 (CH), 40.5 ($\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 67.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 100.0 (Ar), 125.7 (Ar), 127.6 (Ar_{ipso}), 128.1 (Ar), 128.4 (Ar), 141.2 (Ar_{ipso}), 152.8 (Ar-O), 169.2 (C=O). **EM ESI** (m/z): 1706.7. **Anal. Calcd.** para $\text{C}_{92}\text{H}_{120}\text{N}_{16}\text{O}_{16}$: C. 64.77, H. 7.09, N. 13.14%. **Encontrado:** C. 64.77, H. 7.09, N. 13.14%.

**Compuesto 11**

Sólido blanco. **Rendimiento:** 88.2 %. **UV-vis** (MeOH, nm): 206, 282, 417. **IR** (KBr, cm^{-1}): 3394, 3292, 3080, 2920, 2851, 1664, 1611, 1581, 1533, 1497, 1439, 1406, 1361, 1288, 1188, 1104, 1053, 910, 822, 719, 689, 566. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0.86 (t, 12H, CH_3 , $J = 6.5$ Hz), 1.22 (s, 72H, CH_2), 1.88 (sa, 8H, CH_2), 2.21 (sa, 16H, NH_2), 2.91 (sa, 16H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 3.45 (sa, 16H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 4.58 (sa, 16H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.73 (sa, 4H, CH), 5.80 (sa, NH, 8H), 6.44-6.77 (m, 4H, Ar), 7.21 (sa, 4H, Ar). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.1 (CH_3), 22.7 (CH_2), 28.6 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.9 (CH_2), 30.0 (CH_2), 31.9 (CH_2), 34.0 (CH), 37.3 ($\text{CH}_2\text{-NH}$), 41.1 ($\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 67.9 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 121.5 (Ar), 126.9 (Ar), 129.8 (Ar_{ipso}), 154.5 (Ar-O), 168.6 (C=O). **EM ESI** (m/z): 1906. **Anal. Calcd.** para $\text{C}_{104}\text{H}_{176}\text{N}_{16}\text{O}_{16}$: C. 65.51, H. 9.30, N. 11.75%. **Encontrado:** C. 65.51, H. 9.30, N. 11.75%.

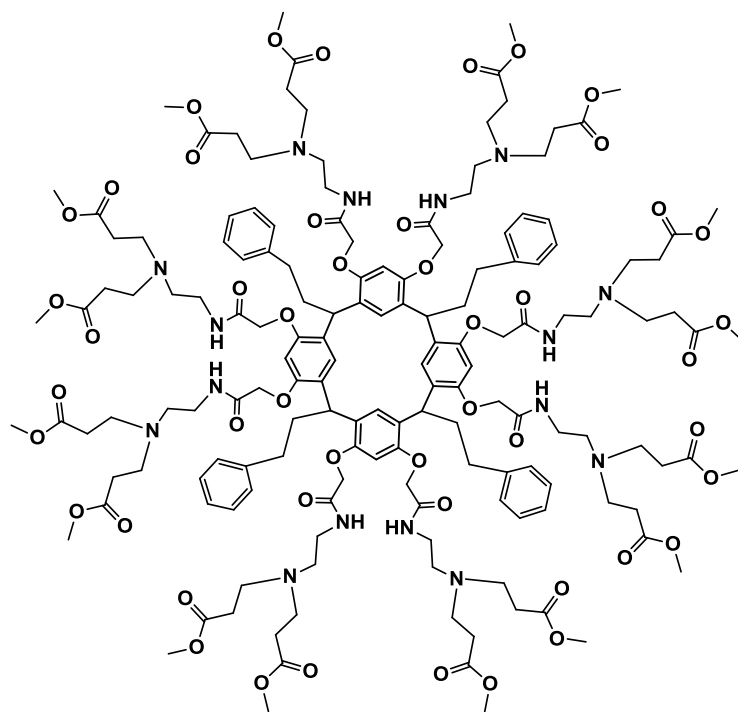
5.1.4 Síntesis de los resorcinaren-dendrimeros G 1.5



Esquema 4

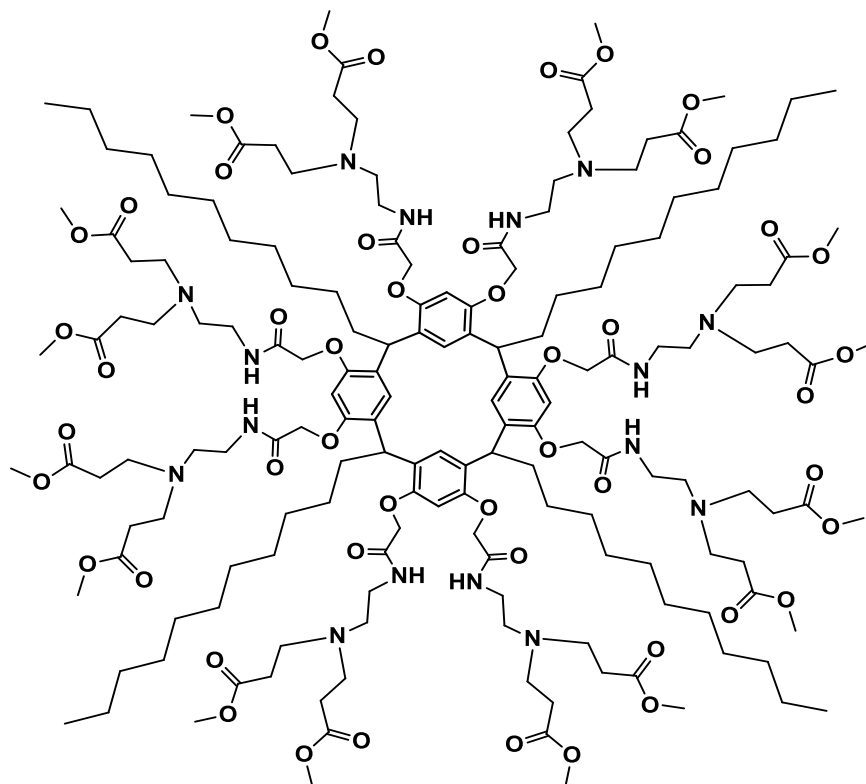
Se disolvieron 4.287×10^{-4} mol del compuesto **10** o **11** en una mezcla de metanol: tolueno (5:1) y se adicionaron 6.859×10^{-3} mol de acrilato de metilo **12**. La reacción se mantuvo a refluxo por 96 horas. Se evaporó el disolvente y se realizaron varios lavados con hexano, obteniéndose un líquido viscoso. Finalmente, el líquido

viscoso se disolvió en diclorometano y se realizó una precipitación con hexano. Obteniéndose el compuesto **13** o **14**.

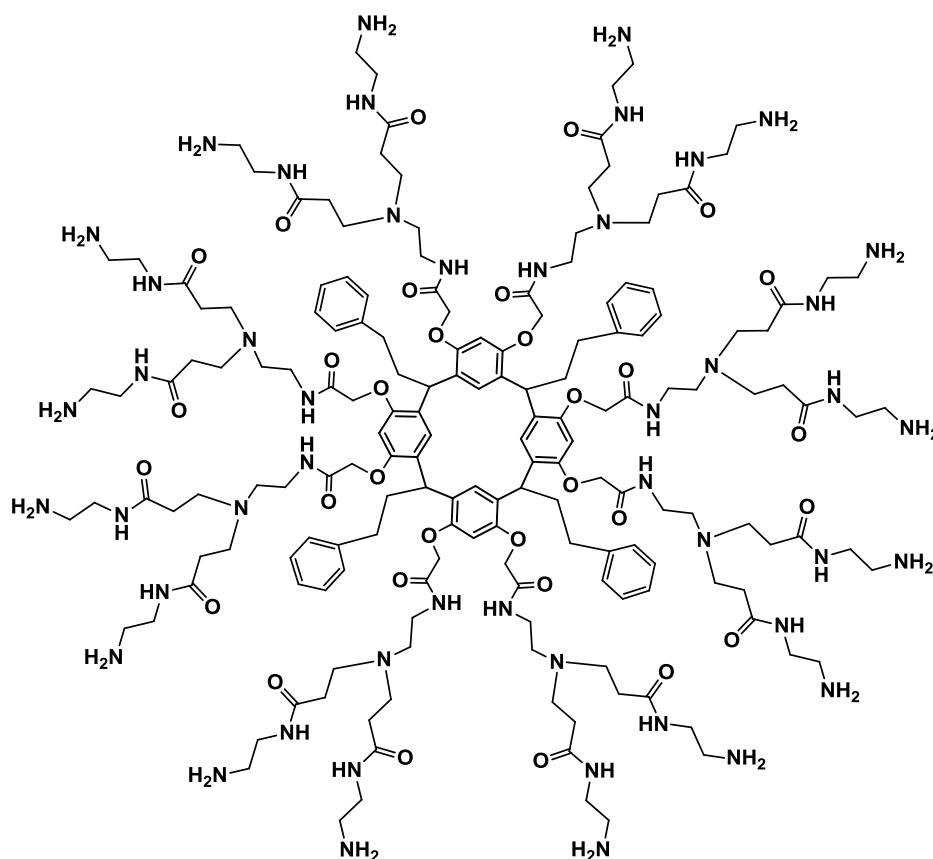


Compuesto 13

Sólido beige. **Rendimiento:** 58%. **UV-vis** (CHCl_3 , nm): 244, 283, 419. **IR** (KBr, cm^{-1}): 3403, 3303, 2944, 2923, 2850, 1731, 1674, 1609, 1582, 1529, 1497, 1376, 1437, 1408, 1355, 1248, 1191, 1109, 1047, 910, 836, 750, 699, 557, 510, 431, 408. **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.44 (sa, 32H, $\text{CH}_2\text{-C=O}$), 2.58 (sa, 32H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.74 (sa, 48H, N-CH_2), 3.41 (sa, 16H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 3.60 (sa, 48H, O-CH_3), 4.61 (sa, 16H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 6.25-6.70 (m, 8H, Ar), 7.02-7.21 (m, 20H, Ar). **RMN ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 32.4 (CH_2), 32.5 (CH_2), 34.3 ($\text{CH}_2\text{-C=O}$), 37.1 (CH), 37.8 ($\text{CH}_2\text{-NH}$), 49.0 (N-CH_2), 51.6 (O-CH_3), 52.5 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 67.9 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 125.8 (Ar), 127.2 (Ar_{ipso}), 128.1 (Ar), 128.2 (Ar), 128.4 (Ar), 128.7 (Ar), 141.9 (Ar_{ipso}), 154.9 (Ar-O), 167.9 (C=O, 1), 172.9 (C=O, 2). **EM MALDI-TOF** (m/z): 3083. **Anal. Calcd.** para $\text{C}_{156}\text{H}_{216}\text{N}_{16}\text{O}_{48}$: C. 60.77, H. 7.06, N. 7.27%. **Encontrado:** C. 60.75, H. 7.08, N. 7.25%.

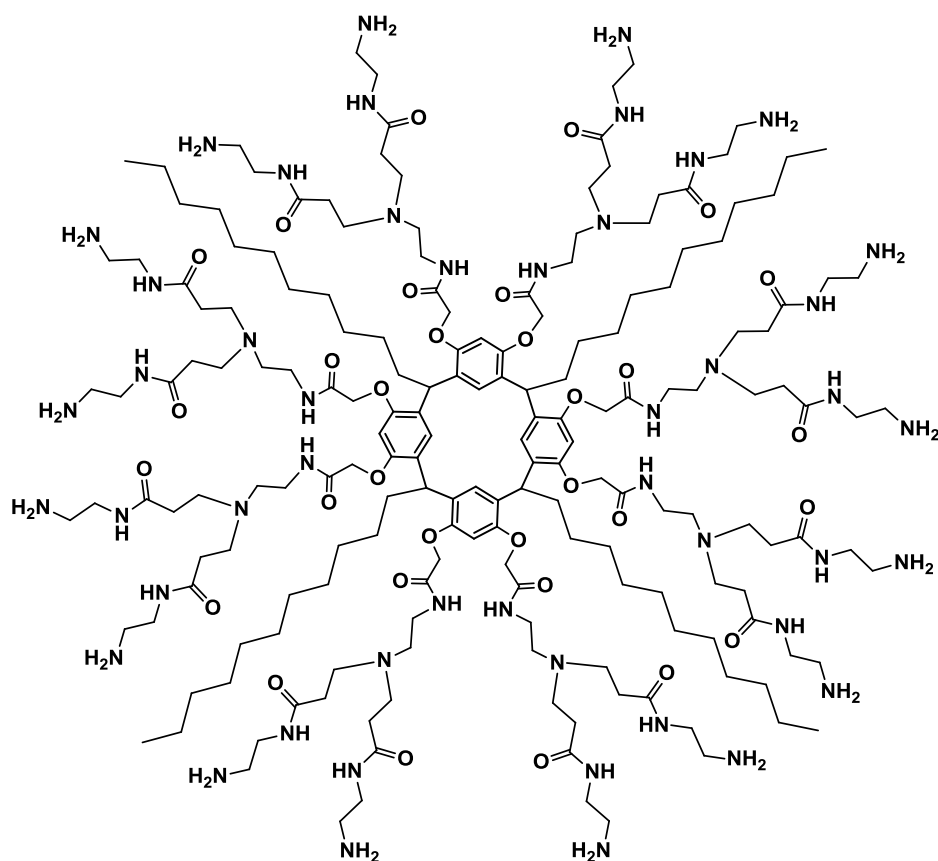
**Compuesto 14**

Sólido café claro. **Rendimiento:** 55.3 %. **UV-vis** (CHCl₃, nm): 246, 282, 425. **IR** (KBr, cm⁻¹): 3398, 2922, 2851, 1734, 1676, 1611, 1583, 1530, 1499, 1438, 1407, 1358, 1285, 1193, 1123, 1050, 911, 833, 719, 564. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.86 (t, 12H, CH₃, *J* = 6.5 Hz), 1.22 (s, 72H, CH₂), 1.89 (sa, 8H, CH₂), 2.43 (sa, 32H, CH₂-C=O), 2.63 (sa, 16H, CH₂-N), 2.77 (sa, 32H, N-CH₂), 3.53 (sa, 16H, NH-CH₂), 3.62 (sa, 48H, CH₃-O), 4.54 (sa, 4H, CH), 4.74 (sa, 16H, CH₂-O), 5.87 (sa, 4H, NH), 6.51 (sa, 4H, Ar), 7.20 (sa, 4H, Ar). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 28.6 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.9 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.5 (CH₂-C=O), 36.7 (CH), 37.2 (CH₂-NH), 49.1 (N-CH₂), 51.6 (O-CH₃), 52.5 (CH₂-N), 68.1 (CH₂-O), 121.6 (Ar), 126.8 (Ar), 129.0 (Ar_{ipso}), 154.4 (Ar-O), 168.6 (C=O, 1), 172.9 (C=O, 2). **EM MALDI-TOF** (*m/z*): 3284. **Anal. Calcd.** para C₁₆₈H₂₇₂N₁₆O₄₈: C. 61.44, H. 8.35, N. 6.82%. **Encontrado:** C. 63.46, H. 8.24, N. 6.69%.



Compuesto 15

Sólido beige. **Rendimiento:** 70%. **UV-vis** (CH₂Cl₂, nm): 232, 283, 419, 607, 755. **IR** (KBr, cm⁻¹): 3394, 3263, 3059, 3024, 2930, 2860, 2100, 1651, 1535, 1497, 1438, 1407, 1358, 1285, 1188, 1109, 1051, 910.80, 823, 750, 698, 563, 508. **RMN** ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.32 (sa, 32H, CH₂-C=O), 2.57 (sa, 16H, CH₂-N), 2.74 (sa, 32H, N-CH₂), 2.82 (sa, 32H, CH₂-NH₂), 3.33 (sa, 48H, NH-CH₂), 4.23 (s, 32H, NH₂), (s, 16H, CH₂-O), (, 4H, CH), 6.05 (sa, NH, 24), 6.43 (sa, 8H, Ar), 6.98-7.08 (m, 20H, Ar). **RMN** ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): (CH₂), (CH₂), 34.5 (CH₂-C=O), 36.9 (CH), 38.4 (CH₂-NH), 41.2 (CH₂-NH₂), 50.9 (N-CH₂), 53.9 (CH₂-N), 68.0 (CH₂-O), 126.4 (Ar), 127.7(Ar_{ipso}), 128.7 (Ar), 128.8 (Ar), 129.0 (Ar), 142.7(Ar_{ipso}), 155.4 (Ar-O), 170.0 (C=O, 1), 174.8 (C=O, 2). **EM ESI** (m/z): 3532.6 [M+2]. **Anal. Calcd.** para C₁₇₂H₂₈₀N₄₈O₃₂: C. 58.48, H. 7.99, N. 19.03%. **Encontrado:** C. 55.50, H7.91, N. 19.04 %.

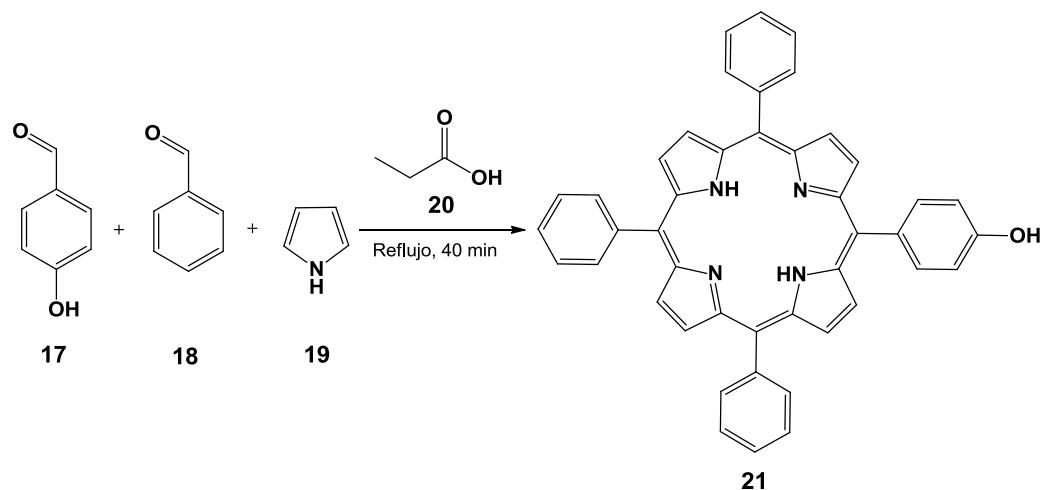


Compuesto 16

Sólido beige. **Rendimiento:** 63.62%. **UV-vis** (CH₂Cl₂, nm): 231, 282. **IR** (KBr, cm⁻¹): 3394, 3289, 3077, 2921, 2851, 1652, 1534, 1497, 1439, 1406, 1353, 1286, 1188, 1103, 1051, 911, 816, 720, 671, 571. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.87 (t, 12H, CH₃, *J* = 6.5 Hz), 1.25 (s, 80H, CH₂), 2.40 (sa, 32H, CH₂-C=O), 2.81 (sa, 80H, CH₂-N-CH₂, CH₂-NH₂), 3.30 (sa, 48H, CH₂-NH), 4.40 (s, 32H, NH₂), (sa, 16H, CH₂-O), 4.73 (sa, 4H, CH), 5.86 (sa, NH, 24H), 6.38-6.75 (m, 4H, Ar), 7.29 (sa, 4H, Ar). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.4 (CH₃), 23.2 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.9 (CH₂), 30.3 (CH₂), 30.4 (CH₂), 30.5 (CH₂), 32.5 (CH₂), 34.4 (CH₂-C=O), 36.0 (CH), 38.1 (CH₂-NH), 41.3 (CH₂-NH₂), 50.6 (N-CH₂), 52.5 (CH₂-N), 67.9 (CH₂-O), 127.2 (Ar), 130.2 (Ar_{ipso}), 155.4 (Ar-O), 169.9 (C=O, 1), 174.4 (C=O, 2). **EM ESI** (*m/z*): 3732.4 [M+2]. **Anal. Calcd.** para C₁₈₄H₃₃₆N₄₈O₃₂: C. 59.20, H. 9.07, N. 18.01%. **Encontrado:** C. 58.21, H. 7.97, N. 10.16%.

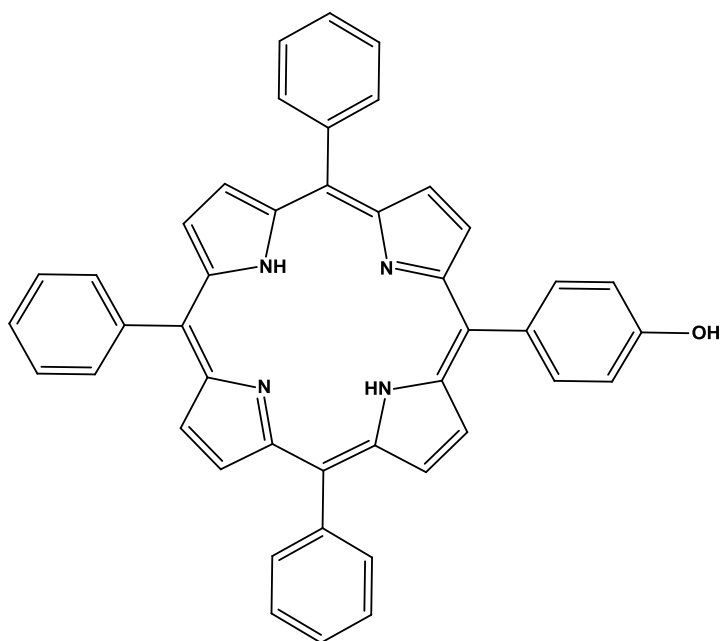
5.2 Síntesis de la porfirina

5.2.1 Síntesis de la 5-(4-hidroxifenil)-10, 15, 20-trifenilporfirina



Esquema 6

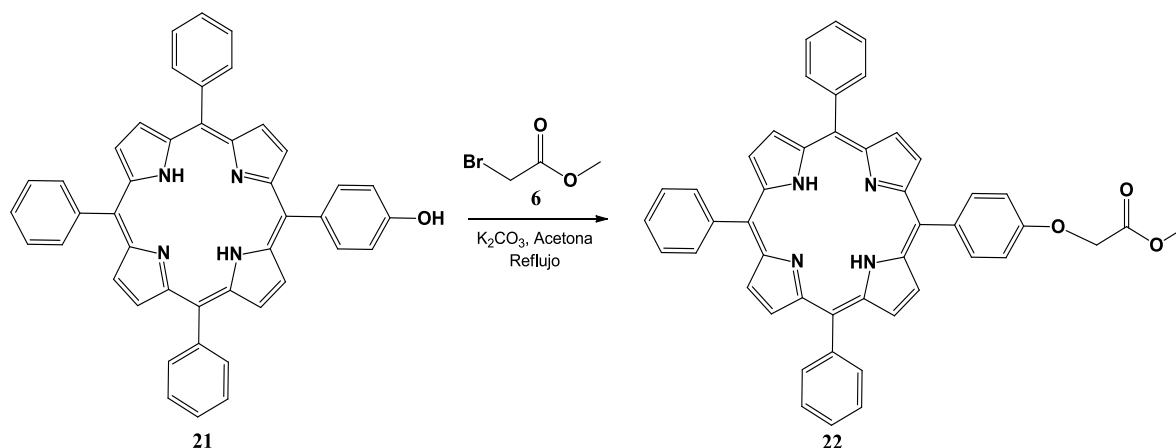
En un matraz bola de 100 mL se colocaron 5 mL de ácido propiónico y se disolvieron 4×10^{-3} mol de *p*-hidroxibenzaldehído. Posteriormente, se añadieron 5×10^{-3} mol de benzaldehído y 7.25×10^{-3} mol de pirrol. La reacción se calentó a 135°C durante 40 minutos. Finalmente, se adicionó agua para detener la reacción, se filtró a vacío y se realizaron varios lavados con agua caliente hasta que el filtrado fue transparente. El sólido obtenido se purificó por columna; obteniéndose el compuesto **21** con una mezcla de elución de hexano: acetato de etilo (9:1).



Compuesto 21

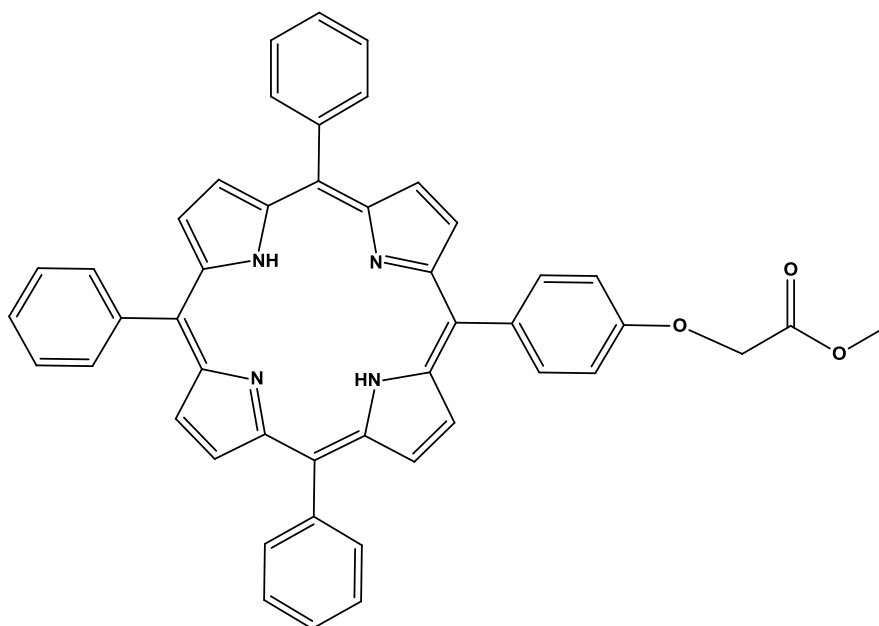
Sólido morado. **Rendimiento:** 6%. **UV-vis** (CHCl_3 , nm): 231, 275, 371, 418, 448, 515, 550, 594, 651. **IR** (KBr, cm^{-1}): 2920, 2851, 1724, 1688, 1600, 1582, 1509, 1464, 1441, 1346, 1326, 1264, 1214, 1154, 1100, 1071, 980, 960, 875, 843, 793, 721, 695, 639, 589, 555, 507. **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -2.76 (s, 2H, NH), 7.21 (d, 2H, Ar, $J = 8.7$ Hz), 7.66-7.81 (m, 10H, Ar), 8.08 (d, 2H, Ar, $J = 8.4$ Hz), 8.20-8.24 (m, 5H Ar), 8.84-8.89 (m, 8H, pirrol). **RMN ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 113.6 (Ar), 119.7 (C=C), 120.1 (pirrol), 126.7 (Ar), 127.7 (Ar), 127.9 (pirrolipso), 128.3 (pirrolipso), 131.0 (pirrol), 132.2 (pirrolipso), 133.8 (pirrolipso), 134.5 (Ar), 134.7 (Ar_{ipso}), 135.7 (Ar), 142.1 (Ar_{ipso}), 155.4 (Ar-O). **EM FAB $^+$** (m/z): 631. **Anal. Calcd.** para $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$: C. 83.79, H. 4.79, N. 8.88%. **Encontrado:** C. 79.29, H. 6.26, N. 6.51%.

5.2.2 Síntesis de la 5-(4-(metil-2- fenoxiacetato)-10,15,20-trifenilporfirina



Esquema 7

Se disolvieron 1.587×10^{-4} mol del compuesto **21** en acetona anhidra y se adicionaron 1.587×10^{-4} mol de bromoacetato de metilo **6**. Posteriormente, se añadieron 7.143×10^{-3} mol de carbonato de potasio. La reacción se mantuvo a reflujo por 15 horas. La mezcla de reacción se filtró a vacío sobre una cama de sulfato de sodio. Se evaporó el disolvente del filtrado y se obtuvo un sólido morado. Obteniéndose el compuesto **22**.

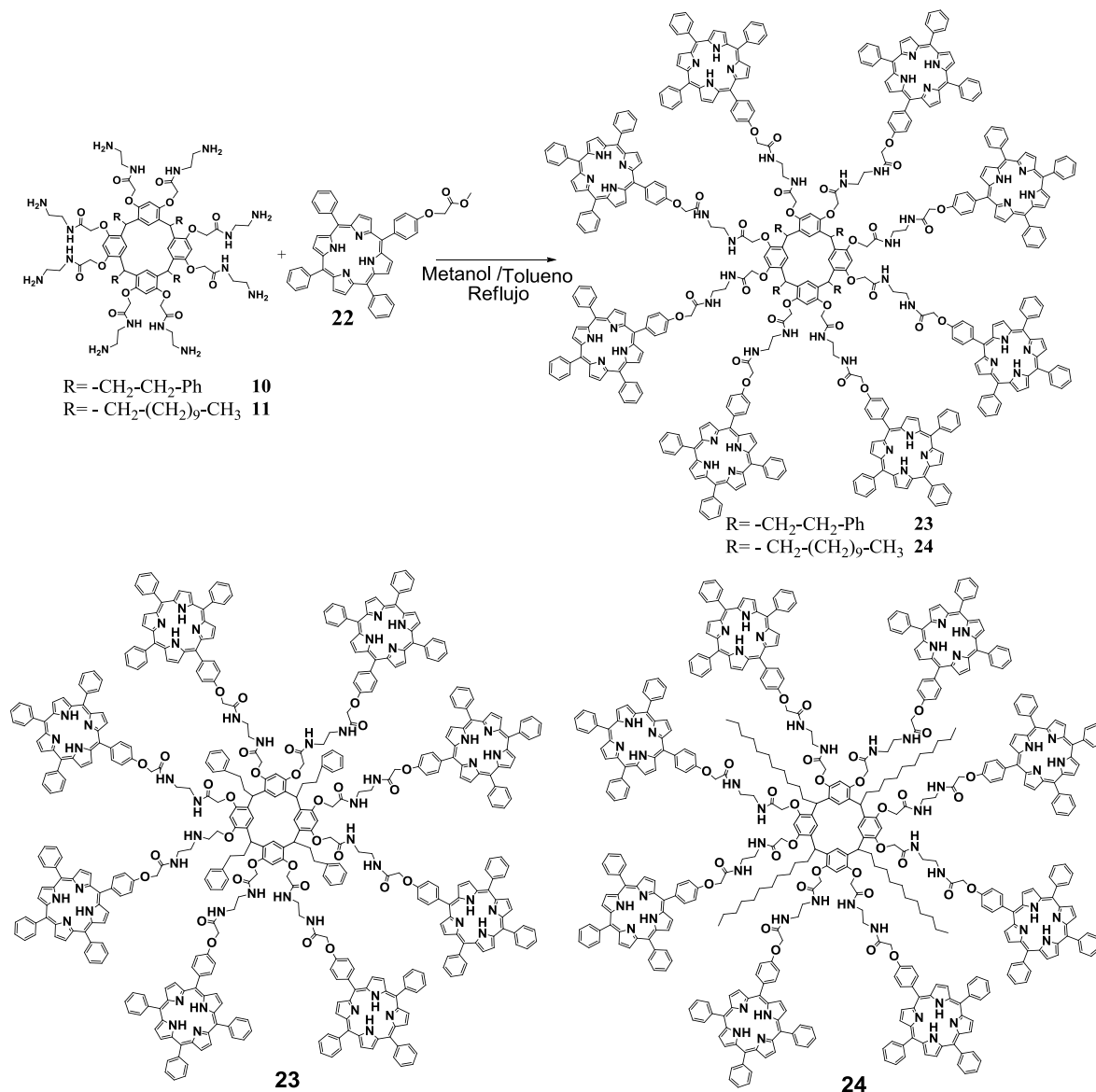


Compuesto 22

Sólido morado. **Rendimiento:** 85.3 %. **UV-vis** (CHCl₃, nm): 231, 282, 366, 418, 448, 516, 549, 613, 668. **IR** (KBr, cm⁻¹): 3315, 3050, 2918, 2851, 1758, 1597, 1577, 1556, 1508, 1471, 1438, 1395, 1348, 1278, 1240, 1217, 1179, 1155, 1109, 1081, 1031, 981, 963, 875, 848, 816, 794, 753, 721, 698, 657, 638, 602, 554, 518, 415. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -2.76 (s, 2H, NH), 3.97 (s, 3H, CH₃-O), 4.96 (s, 2H, CH₂-O), 7.32 (d, 2H, Ar, J = 8.7 Hz), 7.69-7.81 (m, 10H, Ar), 8.16 (d, 2H, Ar, J = 8.7 Hz), 8.22-8.26 (m, 5H Ar), 8.87-8.90 (m, 8H, pirrol). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 52.6 (O-CH₃), 65.8 (O-CH₂), 113.1 (Ar), 119.7 (C=C), 120.3 (pirrol), 126.8 (Ar), 127.9 (Ar), 128.2 (pirrol_{ipso}), 128.5 (pirrol_{ipso}), 131.1 (pirrol), 132.4 (pirrol_{ipso}), 134.0 (pirrol_{ipso}), 134.7 (Ar), 135.8 (Ar), 139.1 (Ar_{ipso}), 142.3 (Ar_{ipso}), 157.8 (Ar-O), 169.7 (C=O). **EM FAB⁺** (m/z): 703. **Anal. Calcd.** para C₄₇H₃₄N₄O₃: C. 80.32, H. 4.88, N. 7.97%. **Encontrado:** C. 79.29, H. 6.26, N. 6.51%.

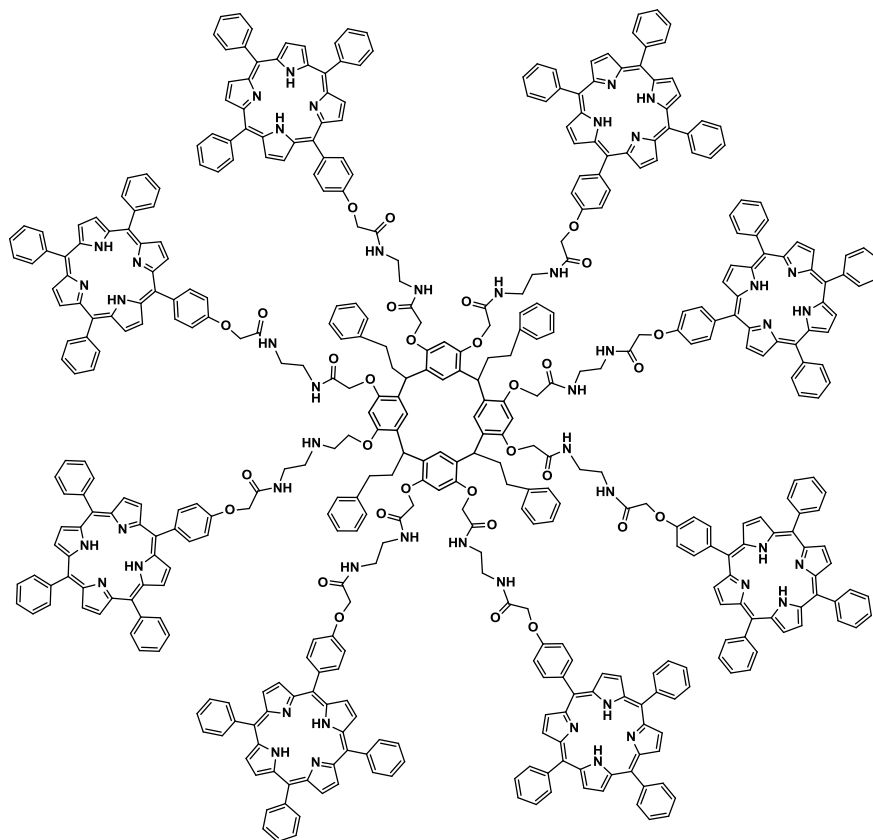
5.3 Síntesis de los resorcinaren-porfirin dendrímeros

5.3.1 Síntesis de los resorcinaren-porfirin dendrímeros G 1.0

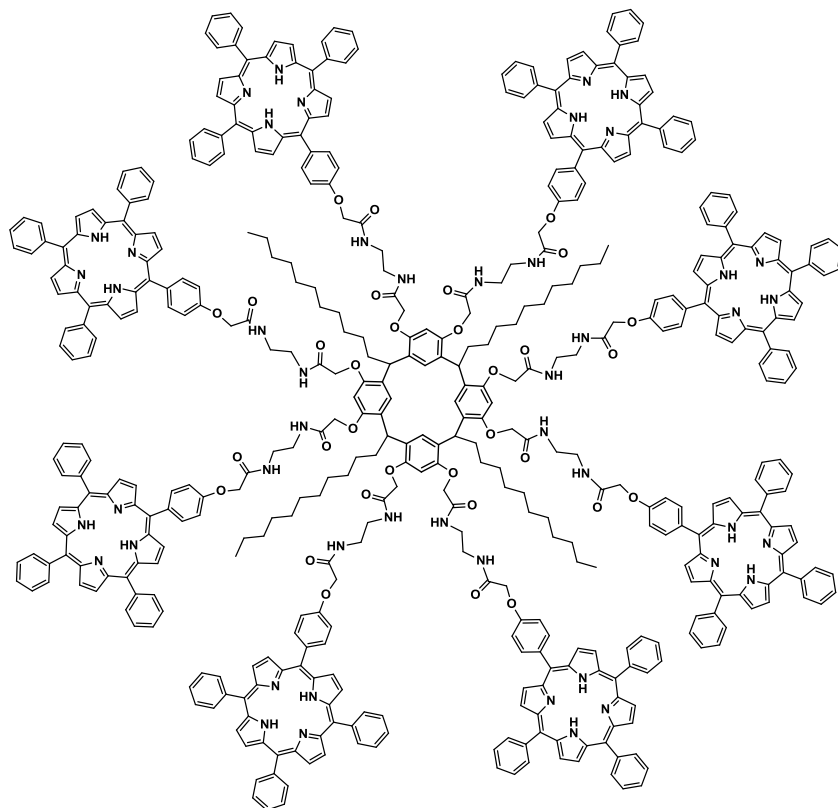


Esquema 8

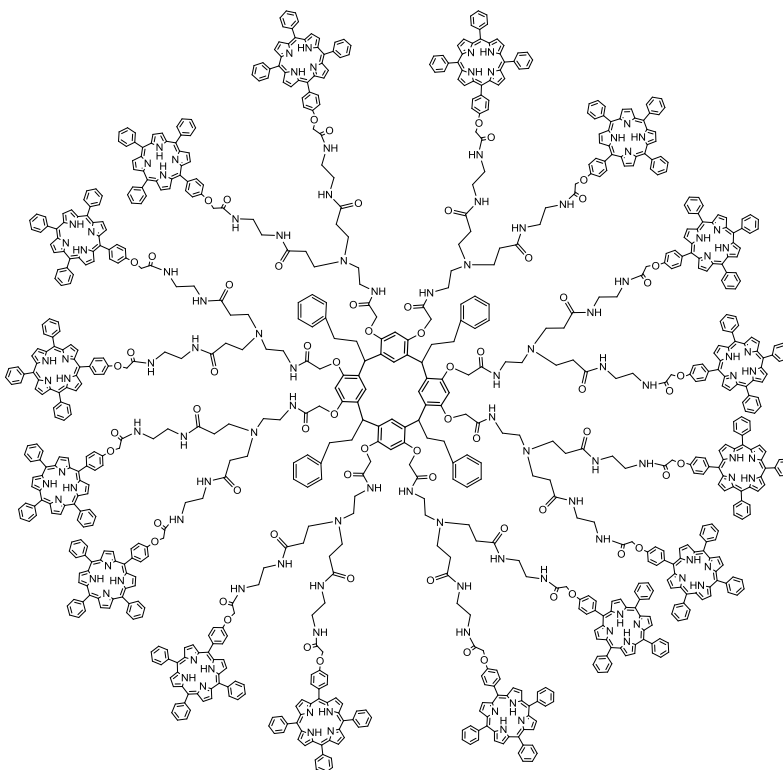
Se disolvieron 7.10×10^{-6} mol del compuesto **10** o **11** en una mezcla de metanol: tolueno (5:1) y se adicionaron 5.714×10^{-5} mol de compuesto **22**. La reacción se mantuvo a reflujo por 7 días. Se evaporó el disolvente quedando un sólido morado, éste sólido se disolvió en diclorometano y se realizó una precipitación con hexano. Obteniéndose el compuesto **23** o **24**.

**Compuesto 23**

Sólido morado. **Rendimiento:** 96%. m.p: > 300 °C. **UV-vis** (CH₂Cl₂, nm): 232, 283, 364, 424, 448, 519, 553, 617, 668. **IR** (KBr, cm⁻¹): 3394, 3315, 3053, 2920, 2851, 2117, 1758, 1667, 1598, 1578, 1553, 1507, 1470, 1438, 1396, 1349, 1279, 1218, 1180, 1108, 1084, 982, 963, 915, 876, 847, 816, 795, 753, 721, 698, 659, 638, 601, 554, 522, 414. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : -2.79 (s, 16H, NH), 1.66 (sa, 16H, CH₂), 3.78 (s, 8H, NH), 3.95 (s, 32H, CH₂-NH), 4.16 (s, 4H, CH), 4.26 (s, 8H, NH), 4.94 (s, 32H, CH₂-O), 7.29 (d, 16H, Ar, *J*= 8.7 Hz), 7.53-7.74 (m, 84H, Ar), 8.14 (d, 16H, Ar, *J*= 8.7 Hz), 8.21-8.23 (m, 56H Ar), 8.84-8.87 (m, 64H, pirrol). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 29.7 (CH₂), 37.5 (CH), 52.5 (CH₂-O), 65.6 (CH₂-O), 112.9 (Ar), 119.5 (C=C), 120.1 (pirrol), 126.7 (Ar), 127.7(Ar), 128.0 (pirrolipso), 131.0 (pirrol), 132.2 (pirrolipso), 133.8 (pirrolipso), 134.5 (Ar), 135.6 (Ar), 142.1 (Ar_{ipso}), 157.6 (Ar-O), 169.5 (C=O). **EM MALDI-TOF** (*m/z*): 7072.0 Anal. Calcd. para C₄₆₀H₃₆₀N₄₈O₃₂: C. 78.12, H. 5.13, N. 9.51%. **Encontrado:** C. 78.15, H. 5.16, N. 9.51%.

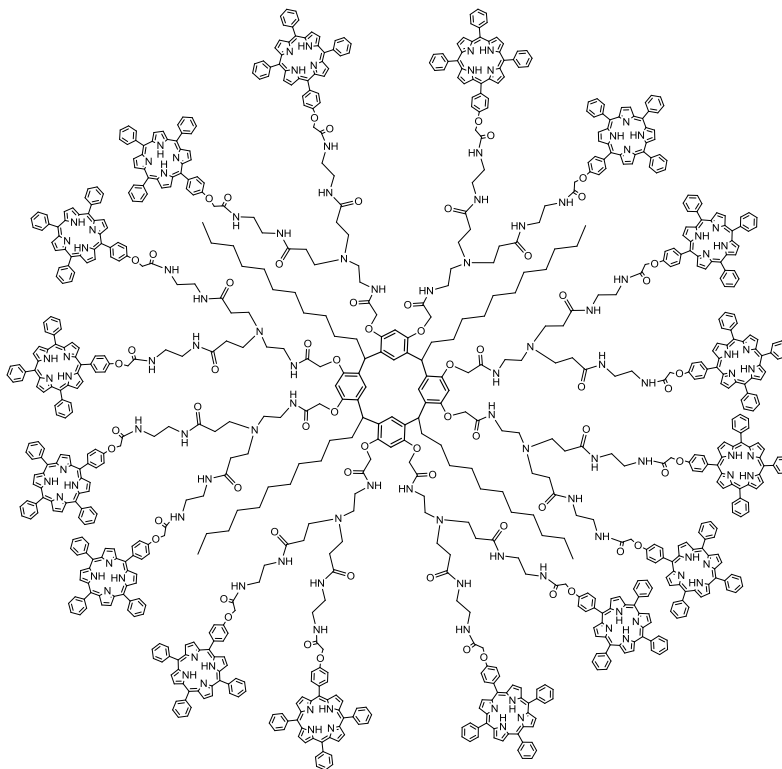
**Compuesto 24**

Sólido morado. **Rendimiento:** 92%. m.p: > 300 °C: **UV-vis** (CH₂Cl₂, nm): 292, 367, 419, 448, 517, 551, 595, 664. **IR** (KBr, cm⁻¹): 3320, 3021, 2913, 2848, 1765, 1657, 1596, 1578, 1558, 1504, 1471, 1436, 1394, 1349, 1280, 1242, 1221, 1179, 1108, 1097, 1069, 982, 1032, 998, 981, 964, 846, 818, 797, 731, 702, 657, 638, 583, 559, 532, 517. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : -2.70 (s, 16H, NH), 0.86 (sa, 12H, CH₃), 1.23 (s, 72H, CH₂), 1.87 (sa, 8H, CH₂), 3.77 (s, 8H, NH), 3.91 (s, 4H, NH), 3.94 (s, 32H, CH₂-NH), 4.15 (s, 4H, NH), 4.24 (s, 4H, CH), 4.93 (s, 32H, CH₂-O), 7.29 (d, 16H, Ar, *J*= 8.7 Hz), 7.71-7.80 (m, 72H, Ar), 7.30 (d, 16H, Ar, *J*= 8.7 Hz), 8.20-8.23 (m, 48H Ar), 8.84-8.82 (m, 64H, pirrol). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.7 (CH₂), 31.4 (CH₂), 31.8 (CH₂), 35.8 (CH), 36.5 (CH₂-NH), 54.4 (CH₂-O), 65.7 (CH₂-O), 112.9 (Ar), 119.6 (C=C), 120.1 (pirrol), 126.7 (Ar), 127.7 (Ar), 128.0 (pirrol_{ipso}), 131.1 (pirrol), 132.3 (pirrol_{ipso}), 133.9 (pirrol_{ipso}), 134.6 (Ar), 135.6 (Ar), 135.7 (Ar_{ipso}), 142.2 (Ar_{ipso}), 157.8 (Ar-O), 169.5 (C=O). **EM MALDI-TOF** (*m/z*): 7990.45. Anal. Calcd. para C₄₇₂H₄₁₆N₄₈O₃₂: C. 77.95, H. 5.77, N. 9.24%. **Encontrado:** C. 74.67, H. 6.18, N. 7.26%.



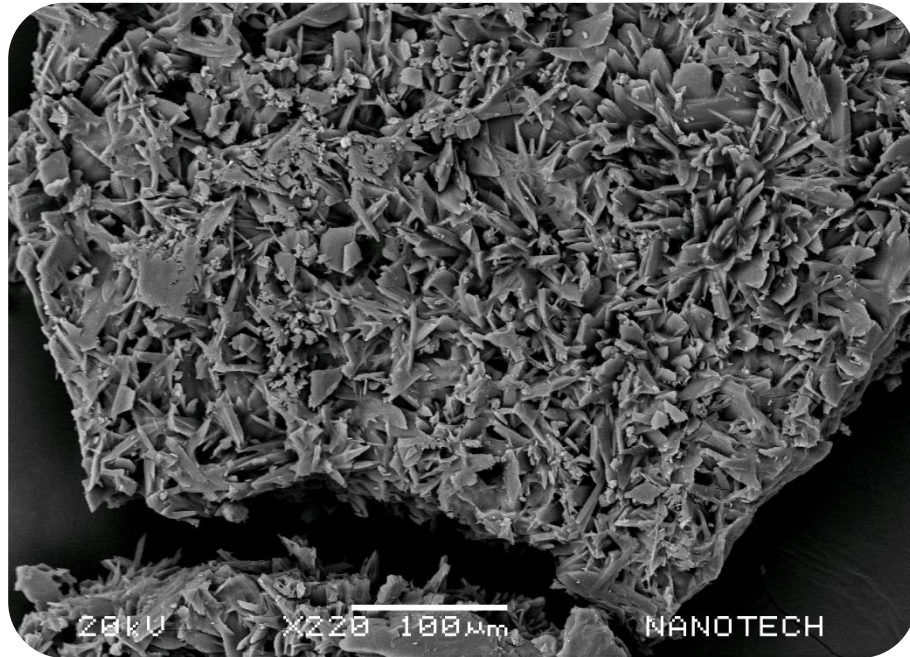
Compuesto 25

Sólido morado. **Rendimiento:** 77.26%. m.p.: > 300 °C: **UV-vis** (CH₂Cl₂, nm): 292, 367, 419, 448, 517, 551, 595, 664. **IR** (KBr, cm⁻¹): 3320, 3021, 2913, 2848, 1765, 1657, 1596, 1578, 1558, 1504, 1471, 1436, 1394, 1349, 1280, 1242, 1221, 1179, 1108, 1097, 1069, 982, 1032, 998, 981, 964, 846, 818, 797, 731, 702, 657, 638, 583, 559, 532, 517. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -2.81(s, 32H, NH), 1.57 (s, 16H, CH₂), 3.90 (s, 20H, NH), 3.93 (s, 160H, CH₂-N), 3.97 (s, 10H, NH), 4.14 (s, 10H, NH), 4.63 (sa, 4H, CH), 4.92 (s, 48H, O-CH₂), 7.29 (d, 32H, Ar, *J*= 8.7 Hz), 7.65-7.76 (m, 144H, Ar), 7.93-8.03 (m, 10H, Ar), 8.13 (d, 32H, Ar, *J*= 8.4 Hz), 8.17 (sa, 96H Ar), 8.50-8.62 (m, 10H, Ar), 8.75-8.90 (m, 128H, pirrol). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 29.7 (CH₂), 52.4 (CH₂-O), 65.7 (CH₂-O), 99.9 (Ar), 112.9 (Ar), 119.5 (C=C), 120.1 (pirrol), 126.7 (Ar), 127.7 (Ar), 128.0 (pirrol_{ipso}), 131.1 (pirrol), 132.2 (pirrol_{ipso}), 133.9 (pirrol_{ipso}), 134.6 (Ar), 135.6 (Ar), 138.8 (Ar), 142.2 (Ar_{ipso}), 157.7 (Ar-O), 169.5 (C=O). **EM ESI** (*m/z*): 14269. Anal. Calcd. para C₉₀₈H₇₆₀N₁₁₂O₆₅: C. 76.37, H. 5.36, N. 10.99 %. **Encontrado** C. 76.39, H. 5.37, N. 10.96 %.



Compuesto 26

Sólido morado. **Rendimiento:** 61.44%. m.p: > 300 °C: **UV-vis** (CH₂Cl₂, nm): 419, 447, 516, 549, 590, 650. IR (KBr, cm⁻¹): 3394, 3316, 3051, 2920, 2850, 1758, 1720, 1658, 1595, 1577, 1557, 1546, 1505, 1470, 1437, 1392, 1348, 1278, 1241, 1217, 1178, 1107, 1084, 1069, 999, 979, 962, 875, 845, 815, 794, 753, 720, 697, 657, 636, 603, 583, 555, 513, 409. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -2.79 (s, 32H, NH), 0.85 (sa, 12H, CH₃), 1.22 (s, 72H, CH₂), 1.72 (sa, 8H, CH₂), 3.91 (s, 20H, NH), 3.94 (s, 160H, CH₂-NH), 4.14 (s, 20H, NH), 4.67 (sa, 4H, CH), 4.93 (s, 48H, CH₂-O), 7.29 (d, 32H, Ar, *J* = 8.7 Hz), 7.66-8.29 (m, 144H, Ar), 8.14 (d, 32H, Ar, *J* = 8.1 Hz), 8.20-8.23 (m, 96H, Ar), 8.84-8.87 (m, 128H, pirrol). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 25.3 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.7 (CH₂), 31.9 (CH₂), 34.7 (CH₂-NH), 52.4 (CH₂-O), 65.7 (CH₂-O), 112.9 (Ar), 119.6 (C=C), 120.1 (pirrol), 126.7 (Ar), 127.7 (Ar), 128.0 (pirrol_{ipso}), 131.2 (pirrol), 132.3 (pirrol_{ipso}), 133.9 (pirrol_{ipso}), 134.6 (Ar), 135.6 (Ar), 135.7 (Ar_{ipso}), 142.2 (Ar_{ipso}), 157.7 (Ar-O), 169.5 (C=O). **EM ESI** (*m/z*): 14465. Anal. Calcd. para C₉₂₀H₈₁₆N₁₁₂O₆₄: C. 76.39, H. 5.69, N. 10.85 %. **Encontrado:** C. 76.31, H. 5.65, N. 10.87 %.



CAPÍTULO 6

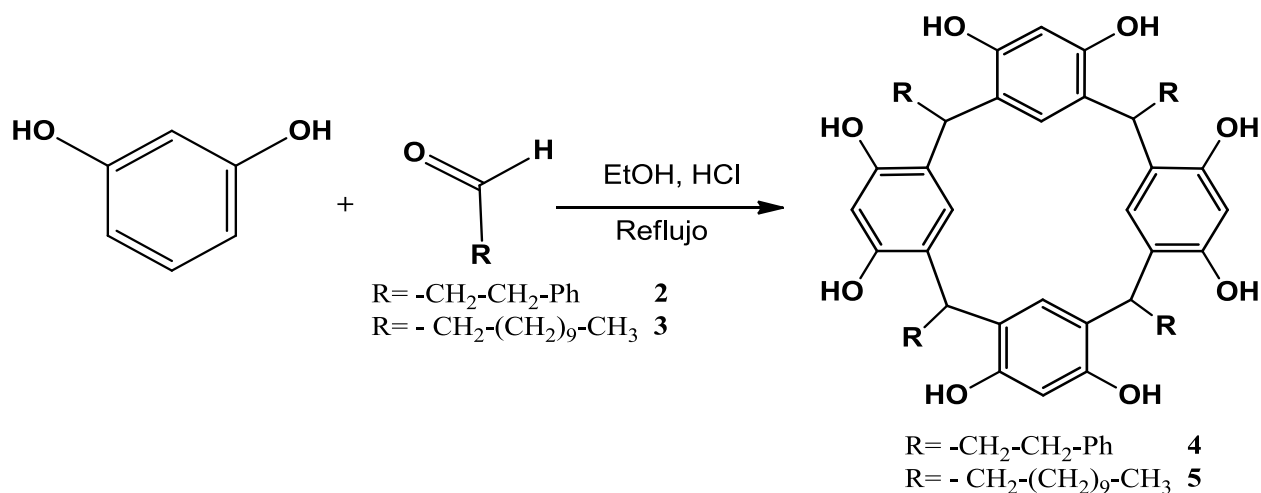
ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1 Obtención de los resorcinaren-dendrimeros

La síntesis de compuestos que presenten una gran versatilidad para ser funcionalizados ha sido de gran interés para diferentes áreas de la ciencia. Debido a la facilidad para modificar sus propiedades fisicoquímicas y así, poder tener una gran gama de aplicaciones. Los dendrimeros son moléculas que poseen éstas características, ya que los grupos funcionales que se encuentren en la periferia determinaran sus propiedades. Los dendrimeros poseen una baja polidispersidad y su síntesis se da de manera controlada. En el presente trabajo, se utilizó como centro dendrítico a los resorcinarenos, compuestos cíclicos tetraméricos que permiten el crecimiento del dendrimeros sin impedimento estérico.

6.1.1 Obtención de los resorcinarenos

La síntesis de los dendrimeros se realizó a través del método divergente. Por lo tanto, la primera etapa de síntesis fue la obtención del resorcinareno como núcleo dendrítico (compuestos **4** y **5**). Para esto, se hizo reaccionar resorcinol con el hidrocinaldehído **2** en medio ácido.



Esquema 1. Síntesis de los resorcinarenos **4** y **5**.

Inicialmente, el compuesto **4** se caracterizó por RMN de ^{13}C . En la figura 1 se muestra el espectro de RMN ^{13}C del compuesto **4**, en el que se observan dos señales a 33.4 y 34.5 ppm correspondientes a los dos metilenos de la parte inferior del macrociclo, una señal a 35.4 ppm asignada a el metino puente, a 102.9 y a 123.9 ppm se observan dos señales correspondientes a los carbonos del resorcinol, a 124.2 ppm, una señal que corresponde a los carbonos *ipso* del resorcinol, a 125.4 ppm una señal correspondiente a los carbonos en la posición *para* de los fenilo de la parte inferior del resorcinareno; dos señales a 127.9 y 128.4 ppm que corresponden a los carbonos en las posiciones *orto* y *meta* de los fenilos de la parte inferior, a 142.1 ppm una señal que corresponden a los carbonos *ipso* de los fenilos de la parte inferior y una señal a 151.5 ppm correspondiente a los carbonos unidos a oxígeno.

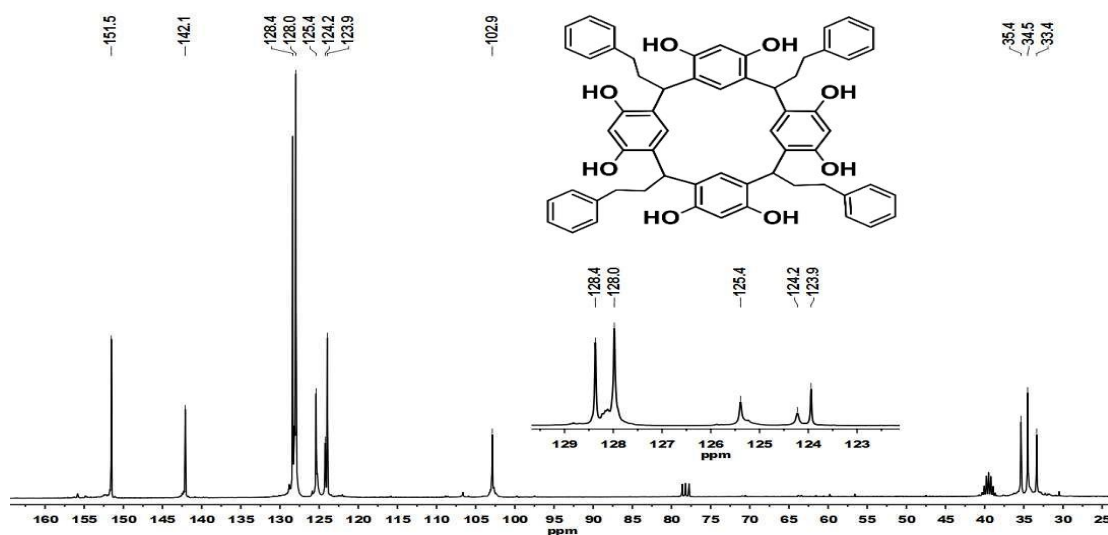


Figura 1. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **4** en DMSO- d_6 y CDCl_3 .

Por otro lado, en la figura 2 se muestra el espectro de RMN ^{13}C del compuesto **5**, en el que se observa una señal a 14.1 ppm correspondiente al metilo terminal de la cadena alifática, en la región 22.1 a 33.3 ppm se observan las señales correspondientes a los metilenos de la cadena alifática y 34.4 ppm una señal que

corresponde al metino puente. En la región correspondiente a carbonos aromáticos, se observa una señal a 102.8 ppm que corresponde a los carbonos que se encuentra entre los dos carbonos unidos a oxígeno, a 123.8 ppm una señal que corresponde a los carbonos *ipso* a los metinos puente, a 124.8 ppm una señal correspondiente a los carbonos del resorcinol y una señal a 150.6 ppm correspondiente a los carbonos unidos a oxígeno.

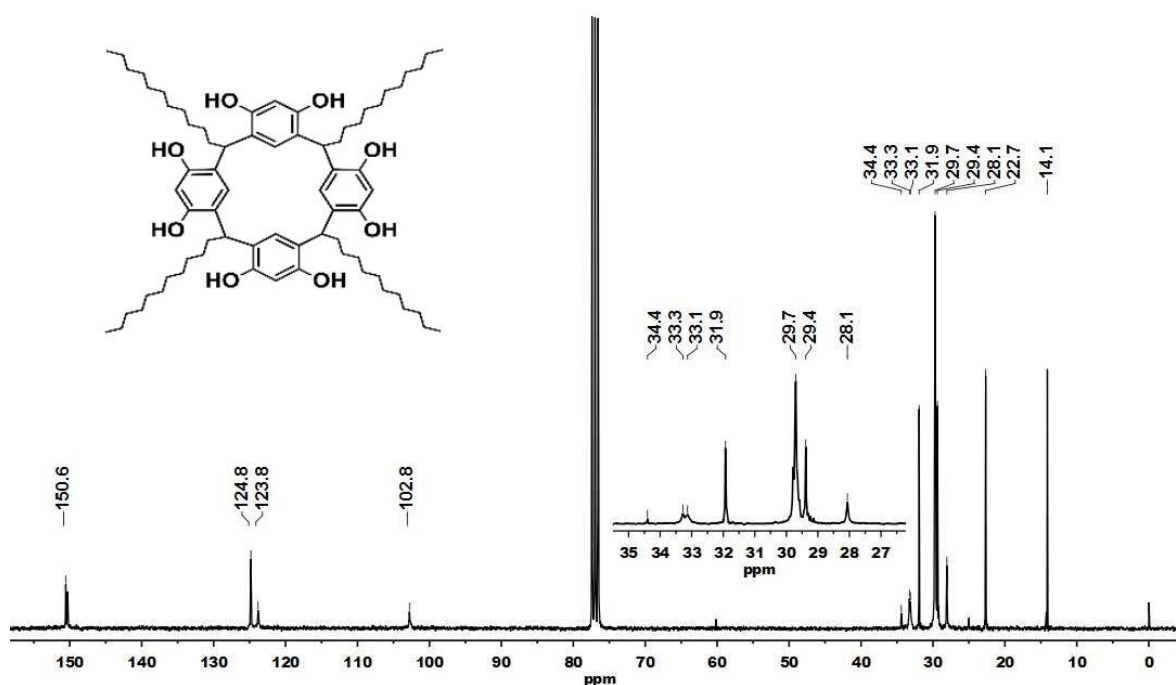
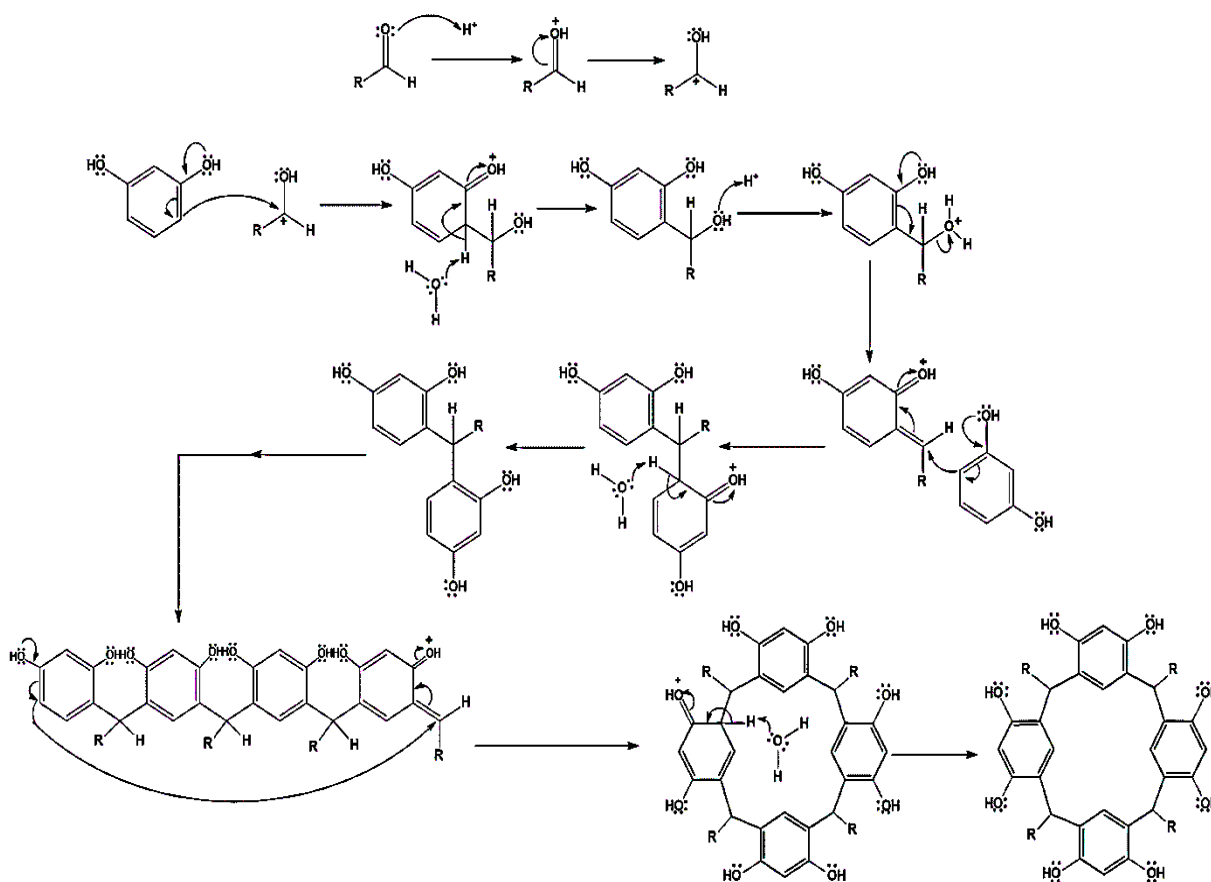


Figura 2. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 5 en CDCl_3 .

Mecanismo de reacción.

El mecanismo de reacción para la formación del macrociclo tetramérico inicia con la protonación del aldehído debido al medio ácido, aumentando la electrofilia del mismo. Posteriormente, continúa con una reacción de sustitución electrofílica aromática entre el resorcinol y el aldehído (dodecanal o hidrocinaamaldehído) protonado. Estudios cinéticos y de modelado molecular indican que los oligómeros de más de cuatro unidades depolimerizan para formar el calix[4]resorcinareno,

asimismo la formación del tetrámero representa mínimos de energía, lo cual indica que la obtención del resorcinareno está favorecida. En el esquema 2 se muestra el mecanismo de reacción.



Esquema 2. Mecanismo de reacción para la formación de los compuestos 4 y 5.

La conformación de estos macrociclos depende del tipo de aldehído utilizado, el tiempo de reacción y el disolvente. Por ésta razón, para hacer la reacción estereoselectiva, se utilizaron aldehídos de cadena larga y así obtener el resorcinareno con conformación de corona, es decir, el isómero rccc.

Con base en las señales observadas en los espectros de RMN de ^{13}C se puede concluir que el isómero obtenido es el que presenta la conformación de corona (rccc).

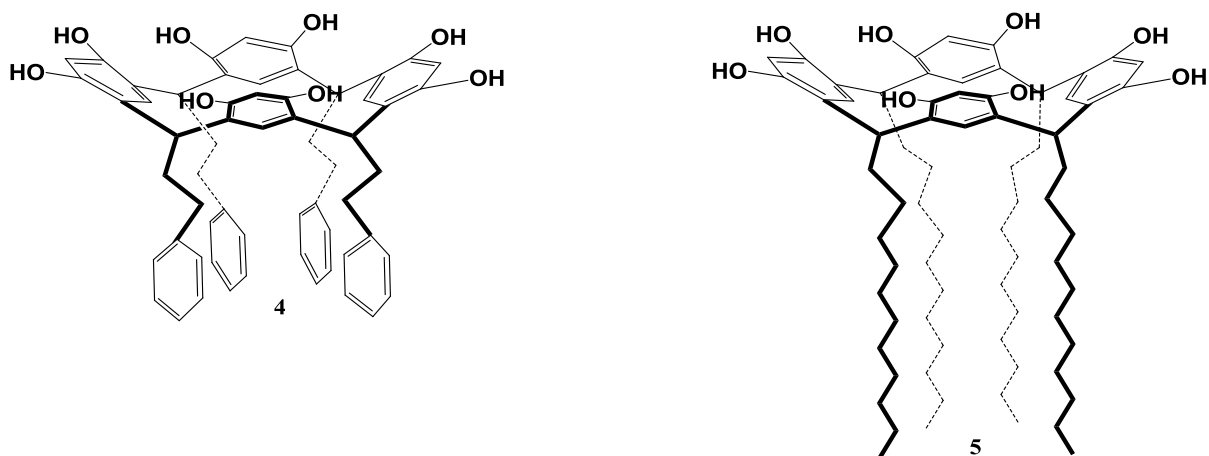
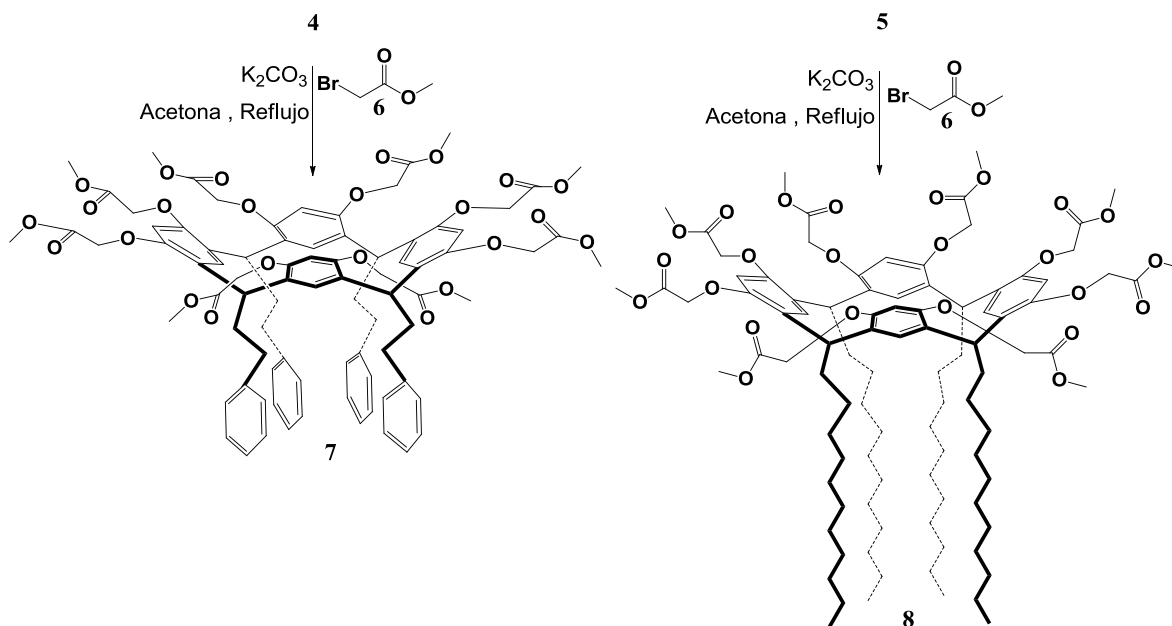


Figura 3. Resorcinarenos con una conformación de corona (rccc).

6.1.2 Obtención de los resorcinaren-dendrimeros G 0.5

La síntesis de los dendrimeros de generación 0.5 se llevó a cabo mediante una reacción de Williamson, al hacer reaccionar los compuestos **4** y **5** con bromoacetato de metilo **6** en medio básico. Ésta reacción de *O*-acilación permitió la activación de la molécula para la siguiente etapa de la síntesis (acoplamiento).



Esquema 3. Síntesis de los compuestos **7** y **8**.

Las estructuras de los compuestos **7** y **8** fueron confirmadas inicialmente por RMN de 1H . En la figura 4 se observan dos multipletes a 2.21 y 2.66 ppm que corresponden a los hidrógenos de los metilenos, a 3.76 ppm un singulete correspondiente a los hidrógenos de los grupos CH_3-O . Un singulete a 4.29 ppm que corresponden a los hidrógenos de los grupos CH_2-O , un triplete a 4.74 ppm con una constante de acoplamiento $J= 7.30$ Hz, que corresponde al metino puente. También se observan a 6.25 y 6.78 ppm dos singuletes que corresponden a los hidrógenos aromáticos del resorcinol y finalmente un multiplete de 7.00-7.24 ppm que corresponde a los hidrógenos del anillo aromático ubicado en la parte inferior del macrociclo.

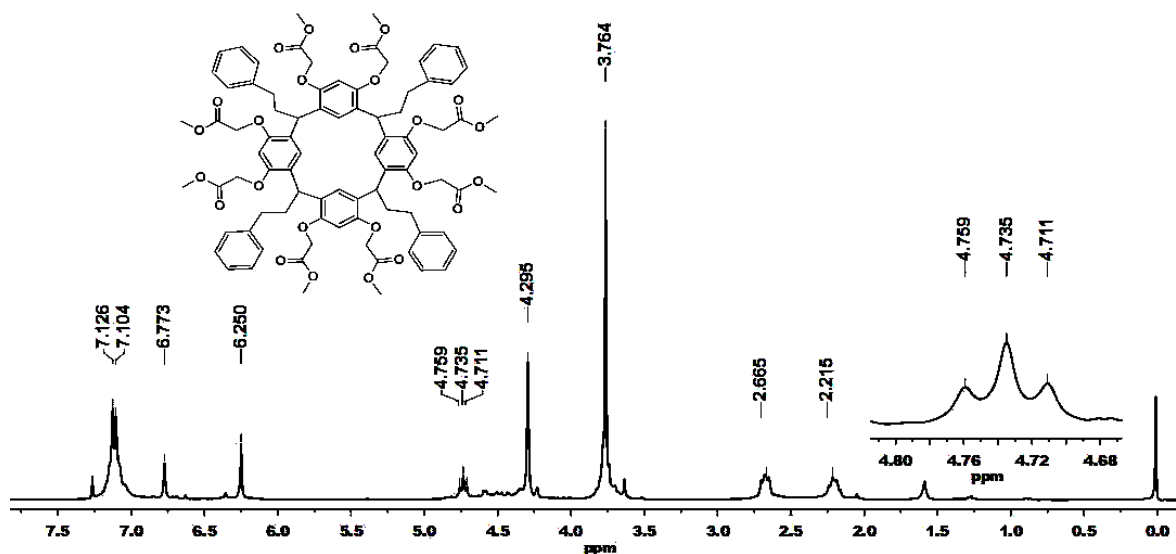


Figura 4. Espectro de RMN ¹H del compuesto 7 en CDCl₃.

Por otro lado, en la figura 5 se muestra el espectro de RMN ¹H del compuesto 8, en el cual se observa un triplete a 0.86 ppm con una constante de acoplamiento $J = 6.6$ Hz, correspondiente a los hidrógenos de los metilos de la cadena alifática, una señal ancha muy grande a 1.23 ppm que corresponden a los metilenos de la cadena alifática, a 1.84 ppm una señal ancha correspondiente a los hidrógenos del metileno unido al metino puente; un singulete a 3.75 ppm asignada a los hidrógenos de grupos CH₃-O, a 4.28 ppm un singulete que corresponde a los hidrógenos de los grupos CH₂-O, un triplete a 4.58 ppm con una constante de acoplamiento $J = 7.28$ Hz asignado al hidrógeno del metino puente y por último dos singuletes a 6.21 y 6.61 ppm que corresponden a los hidrógenos del resorcinol.

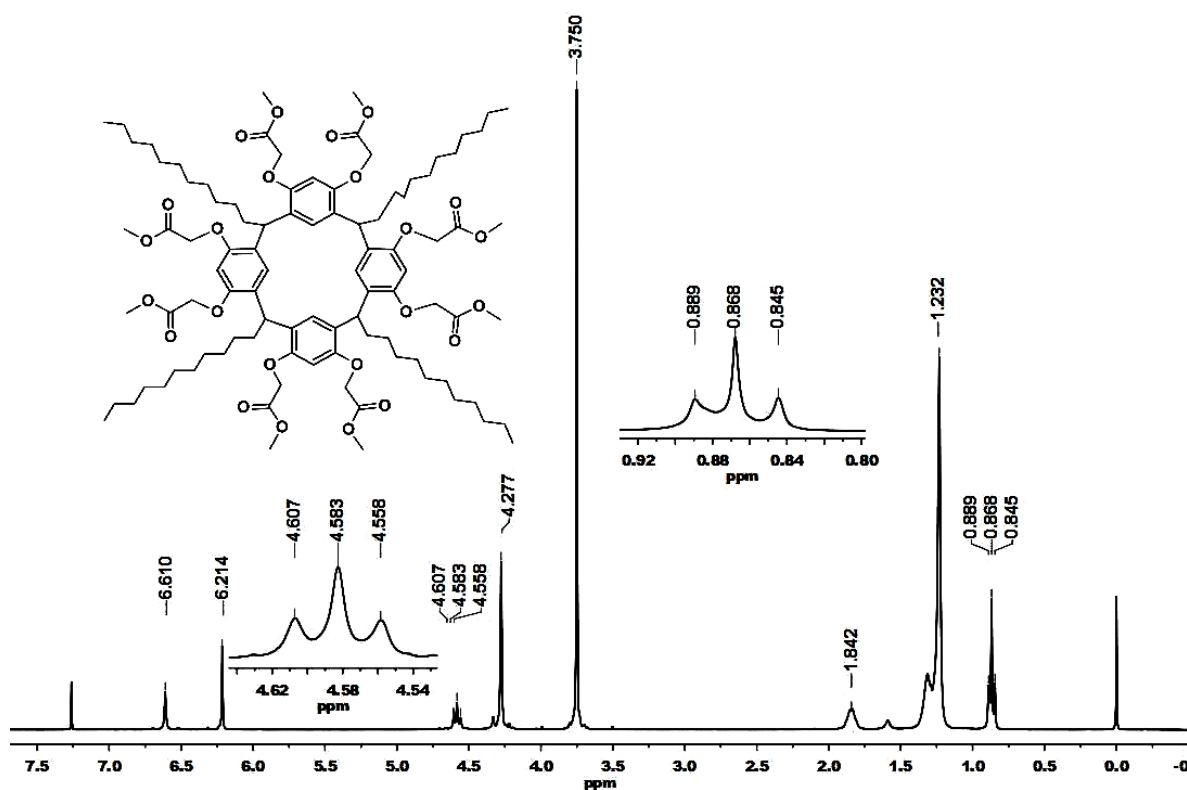
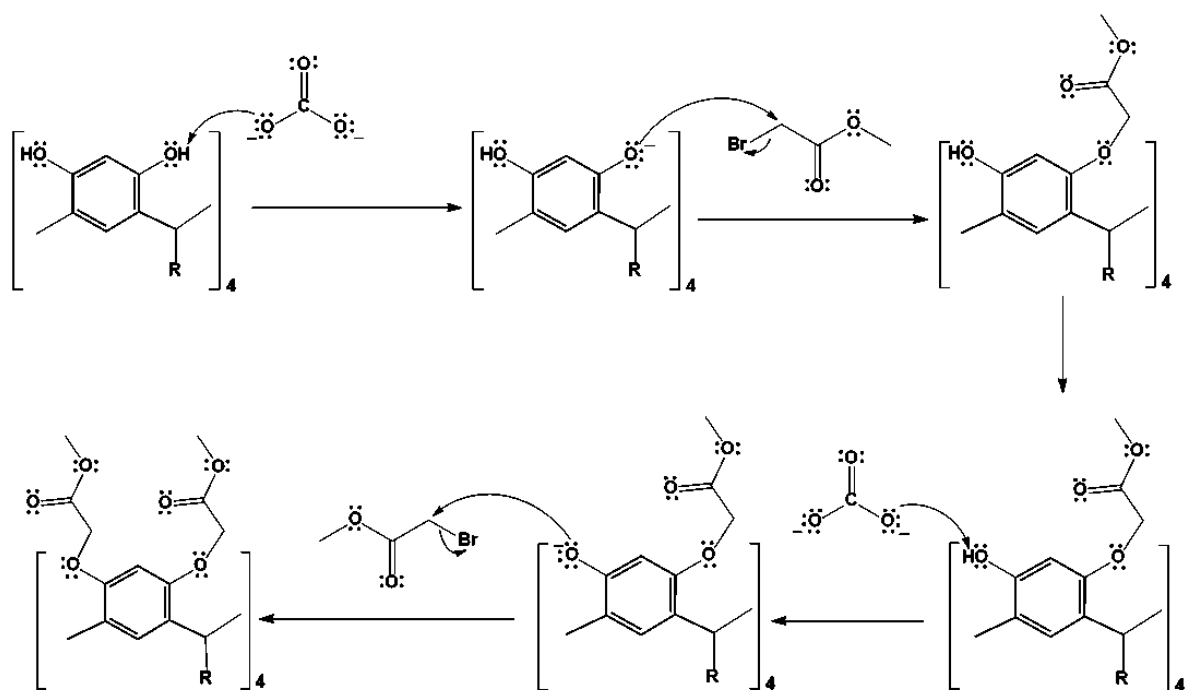


Figura 5. Espectro de RMN ^1H del compuesto 8 en CDCl_3 .

Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción inicia con una reacción ácido-base en la que el carbonato abstrae los hidrógenos de los grupos hidroxilo del resorcinareno, formando iones fenóxido. Mediante una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$), los iones fenóxido atacan al bromoacetato de metilo, eliminando al ion bromuro. Como resultado, se obtiene la sustitución de los ocho grupos hidroxilo y KBr . El mecanismo de reacción se muestra en el esquema 4.

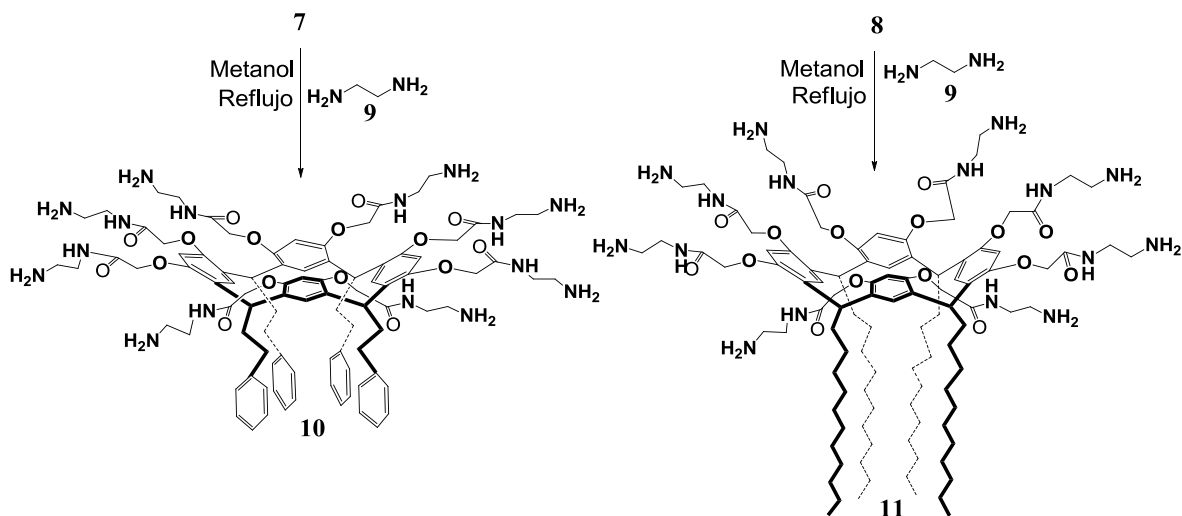


Esquema 4. Mecanismo de reacción para la formación de los compuestos **7** y **8**.

Con base en el número de señales observadas en los espectros de RMN de ^1H se puede concluir que los resorcinarenos no modificaron su conformación de corona después de realizar la reacción de Williamson.

6.1.3 Obtención de los resorcinaren-dendrimeros G 1.0

La síntesis de los resorcinaren-dendrimeros de primera generación (compuestos **10** y **11**) se efectuó por medio de una reacción de aminólisis, utilizando los dendrimeros de generación 0.5 y etilendiamina **9**, en metanol a reflujo.



Esquema 5. Síntesis de los compuestos **10** y **11**.

Los compuestos **10** y **11** se caracterizaron inicialmente por espectroscopía de infrarrojo. En la figura 6 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto **10**, en el que se observan dos bandas a 3397 y 3303 cm^{-1} para las vibraciones N-H de los grupos amino, a 3061 y 3024 cm^{-1} se observan dos bandas que corresponden las vibraciones C-H de los anillos aromáticos, además de las señales a 698, 749, 1469 y 1561 cm^{-1} , a 2925 y 2857 cm^{-1} aparecen las bandas características para las vibraciones carbono-hidrógenos de los metilenos y los metinos puente. A 1667 cm^{-1} se observa la señal característica del grupo carbonilo.

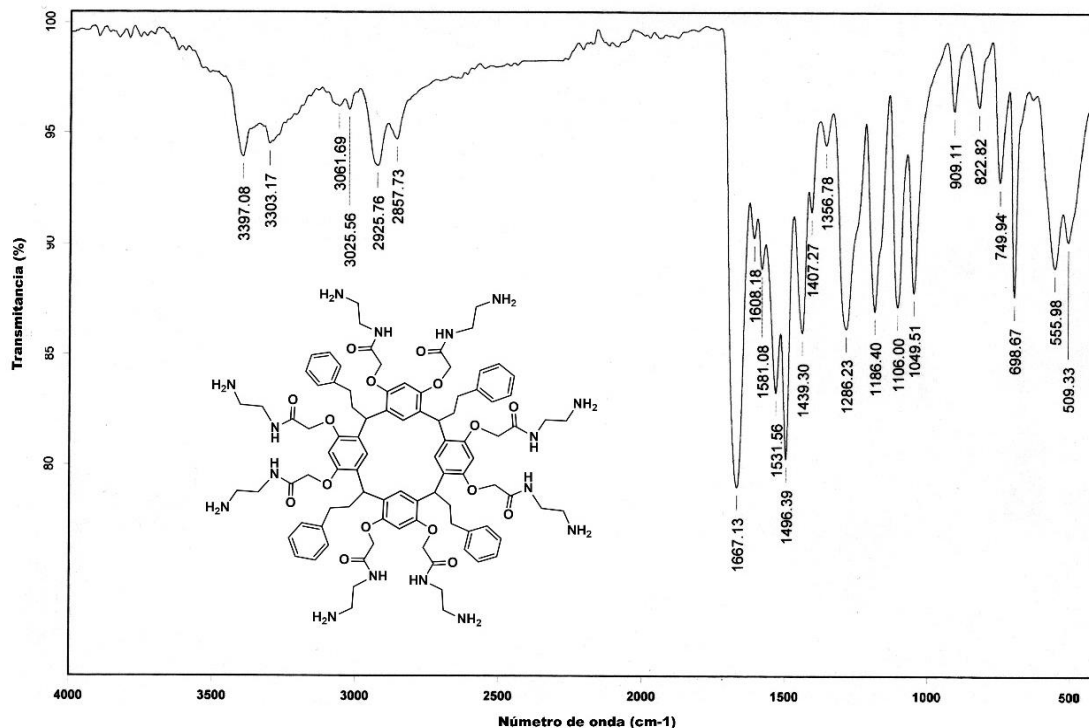


Figura 6. Espectro de infrarrojo del compuesto 10.

En la figura 7 se presenta el espectro de infrarrojo del compuesto 11, en el que se observan dos bandas a 3394 y 3292 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones características N-H de los grupos amino, a 3080 cm^{-1} una banda para las vibraciones C-H de los anillos aromáticos, al igual que las señales a 1497 y 1535 cm^{-1} ; también se observan dos bandas a 2920 y 2851 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones carbono-hidrógeno de los carbonos alifáticos y una señal a 719 cm^{-1} característica para las vibraciones de los metilenos de una larga cadena alifática. Por último, a 1664 cm^{-1} se observa una señal perteneciente al grupo carbonilo.

Los números de onda a los cuales aparecen las señales de los grupos carbonilos de los compuestos 10 y 11 se encuentran alrededor de 1660, señalando la presencia del grupo funcional amida, ya que las vibraciones C=O de los grupos éster aparecen en 1757 y 1735 cm^{-1} , lo cual indica que la transformación de estos grupos ha sido completa.

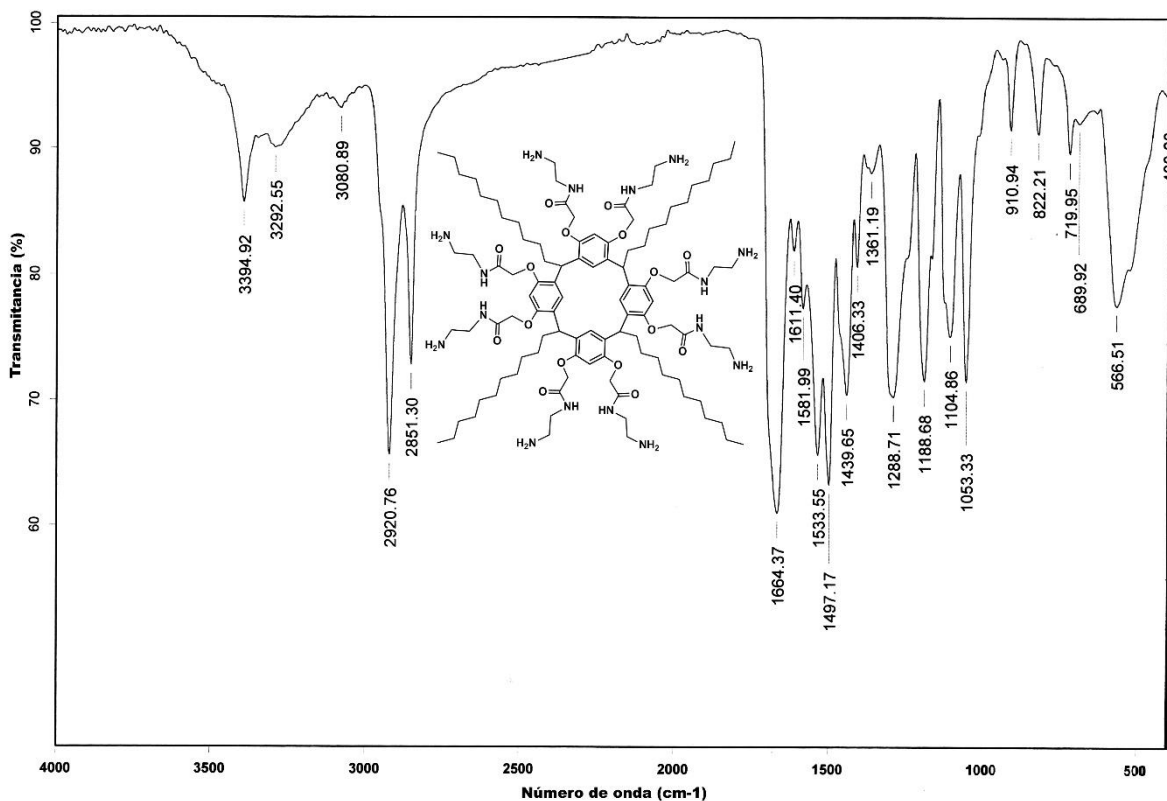
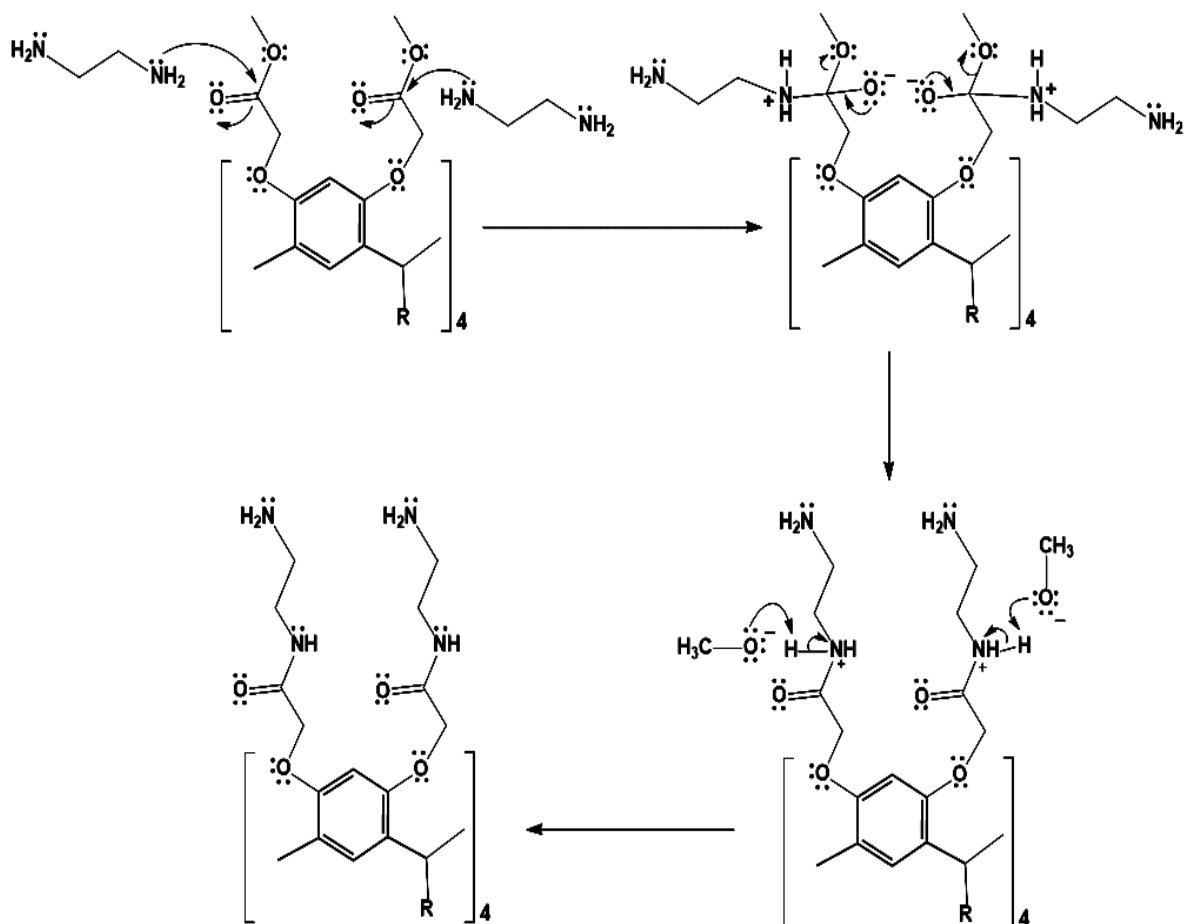


Figura 7. Espectro de infrarrojo del compuesto 11.

Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción para la obtención de los dendrímeros de primera generación se muestra en el esquema 6. Primero, se lleva a cabo el ataque de la amina al grupo carbonilo mediante una sustitución nucleofílica al acilo, generando un intermediario tetraédrico. Posteriormente, el oxígeno que quedó cargado negativamente mete un par de electrones, regenerando el doble enlace carbono-oxígeno y eliminando el grupo metóxido, el cual abstrae un hidrógeno del nitrógeno que había quedado cargado positivamente en el intermediario tetraédrico. Obteniéndose los compuestos 10 y 11.

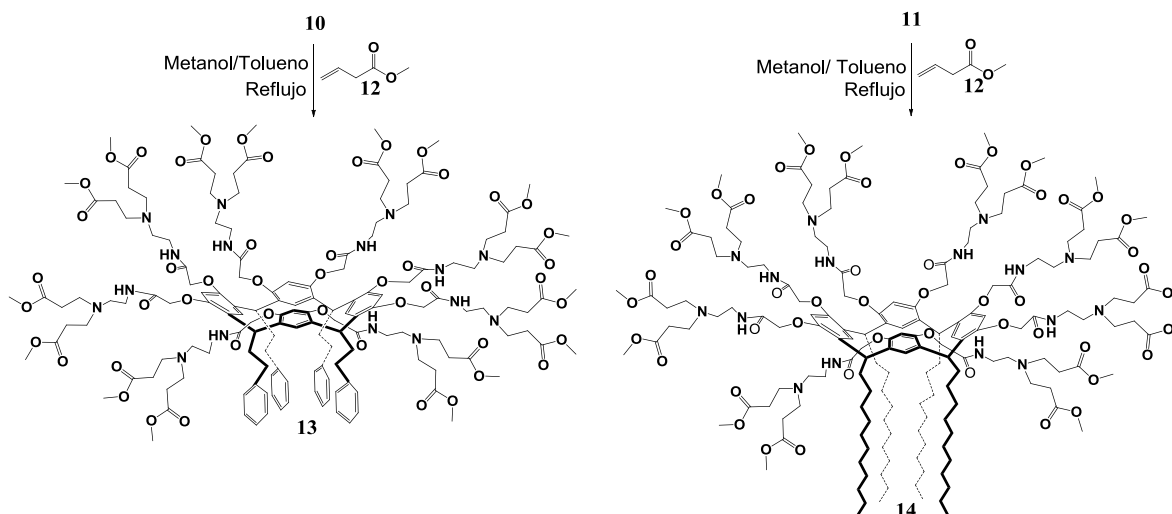


Esquema 6. Mecanismo de reacción para la formación de los compuestos **10** y **11**.

De los datos de espectroscopía de infrarrojo en donde se observan las bandas a 3394 y 3292 cm^{-1} características a las vibraciones N-H de los grupos amino es que se puede concluir que se logró un completo acoplamiento de la etilendiamina al dendrímico.

6.1.4 Obtención de los resorcinaren-dendrímicos G 1.5

Para la obtención de los compuestos **13** y **14** se realizó una reacción de adición tipo Michael entre los resorcinaren-dendrímicos de primera generación y el acrilato de metilo **12**, en metanol a reflujo.



Esquema 7. Síntesis de los compuestos **13** y **14**.

En la figura 8 se muestra el espectro de RMN ^{13}C del compuesto **13**, en el que se observa una señal a 34.3 ppm que corresponde a los metilenos unidos a los carbonilos de los grupos éster, a 37.1 ppm una señal correspondiente al metino puente, a 37.8 ppm una señal que pertenece a los grupos NH-CH_2 , una señal a 49.1 ppm los grupos $\text{CH}_2\text{-N}$ y a 52.5 ppm una señal perteneciente a los grupos N-CH_2 y a 51.5 ppm una señal para los grupos O-CH_3 . A 169.9 ppm y a 172.9 se observan dos señales correspondientes a los dos tipos de carbonilos, el carbonilo del grupo amida y el carbonilo del grupo éster, respectivamente.

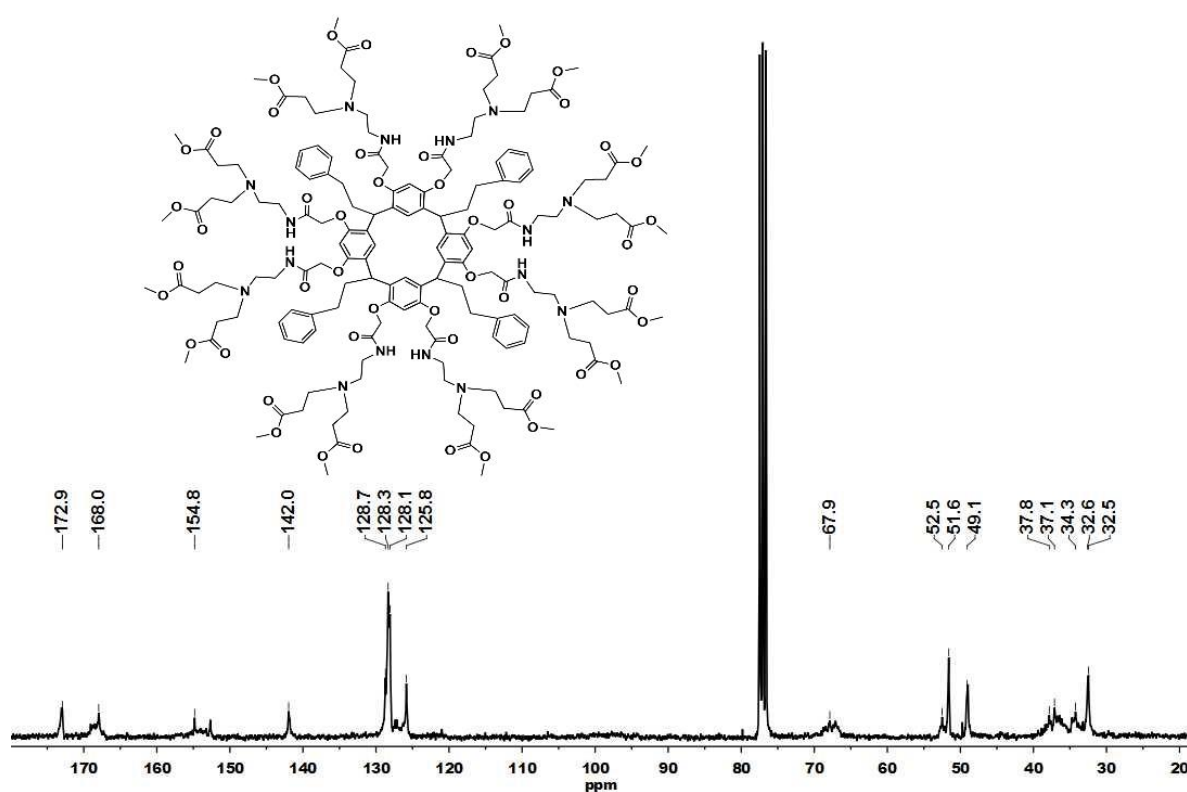


Figura 8. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 13 en CDCl_3 .

Por otro lado, en la figura 9 se presenta el espectro de infrarrojo del compuesto 14, en el que se observa una banda a 3398 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones del grupo NH-CH_2 , a 2922 y 2851 cm^{-1} dos bandas para las vibraciones carbono-hidrógeno de los grupos alifáticos, asimismo se observa una señal a 719 cm^{-1} indicando la presencia de una cadena alifática larga. Por otro lado, se observa una región de señales anchas entre 1050 y 1358 cm^{-1} características para un grupo éster. Finalmente, a 1676 y 1734 cm^{-1} se observan dos bandas para los dos tipos de carbonilos de la molécula, el C=O del grupo amida y el C=O del grupo éster, respectivamente.

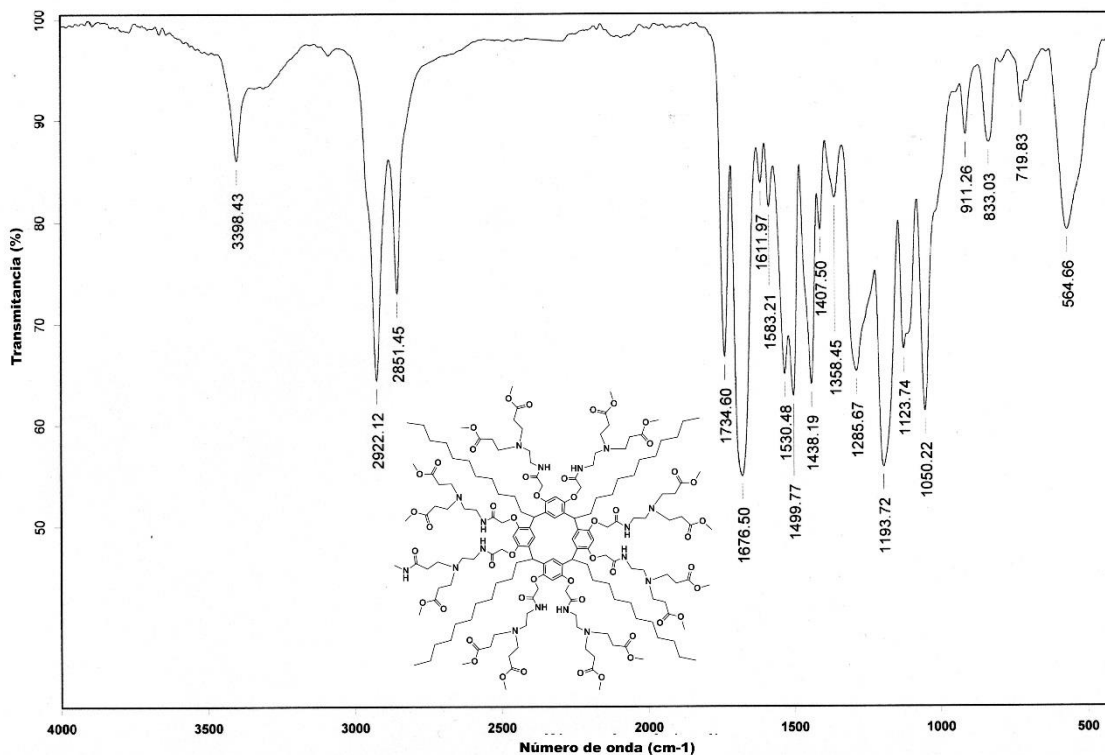
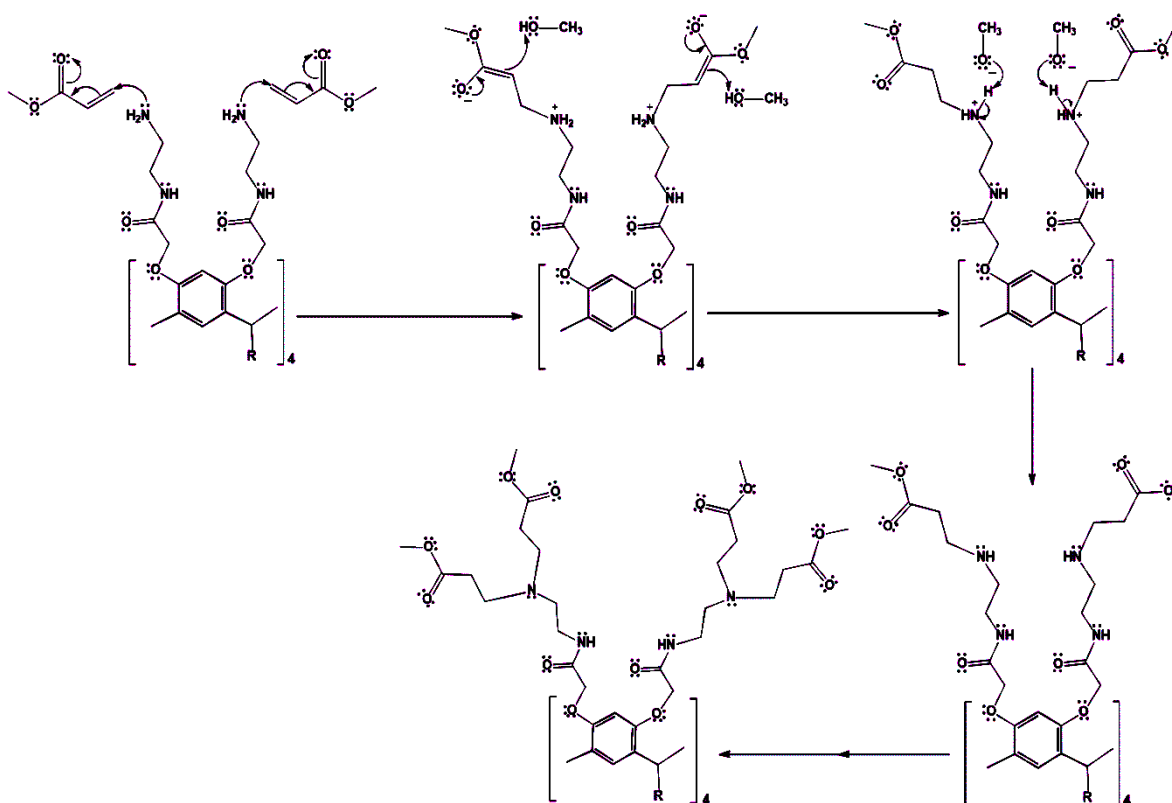


Figura 9. Espectro de infrarrojo del compuesto 14.

Mecanismo de reacción

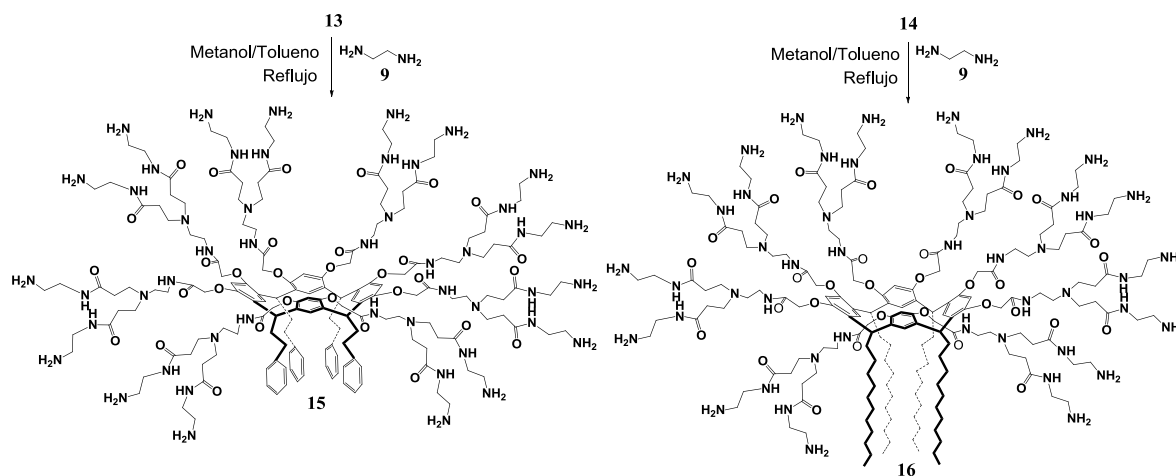
La formación de los compuestos **13** y **14** inicia con la adición de la amina primaria al doble enlace del compuesto α,β -insaturado por medio de una adición tipo Michael. Después, el carbono α abstrae un hidrógeno del metanol (medio de reacción) produciendo un ion metóxido, el cual recupera su hidrógeno al abstraer un hidrógeno de la amina cuaternaria. Finalmente, a través de otra adición tipo Michael se obtiene el dendrímero de generación 1.5 correspondiente. Esquema 8.



Esquema 8. Mecanismo de reacción para la formación de los compuestos **13** y **14**.

6.1.5 Obtención de los resorcinaren-dendrimeros G 2.0

Los dendrimeros de segunda generación **15** y **16** se obtuvieron a través de la misma metodología descrita para los dendrimeros de primera generación, es decir, por medio de la reacción de los dendrimeros de generación 1.5 con etilendiamina **9**, en metanol a reflujo.



Esquema 9. Síntesis de los compuestos **15** y **16**.

El espectro de RMN de ¹³C del compuesto **16**, muestra una señal a 14.4 ppm correspondiente al metilo de la cadena alifática, en la región comprendida de 23.2 a 67.9 ppm se encuentran las señales para los metilenos correspondientes a la cadena alifática y los brazos dendríticos. A 36.0 ppm se observa una señal que corresponde al metino puente, a un desplazamiento de 38.1 ppm se observa una señal que pertenece a los grupos CH₂-NH, a 41.3 ppm una señal para los grupos CH₂-NH₂, a 50.6 ppm una señal perteneciente a los grupos N-CH₂, a 52.5 ppm una señal que corresponde a los grupos CH₂-N y a 67.9 ppm para los metilenos unidos a oxígeno. También se observan dos señales a 169.9 y 174.4 que correspondientes a los dos tipos de carbonilos de la molécula. Figura 10.

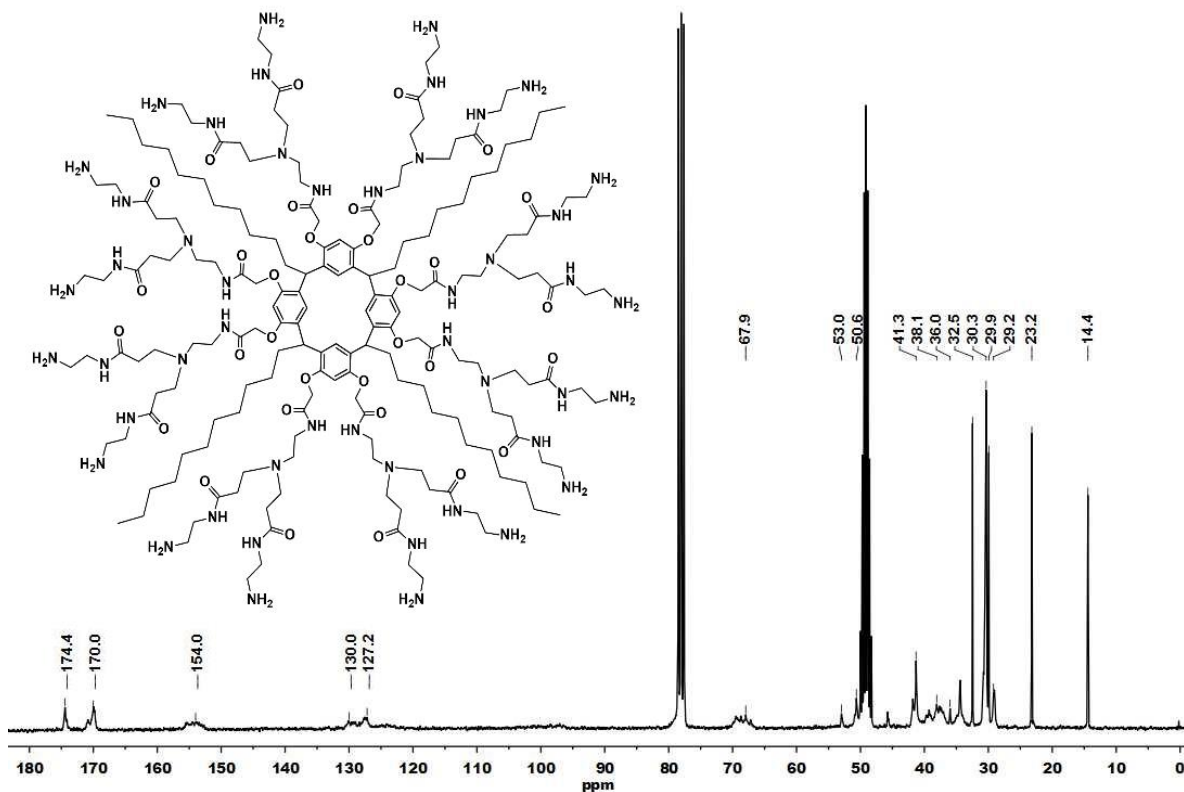


Figura 10. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **16** en CDCl_3 y CD_3OD .

La obtención de los compuestos **15** y **16** se confirmó por espectrometría de masas mediante ionización ESI. En la figura 11 se presenta el espectro de masas del compuesto **15**, en donde se observa un pico a $3532.6\ m/z$ correspondiente al ion molecular $\text{M}+2$ del compuesto **15**. En el espectro de masas de la figura 12, se puede observar un pico a $3732.2\ m/z$ correspondiente al ion molecular $\text{M}+2$ del compuesto **16**. La presencia del ion molecular $\text{M}+2$ en ambos espectros de masas se debe probablemente a la protonación que sufre la molécula al momento del impacto por la técnica de masas empleada.

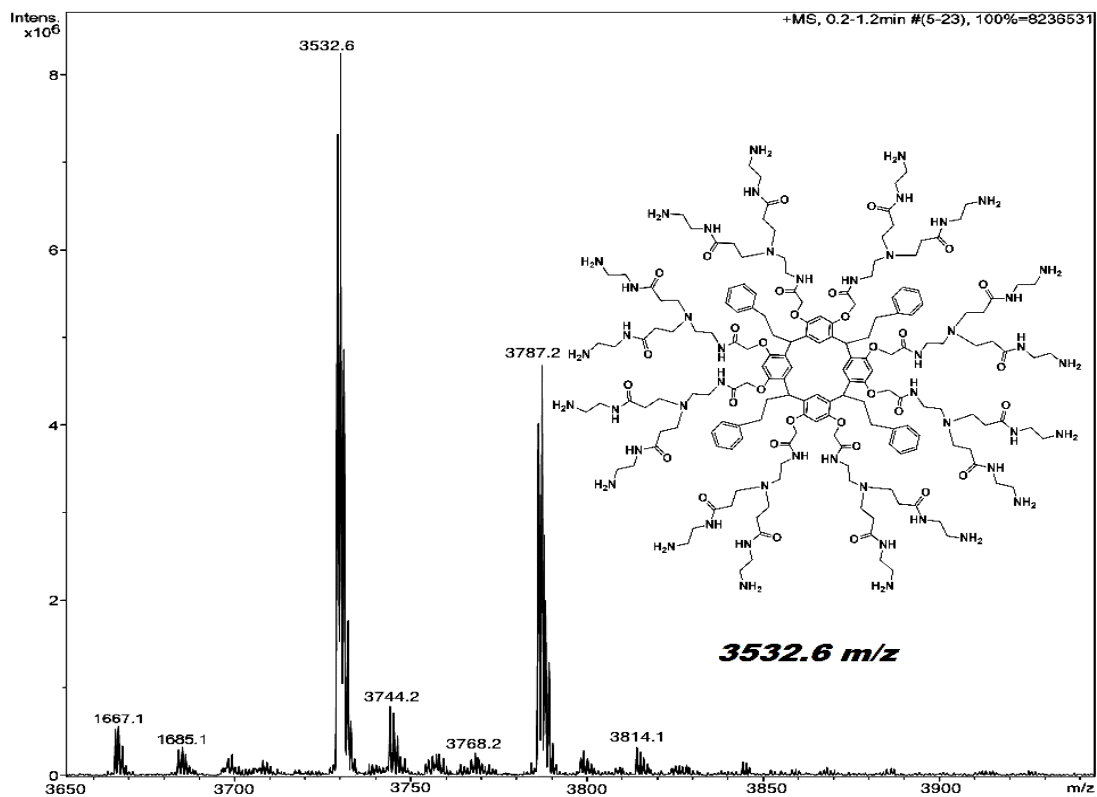


Figura 11. Espectro de masas ESI del compuesto 15.

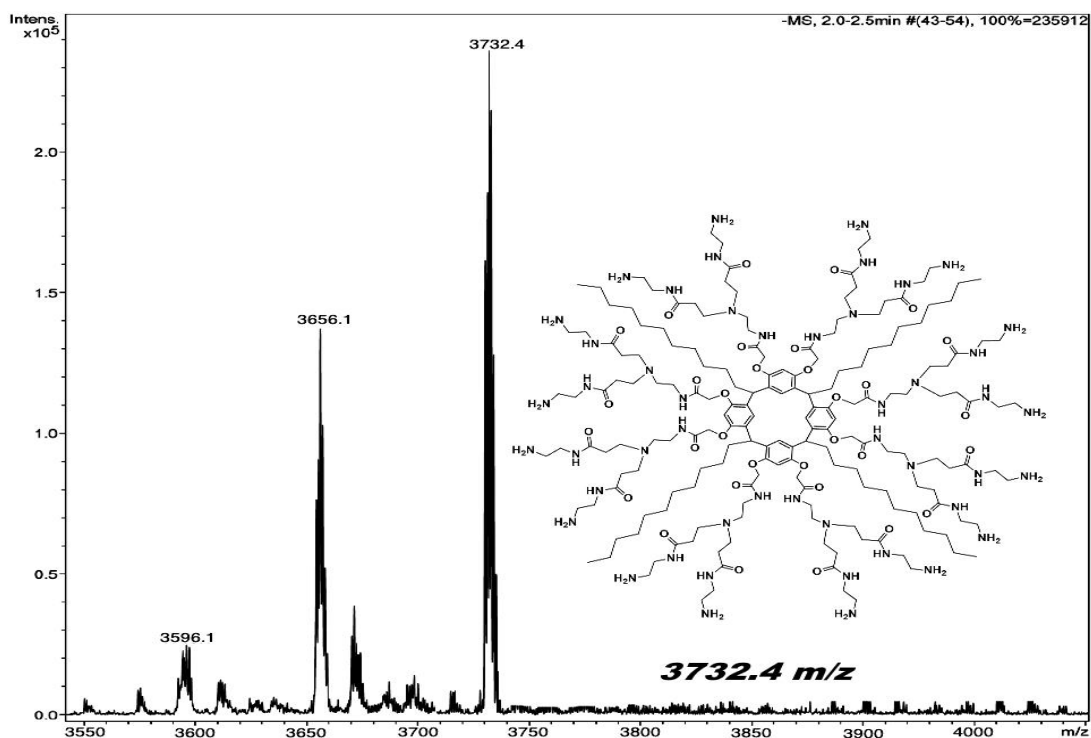


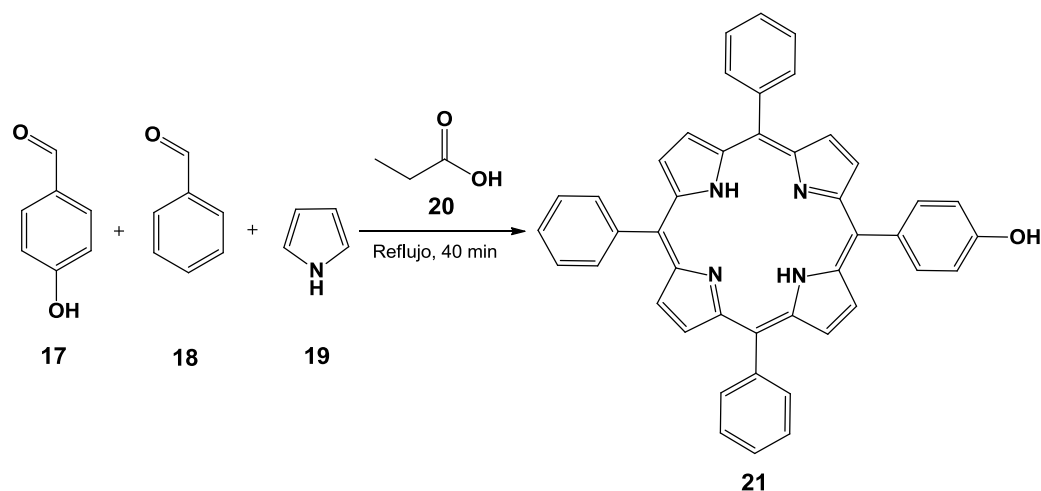
Figura 12. Espectro de masas ESI del compuesto 16.

De los resultados obtenidos tanto de resonancia magnética nuclear de protón, carbono trece, infrarrojo y espectrometría de masas se puede concluir que: se obtuvieron los dendrímeros de primera y segunda generación; y, los resorcinarenos y los dendrímeros de primera y segunda generación mantienen la configuración de corona (rccc).

6.2 Obtención de la porfirina

6.2.1 Obtención de la 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina

La síntesis de la porfirina **21** se realizó por medio de una reacción de multicomponentes entre el *p*-hidroxibenzaldehído **17**, benzaldehído **18** y pirrol **19** en ácido propiónico **20**.



Esquema 10. Síntesis de la porfirina **21**.

El compuesto **21** se caracterizó por RMN de ^1H y ^{13}C y, afortunadamente, se lograron crecer cristales de la calidad necesaria para realizar estudios de difracción de rayos-X. En la figura 13 se muestra la estructura cristalina de la porfirina y el sistema cristalino que presenta (triclínico). Las dimensiones de la celda unitaria son: $a=6.4514(3)$ Å, $b=10.4779(6)$ Å y $c=12.6272(7)$ Å. En el empaque cristalino se observa la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares entre el oxígeno del grupo hidroxilo de una de las moléculas de

porfirina y el hidrógeno de otro grupo hidroxilo de una molécula vecina, con una distancia de enlace de 1.95(6) Å.

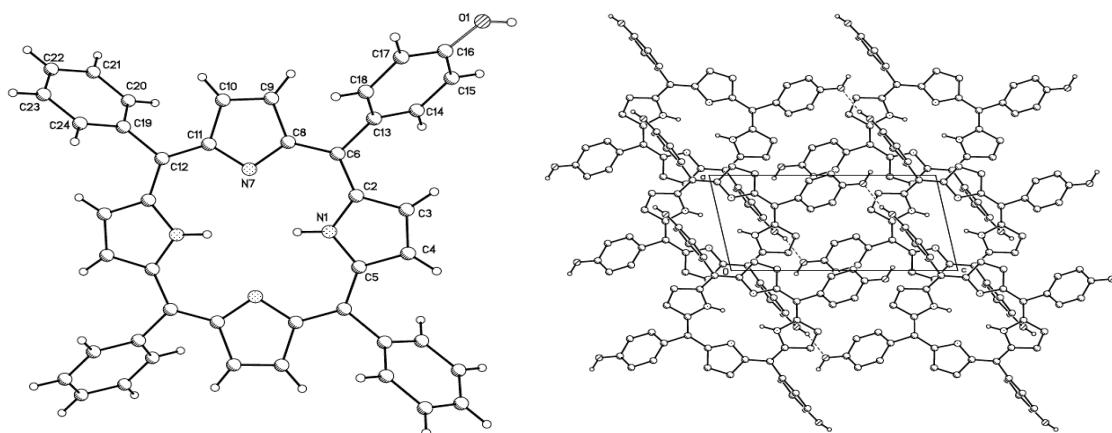
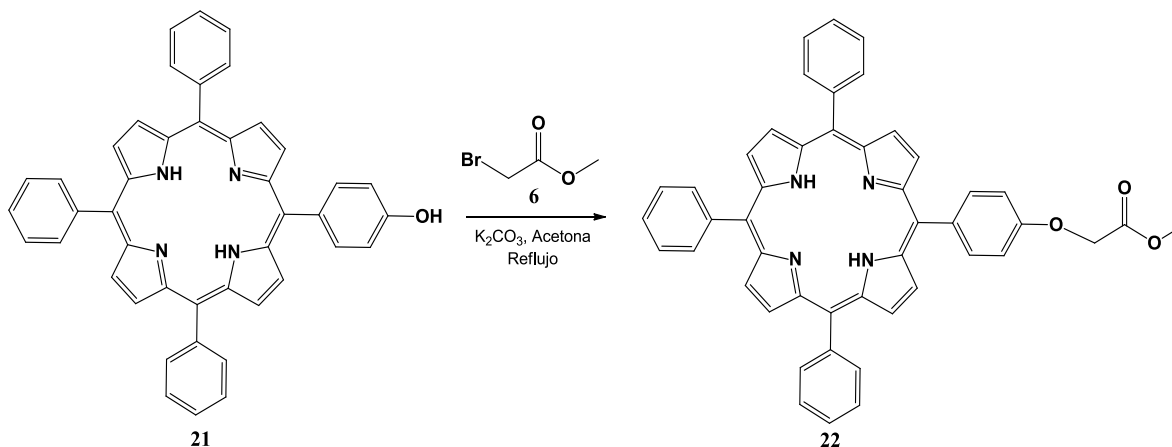


Figura 13. Estructura cristalina y empaque cristalino del compuesto **21**. Longitudes de enlace (Å): N(1)-C(2)=1.372, N(1)-H(1)=0.897(10), C(6)-C(13)=1.495(3), C(16)-O(1)=1.299(14), O(1)-H(1A)=0.850(10), N(7)-C(8)=1.371(3), C(2)-C(6)=1.400(3). Ángulos de enlace (°): C(2)-N(1)-C(5)=109.4(2), C(2)-N(1)-H(1)=124.6(17), C(8)-C(6)-C(2)=125.5(2), C(2)-C(6)-C(13)=116.8(2), O(1)-C(16)-C(15)=120.2(6), C(16)-O(1)-H(1A)=125(10)

6.2.2 Obtención de la 5-(4-(metil-2-fenoxiacetato)-10,15,20-trifenilporfirina

El compuesto **22** se obtuvo por medio de una reacción de Williamson entre el compuesto **21** y el bromoacetato de metilo **6** en acetona y a reflujo, empleando carbonato de potasio como catalizador.



Esquema 11. Síntesis de la porfirina **22**.

El compuesto **22** se caracterizó por RMN ^1H . En la figura 14 se presentan los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **21** y **22**. En donde se puede observar que en el espectro correspondiente a la porfirina de generación 0.5, (Figura 38b), aparece un singulete a 3.97 ppm que corresponde los hidrógenos del grupo $\text{O}-\text{CH}_3$, un singulete a 4.96 ppm correspondiente a los hidrógenos del grupo CH_2-O . Por otra parte, en ambos espectros se observan las señales para los hidrógenos internos de la porfirina a -2.76 ppm, un doblete a 7.21 ppm para el compuesto **21** y a 7.32 ppm para el compuesto **22**, ambos con una constante de acoplamiento $J= 8.7$ Hz. Finalmente, otro doblete a 8.08 ppm con una constante de acoplamiento $J= 8.4$ Hz para el compuesto **21** y el mismo doblete a 8.16 ppm con una constante de acoplamiento $J= 8.7$ Hz para el compuesto **22**.

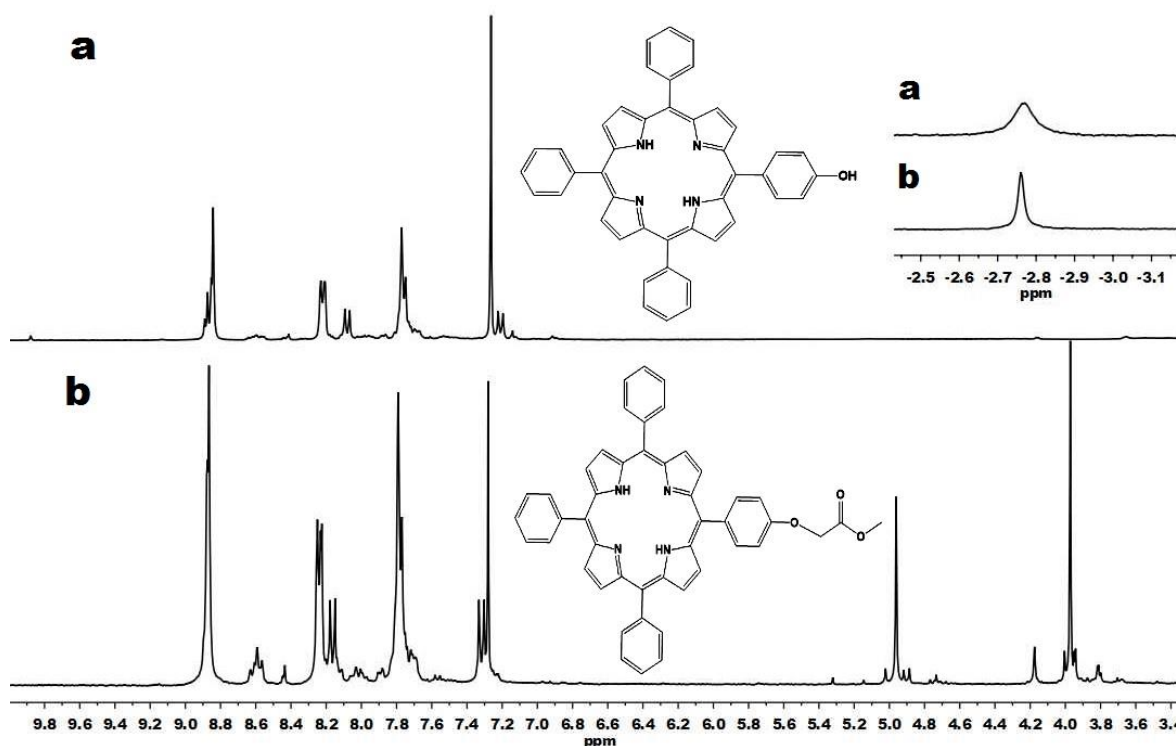


Figura 14. Espectros de RMN ^1H a) del compuesto **21** y b) del compuesto **22** en CDCl_3 .

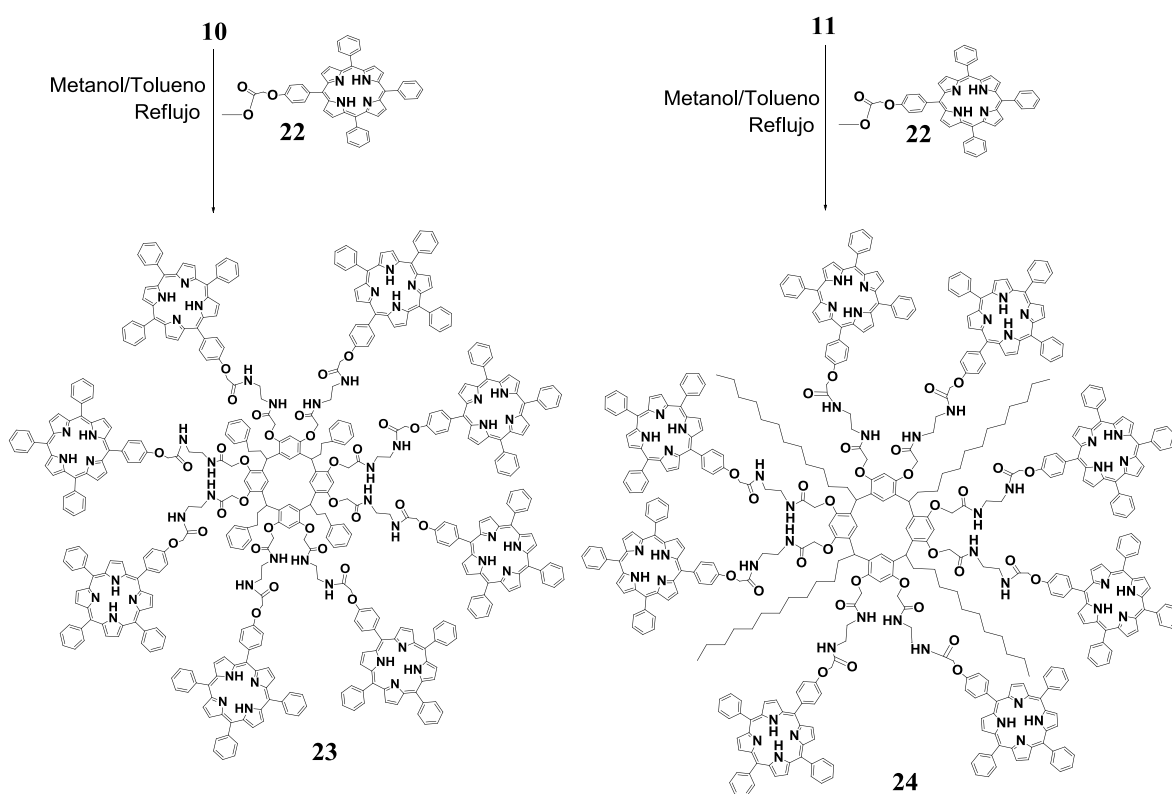
De los datos de difracción de rayos-X y de resonancia magnética nuclear de hidrógeno se puede concluir que se obtuvo la porfirina monohidroxifenil sustituida,

se logró separar, caracterizar y funcionalizar para obtener la porfirina monoéster sustituida

6.3 Obtención de los resorcinaren-porfirin dendrímeros

6.3.1 Obtención de los resorcinaren-porfirin dendrímeros G 1.0

La formación de los resorcinaren-porfirin dendrímeros de primera generación **23** y **24** se efectuó por medio de la reacción de los compuestos **10** y **11** con el compuesto **22**, en una mezcla de metanol: tolueno a reflujo.



Esquema 12. Síntesis de los compuestos **23** y **24**.

Los compuestos **23** y **24** se caracterizaron por RMN de ^1H y ^{13}C . El espectro de protón del compuesto **23** se muestra en la figura 14, en el cual se observa una señal a -2.79 ppm que corresponde a los hidrógenos internos de la porfirina, dos señales a 3.95 ppm y 4.94 ppm correspondientes a los protones de los metilenos

de los brazos dendríticos, y a 4.26 ppm una señal que pertenece al hidrógeno del metino puente; a 7.29 y 8.14 ppm se observan dos dobletes con constantes de acoplamiento $J= 8.7$ Hz para cada uno, un multiplete de 7.66-7.79 ppm y otro multiplete de 8.19-8.23 ppm que corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos y por último un multiplete de 8.84-8.87 ppm perteneciente a los hidrógenos de los pirroles.

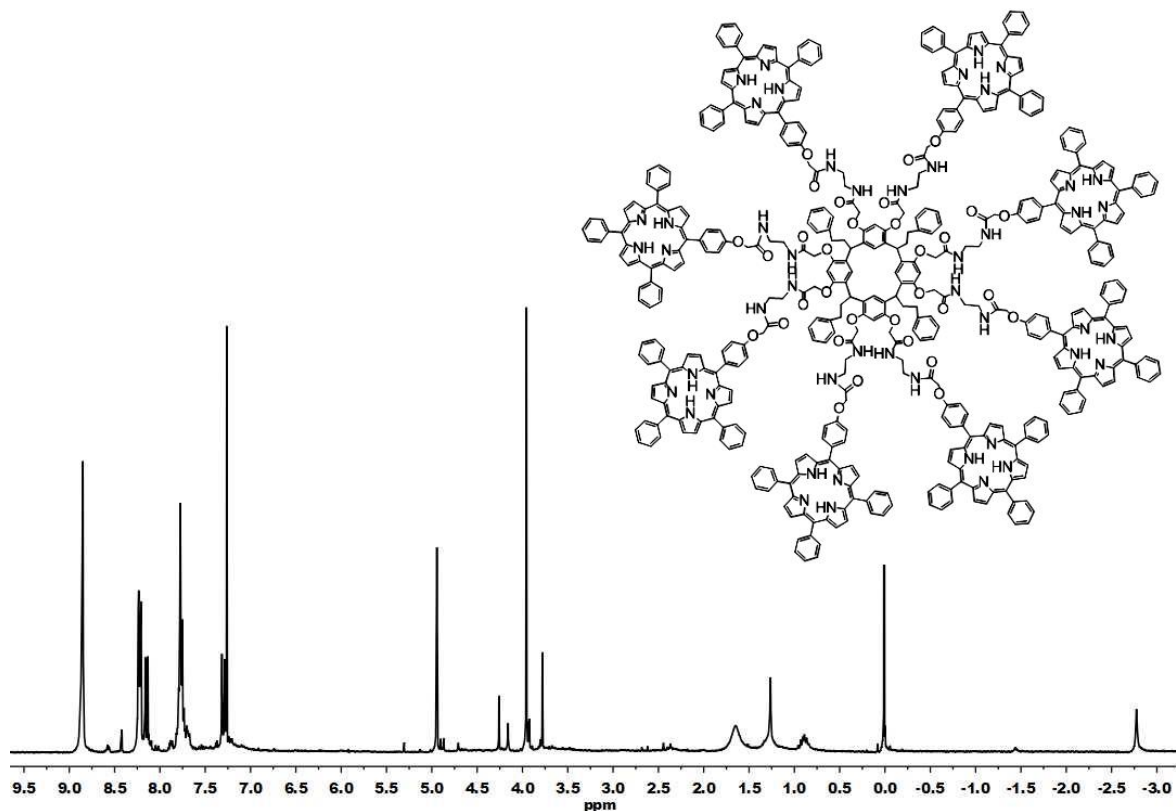


Figura 15. Espectro de RMN ¹H del compuesto **23** en CDCl₃.

Se confirmó la obtención del compuesto **24** por espectrometría de masas mediante ionización MALDI-TOF, en el espectro se observa un pico a 7366.685 m/z , que corresponde la masa molecular de compuesto más la masa de dos iones potasio $[M+2K^+]$. Figura 16.

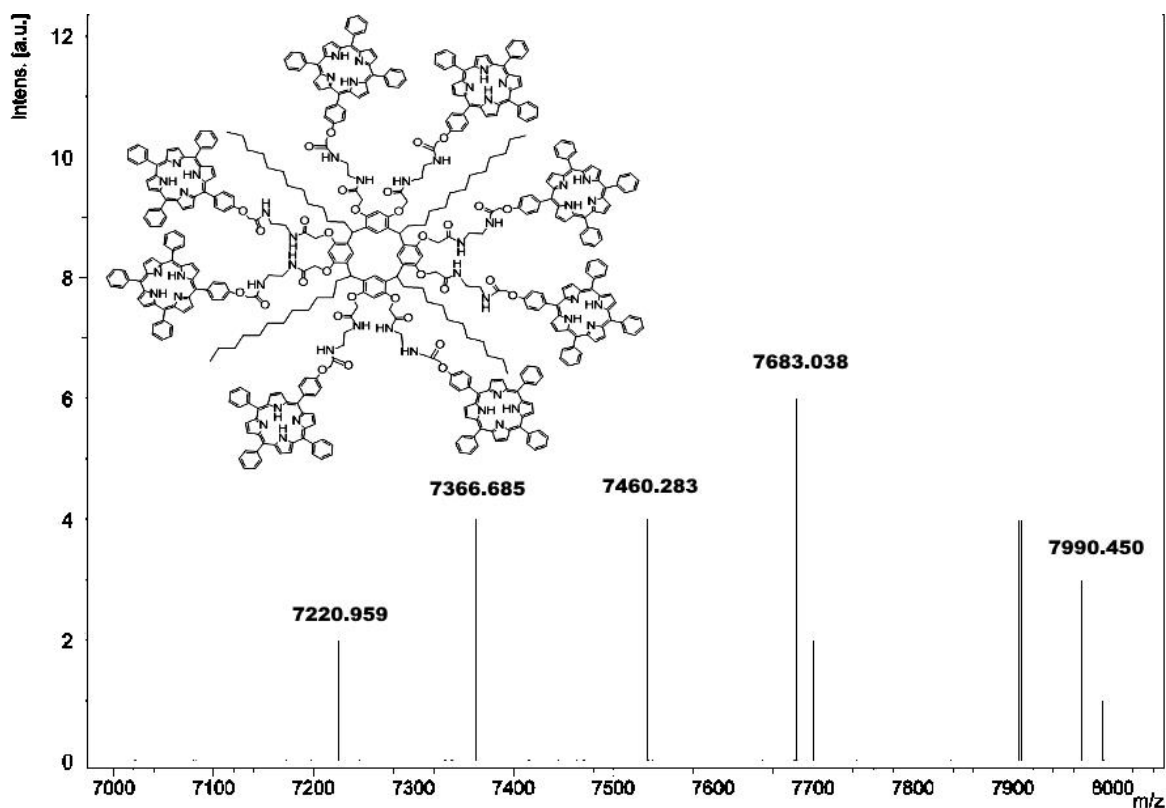
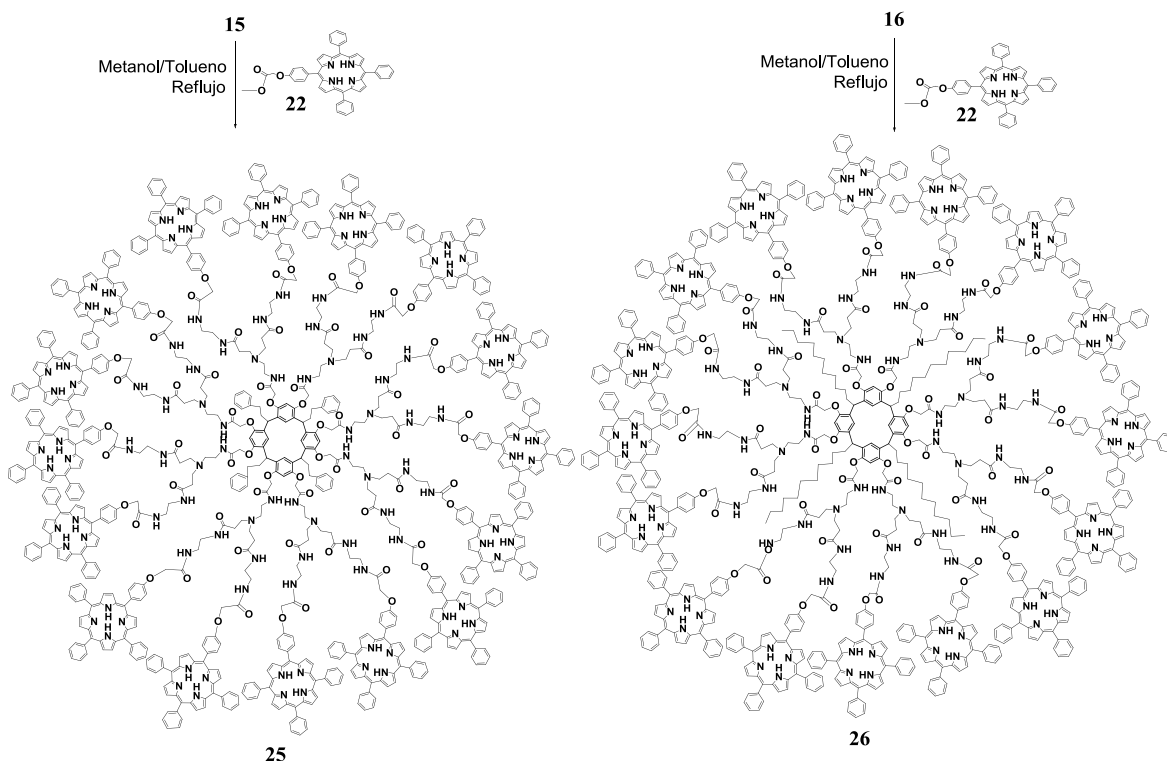


Figura 16. Espectro de masas MALDI-TOF del compuesto **24**.

6.3.2 Obtención de los resorcinaren-porfirin dendrímeros G 2.0

Los resorcinaren-porfirin dendrímeros de segunda generación se sintetizaron siguiendo la misma metodología que se utilizó para la síntesis de los resorcinaren-porfirin dendrímeros de primera generación, empleando los compuestos **15**, **16** y **22** como materias primas, en una mezcla de metanol: tolueno a reflujo.



Esquema 13. Síntesis de los compuestos **25** y **26**.

Inicialmente, los compuestos **25** y **26** se caracterizaron por RMN de ^1H y ^{13}C . En el espectro de RMN del compuesto **26**, se observa una señal a 0.87 ppm correspondiente a los hidrógenos de los grupos terminales, a 1.25 ppm, una señal ancha que corresponde a los hidrógenos de los metilenos de la cadena alifática, dos señales a 3.94 y 4.94 para los metilenos de los brazos dendríticos; una señal a 4.14 que pertenece al hidrógeno del metino puente. Para los hidrógenos aromáticos, se observan dos dobletes a 7.29 y 8.14 ppm con constantes de acoplamiento $J = 8.7$ Hz cada una, pertenecientes a los hidrógenos en las posiciones *orto* y *para* con respecto al carbono no unido a oxígeno del anillo porfirínico. Figura 17.

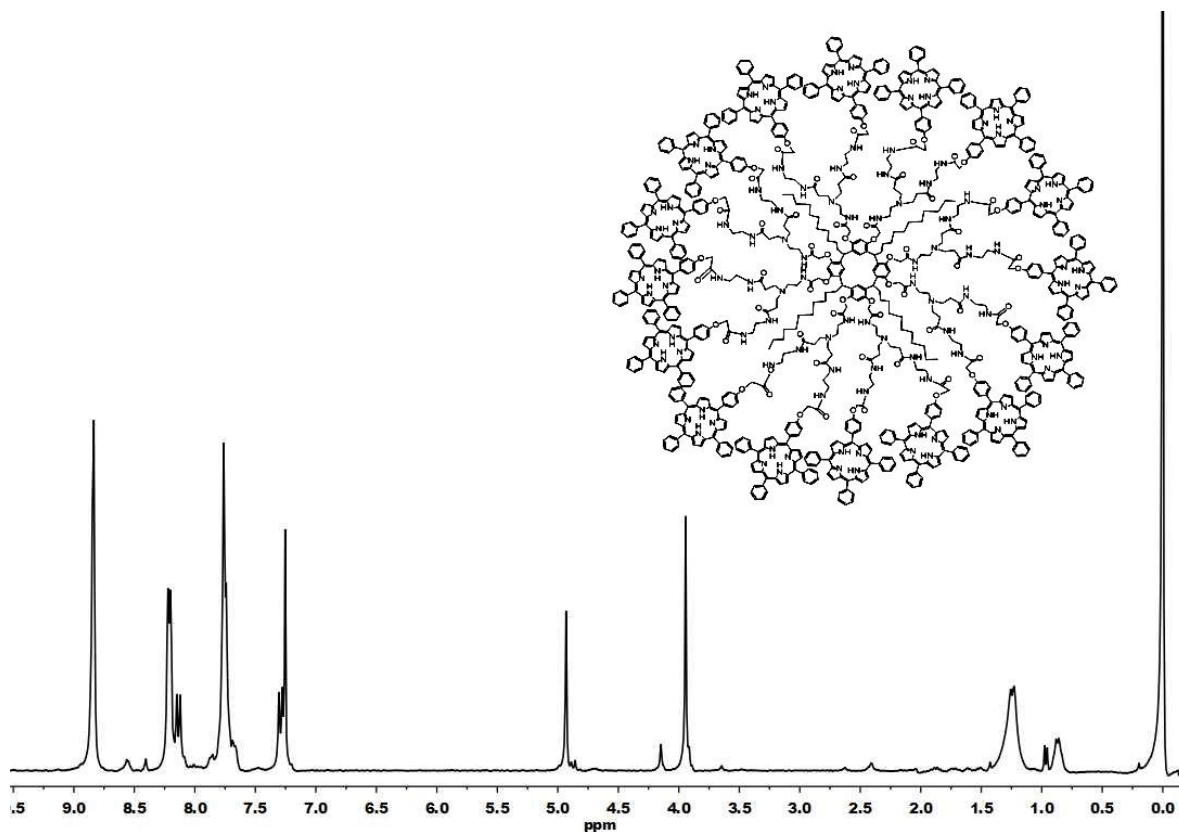


Figura 17. Espectro de RMN ^1H del compuesto **26** en CDCl_3 .

En la figura 18 se muestra el espectro de RMN ^{13}C , en el que se observa en el intervalo de 14.1 a 31.9 ppm las señales correspondientes a los carbonos de la cadena alifática de la molécula, a 34.7 ppm una señal que corresponde a los grupos $\text{CH}_2\text{-NH}$, a 52.4 ppm una señal perteneciente a los grupos N-CH_2 y a 65.7 ppm una señal que corresponde a los grupos $\text{CH}_2\text{-O}$. En la región de los carbonos aromáticos, se observan las señales a 128.0, 131.2, 132.3 y 133.9 que pertenecen a los carbonos pirrólicos *ipso* de la porfirina, también se observa una señal a 157.7 ppm correspondiente a los carbonos enlazados a oxígeno y a 169.5 ppm una señal para los grupos carbonílicos.

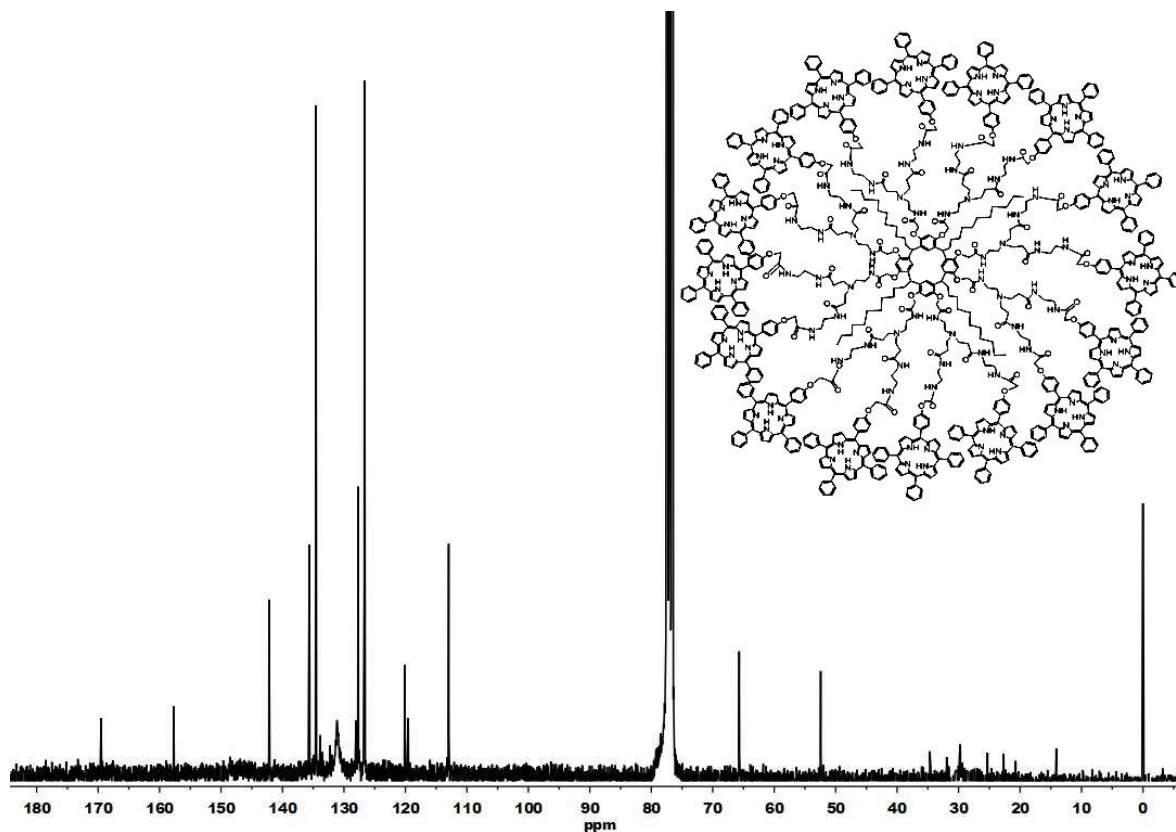


Figura 18. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **26** en CDCl_3 .

Con base en los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y de carbono trece, espectrometría de masas, se puede concluir que los acoplamiento de la porfirina monoéster sustituida a los resorcinaren-PAMAM dendrímeros se realizó de manera completa y que todos los grupos amino fueron funcionalizados, obteniéndose 4 nuevos dendrímeros

6.3.3 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y fluorescencia

Los resorcinaren-porfirin dendrímeros de primera y segunda generación también fueron analizados por microscopía electrónica de barrido y fluorescencia. En la figura 19 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido, en las cuales se puede observar que los compuestos **23** y **24** se agrupan en estructuras con forma de hojas (Figuras 19a y 19b), mientras que los compuestos **25** y **26** se agrupan para formar un material cristalino (Figuras 19c y 19d).

Por otro lado, en la figura 20 se presentan las imágenes de microscopía de fluorescencia, en las cuales se aprecia que tanto los resorcinaren-porfirin dendrímeros de segunda generación (compuestos **25** y **26**) como los de primera generación (compuestos **23** y **24**) presentan una alta fluorescencia. Sin embargo, la fluorescencia es más intensa en los resorcinaren-porfirin dendrímeros de segunda generación, (Figuras 20c y 20d) que en los de primera generación, (Figuras 20a y 20b); lo cual se debe al número de porfirinas en la periferia del dendrímero.

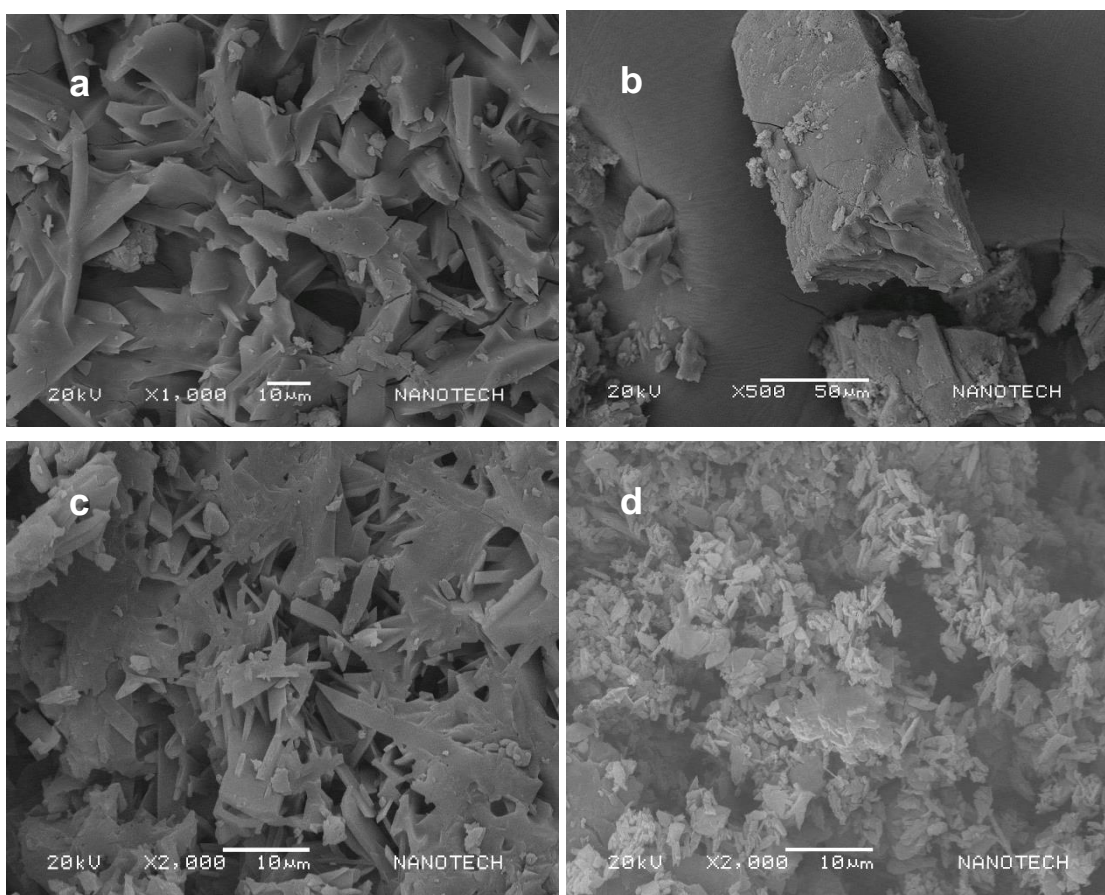


Figura 19. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los compuestos **23** (a), **24** (b), **25** (c) y **26** (d).

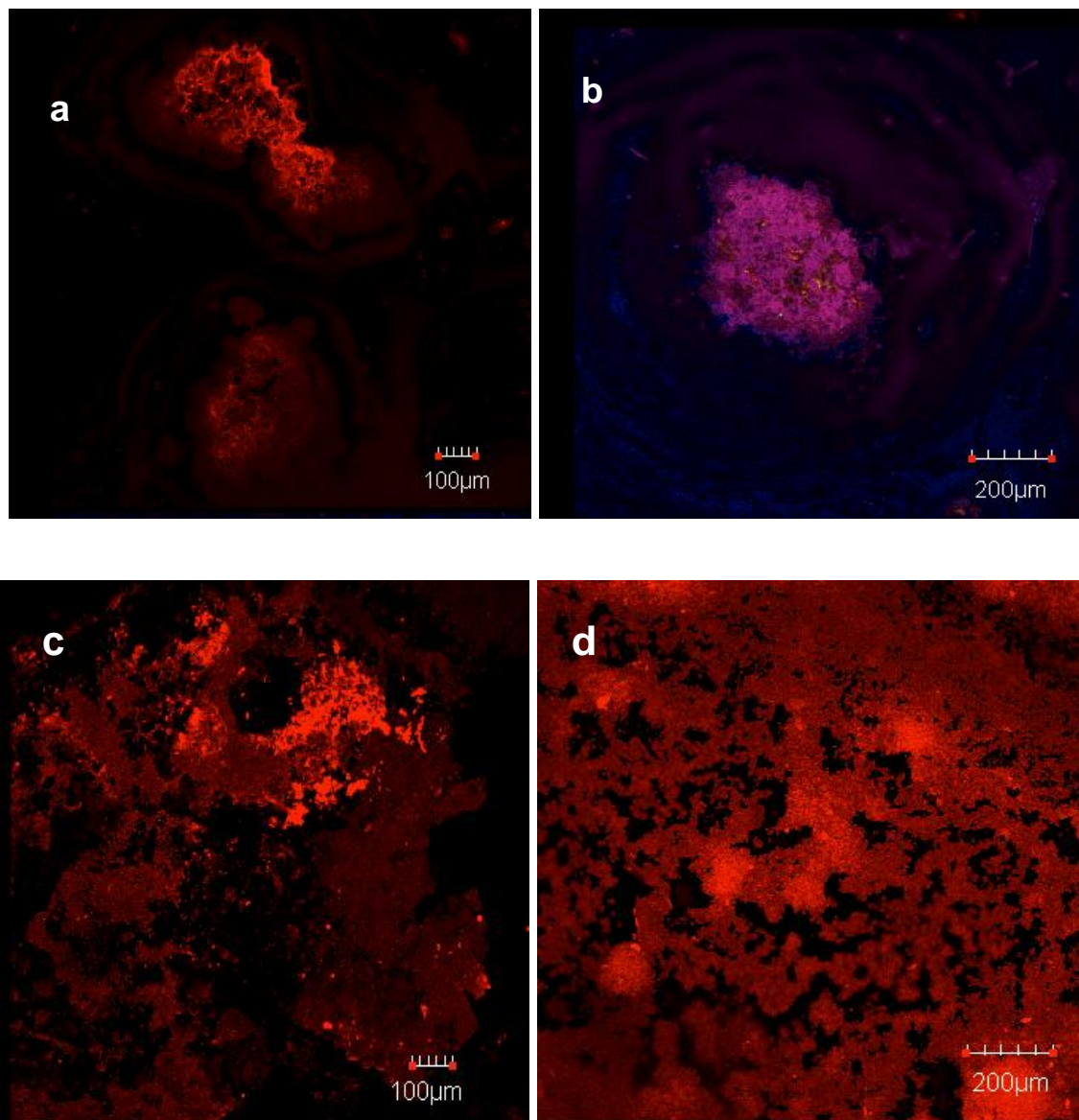
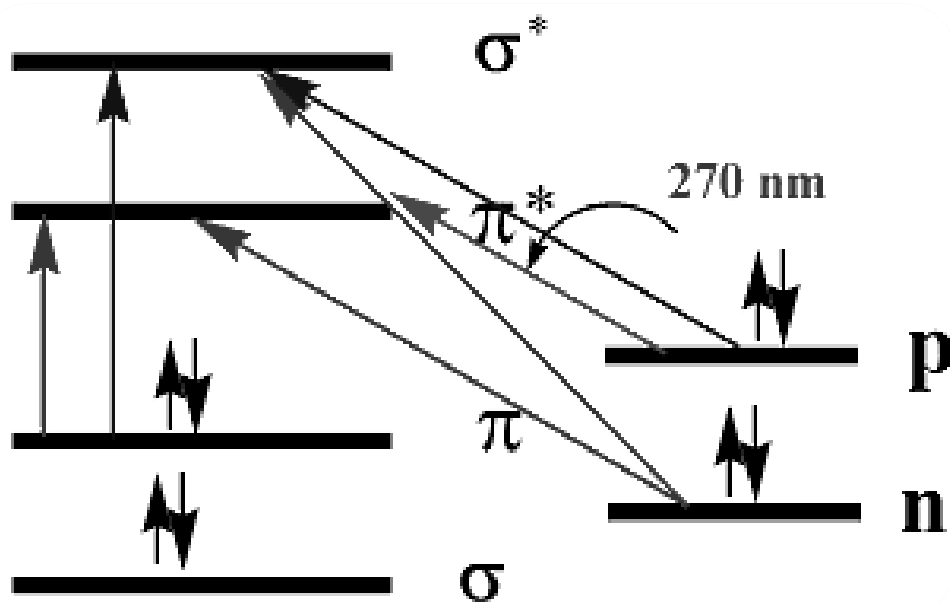


Figura 20. Imágenes de microscopía de fluorescencia de los compuestos **23** (a), **24** (b), **25** (c) y **26** (d).



CAPÍTULO 7

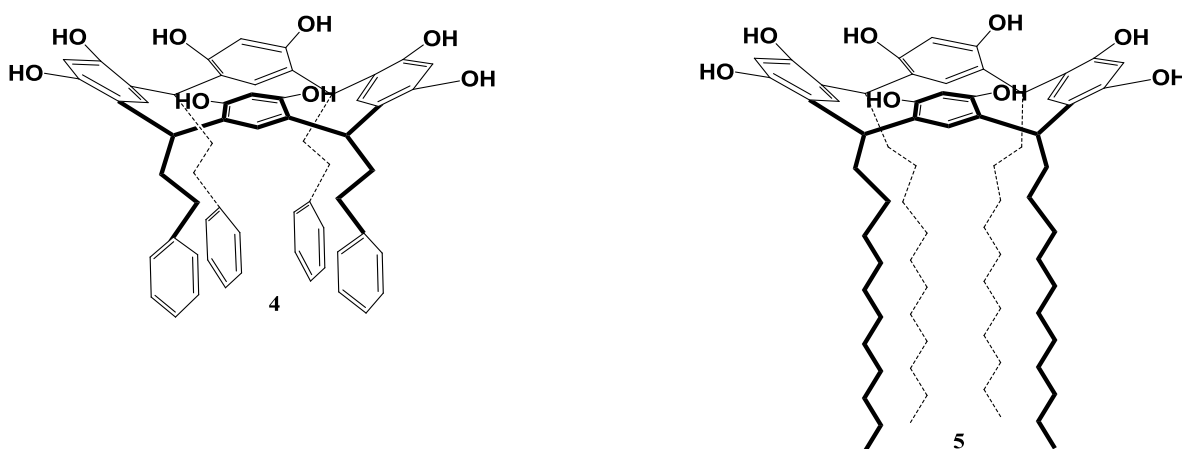
ABSORCIÓN Y EMISIÓN

Las propiedades optoelectrónicas de un compuesto están estrechamente relacionadas con su estructura, por lo tanto, un cambio en la molécula puede modificar dichas propiedades. En el presente trabajo se realizó el estudio de las propiedades fluorescentes de los resorcinarenos como núcleos dendríticos y de los resorcinaren-dendrimeros de primera y segunda generación mediante pruebas de espectroscopía UV-vis y de emisión. Asimismo se analizó el efecto que tienen los grupos porfirínicos sobre los dendrímeros sintetizados.

7.1 Espectroscopía UV-vis y de emisión de los resorcinarenos

Se realizaron pruebas de absorción y emisión de los dos resorcinarenos sintetizados. En la figura 21 se muestran los espectros de UV-vis y de emisión de los compuestos **4** y **5**; en los que se observa una banda a 285 nm, la cual corresponde a las transiciones $\pi-\pi^*$ de los anillos aromáticos.

Por otra parte, en los espectros de emisión se observa una banda a 400 nm para el compuesto **5** y para el compuesto **4** una banda a 450 nm, cabe mencionar que la intensidad de las bandas tanto de absorción como la de emisión son mayores para el compuesto **4** con grupos etilbenceno en la parte inferior del resocinareno, esto puede deberse a que el macrociclo **4** posee un mayor número de grupos fenilos en su estructura.



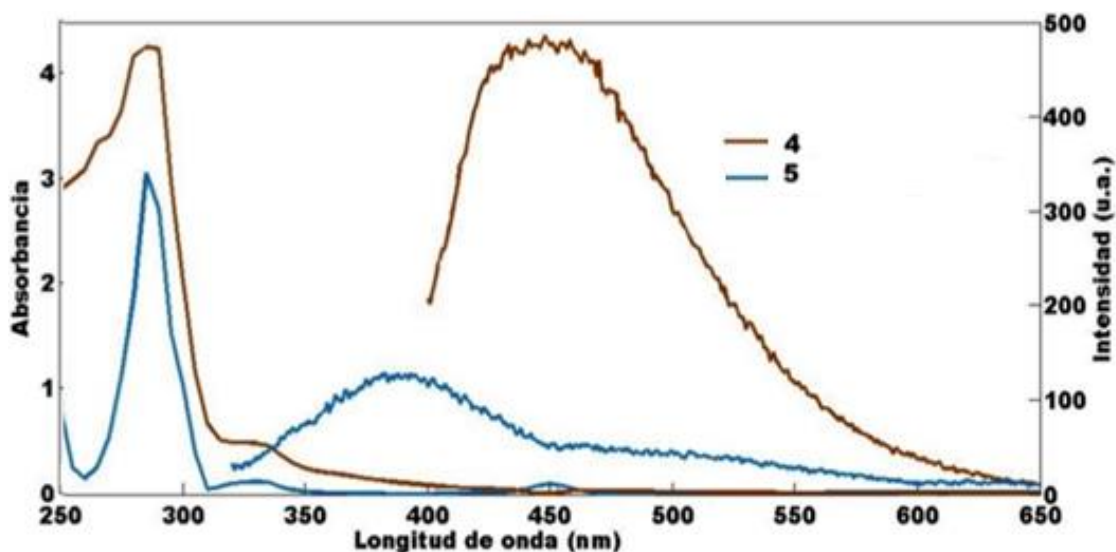
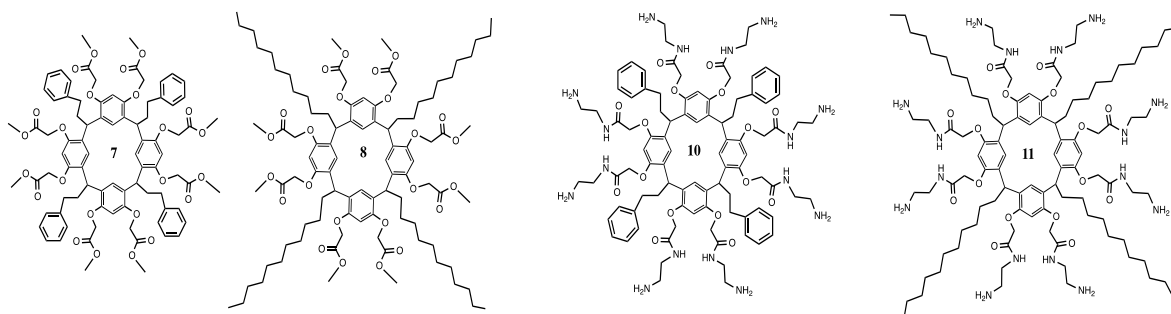
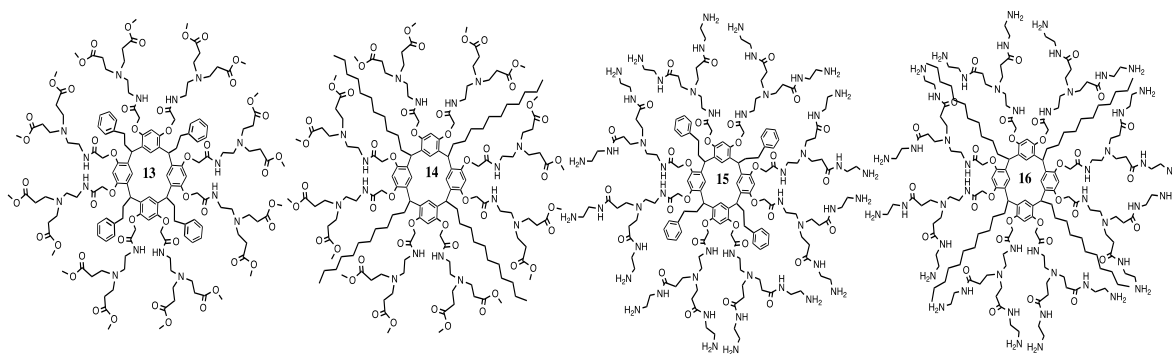


Figura 21. Espectros de UV-vis y de emisión de los compuestos **4** (rcafé) y **5** (azul) (λ_{exc} . 280 nm. conc. 1×10^{-6} mol).

7.2 Espectroscopía de UV-vis y de emisión de los resorcinaren-dendrimeros

En las figuras 22 y 23 se presentan los espectros de UV-vis y de emisión de los dendrimeros **7,8, 10,11, 13,14** y **15,16**. En la figura 22 se presentan los espectros de UV-vis de los compuestos **7, 10, 13** y **15**, que presentan bandas a 240 nm y a 285 nm, las cuales corresponden a las transiciones $\pi-\pi^*$ de los grupos arilos y la banda a 250 nm se debe a las transiciones $n-\pi^*$ RCO-NH y $\pi-\pi^*$ de los brazos dendríticos de las moléculas, la cual es más ancha en los dendrimeros de primera y segunda generación.





Por otro lado, los espectros de emisión presentan una tendencia diferente entre cada una de las series. Para el caso de la serie con hidrocinnamaldehído, se observa que tanto la absorción como la emisión aumentan conforme la generación crece.

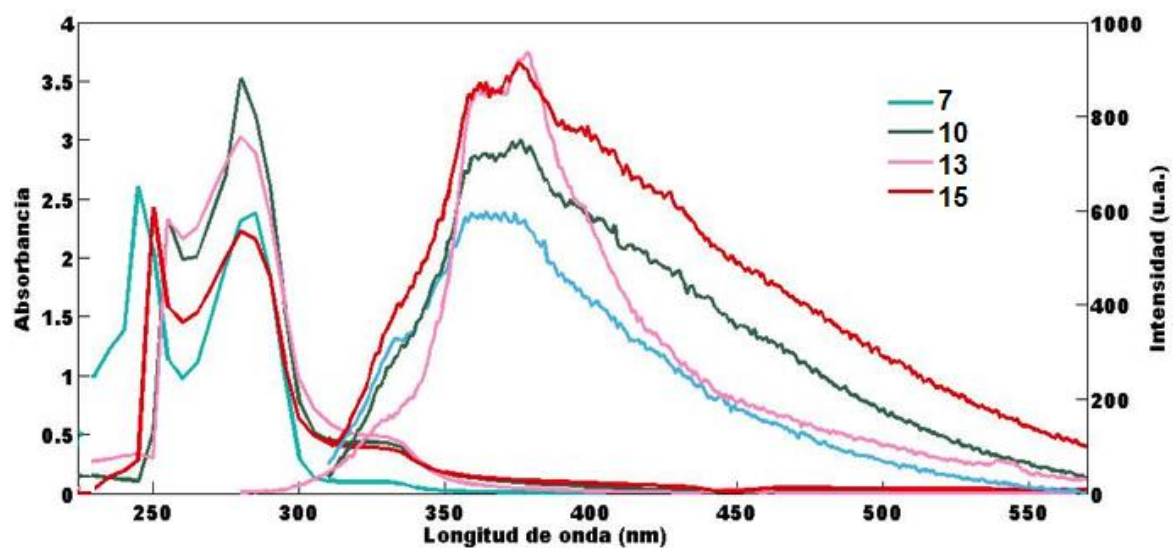


Figura 22. Espectros de UV-vis y de emisión de los dendrímeros 7, 10, 13 y 15 de la serie con hidrocinnamaldehído (λ_{ext} . 280 nm. conc. 1×10^{-6} mol).

Asimismo, en la figura 23 se muestran los espectros de UV-vis de los compuestos **8**, **11**, **14** y **16**, en los que se observan dos bandas a 240 nm y a 280 nm, mientras que en los espectros de emisión se observa una banda a 400 nm, esto se puede deber a las transiciones $n-\sigma^*$ R-NH₂; $n-\pi^*$ RCO-NH y $\pi-\pi^*$. No obstante, para la serie con dodecanal se observa que los dendrímeros de primera y segunda generación presentan una mayor absorción y emisión que las generaciones intermedias.

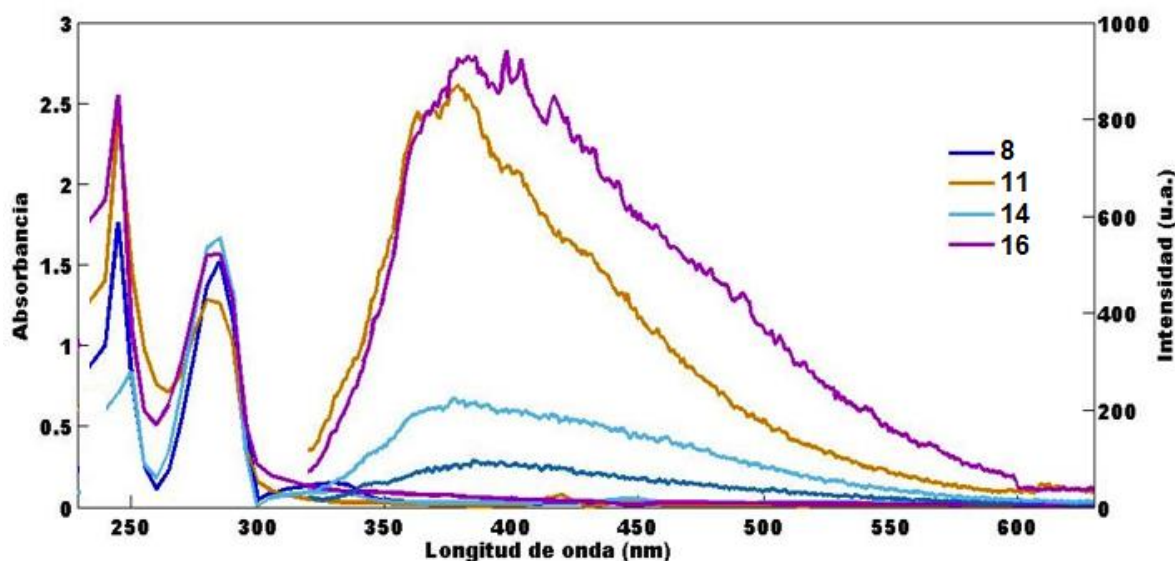


Figura 23. Espectros de UV-vis y de emisión de los dendrímeros **8**, **11**, **14** y **16** de la serie con dodecanal ($\lambda_{\text{ext.}}$ 280 nm. conc. 1×10^{-6} mol).

7.3 Espectroscopía de UV-vis y de emisión de las porfirinas y los resorcinaren-porfirin dendrímeros

Los espectros de UV-vis de las porfirinas **21**, **22** y de los resorcinaren-porfirin dendrímeros **23-26** se muestran en la figuras 24. Para el caso de las porfirinas **21** y **22** se observan dos bandas a 420 y 450 nm, que corresponden la banda Soret (S_0-S_2), la presencia de estas dos bandas se debe a la distancia entre las moléculas, el ángulo de transición de los momentos dipolares con el agregado, el ángulo de transición de los momentos dipolares con las moléculas vecinas y el

número de moléculas interactuando. De igual manera pero de menor intensidad se observan las cuatro bandas Q de 500 a 700 nm.

Para el caso de los dendrímeros **23-26** se observan dos bandas a 240 y a 280 nm, correspondientes a la absorción de los resorcinaren-dendrímeros junto con la banda Soret a 450 nm; también se observan las bandas Q de 500 a 700 nm. Para la banda Soret la intensidad crece conforme aumenta la generación.

Finalmente, en el espectro de fluorescencia de los resorcinaren-porfirin dendrímeros sólo se observa una banda ancha a 690 nm, característica de las porfirinas, la cual, al igual que en el espectro de absorción, crece conforme aumenta la generación. La presencia de una sola banda de emisión en los resorcinaren-dendrímeros **23-26**, indica una buena transferencia de electrones a través de toda la molécula. Figura 24.

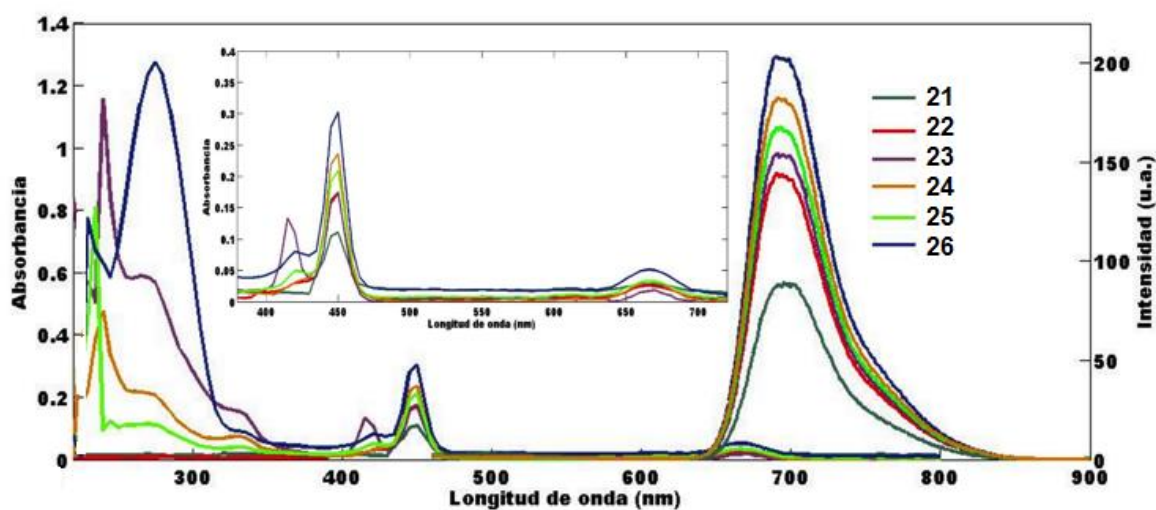


Figura 24. Espectros de UV-vis y de emisión de las porfirinas **21**, **22** y de los resorcinaren-porfirin dendrímeros **23-26**. (λ_{ext} . 450 nm. conc. 1×10^{-6} mol).

En la tabla 1 se presentan las propiedades ópticas de los dendrímeros **10-26**.

Tabla 1. Propiedades ópticas de los resorcinaren-dendrimeros y de los resorcinaren-porfirin dendrimeros en cloroformo

Compuesto	λ_{\max} (nm)	λ_{emis} (nm)	E_g (eV)	Desplazamiento de Stockes (nm)	ϕ (%)
10	239, 280, 334,	374	3.88	94	0.3803
11	249, 280, 334	373	3.70	93	1.1660
15	244, 280	386	3.96	106	2.7521
16	244, 280	373	3.88	93	2.9671
23	235, 279, 425, 450, 675	690	3.02	252	6.0169
24	244, 274, 419, 450, 669	690	3.02	240	9.0417
25	240, 274, 415, 450, 675	690	2.97	240	9.0663
26	240, 274, 415, 450, 675	690	2.97	240	9.6807



CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES

- ❖ Con base en las señales observadas en los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C , se puede concluir que el isómero de los resorcinarenos obtenidos es el que presenta la conformación de corona (rccc).
- ❖ A partir de los resultados obtenidos tanto de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , FTIR y espectrometría de masas, se confirmó la obtención de los dendrímeros de primera y segunda generación; los cuales mantienen la configuración de corona (rccc).
- ❖ La estructura de la porfirina monohidroxifenil sustituida se confirmó por medio de difracción de rayos-X. Mientras que la obtención de la porfirina monoéster sustituida se confirmó mediante resonancia magnética de ^1H , ^{13}C , FTIR y espectrometría de masas.
- ❖ Se sintetizaron por primera vez los resorcinaren-porfirin dendrímeros de primera generación, los cuales presentan 8 moléculas de porfirina en la periferia.
- ❖ Se sintetizaron por primera vez los resorcinaren-porfirin dendrímeros de segunda generación, los cuales presentan 16 moléculas de porfirina en la periferia.
- ❖ Se realizaron estudios de espectroscopía de UV-vis y emisión de cada uno de los compuestos sintetizados. Observándose que los resorcinaren-porfirin dendrímeros tipo PAMAM presentan una mayor absorción. De los datos de emisión se observó que existe una transferencia de electrones a lo largo del dendrímero, ya que en los espectros de fluorescencia sólo aparece la emisión de la banda Soret.



CAPÍTULO 9

BIBLIOGRAFÍA

1. a) A. Zinke., E. Ziegler, *Ber.* 74B, **1941**, 205, 1729; b) J.W. Cornforth, P. D'arcy Hart, G.A. Nichollis, J.A. Stock, *Brit. J. Pharmacol.* **1955**,10, 73; c) J.W.Cornforth, E.D. Morgan, K.T. Potts, R.J.W. Rees, *Tetrahedron*, **1973**, 29, 1659; d) T. Kappe, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, **1994**, 9, 3.
2. C. D. Gutsche, Muthukrishan R., *J. Org. Chem.*,**1978**, 43, 4905.
3. G.D. Andreetti., R. Ungaro, A. Pochini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,**1979**, 1005.
4. C. D. Gutsche, *Calixarenes an introduction*, RCS Publishing, Cambridge, **2008**.
5. L. Mandolini, R. Ungaro, *Calixarenes in action*, Imperial College Press, London, **2000**.
6. H. Kammerer, G. Happel, F. Caesar, *Makromol. Chem.*, **1972**, 162, 179.
7. C. D. Gutsche, B. Dhawan, J. A. Levine, K. H. No and L. Bauer, *Tetrahedron*, **1983**, 39, 409.
8. a) A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, **1872**, 5, 25; b) A.Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, **1872**, 5, 280.
9. J. B. Niederl, H. J. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 2512.
10. a) H. Erdtman, S. Högber, S. Abrahamsson, B. Nilsson, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 9, 1679; b) B. Nilsson, *Acta Chem. Scand*, **1968**, 22, 732.
11. D. Thompson. *On Growth and Form*, Cambridge University Press, London, **1987**.
12. J. M. Frétche, D.A. Tomalia, *Dendrimers and other dendritic polymers*, John Wiley & Sons, London, **2001**.
13. E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*, **1978**, 155.
14. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder and P. Smith, *Polym. J., Tokyo*, **1985**, 17, 117.
15. G. R. Newkome, Z. Q. Yao, G.R. Baker and V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* , **1985**, 50, 2003.
16. C. J. Hawker, and J.M. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7638.
17. U. Boas, J. B. Christensen, P. M. H. Heegard, *Dendrimers in medicine and biotechnology. New molecular tools*, RSC Publishing, UK, **2006**.
18. G.R. Newkome, F. Vögtle, *Dendritic molecules*, VCH, Germany, **1996**.

19. J.R. Morgan, M.J Cloninger, *Curr. Opin. Drug Discov. Develop.*, **2002**, 5, 966.
20. T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 346.
21. K.L. Wooley, C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 11496.
22. a) A.R. Battersby, C. J. R. Fookes, G. W. J. Matcham, E. McDonald, *Nature*, **1980**, 285, 17; b) B. Kräutler, *Chimia*, **1987**, 41, 277.
23. J. L. Sessler, S. J. Weghorn, *Expanded, Contracted and Isomeric porphyrins*, PERGAMON, Great Britain, **1997**.
24. H. Fischer and W. Gleim, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1935**, 521, 157.
25. P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, 57, 2010.
26. S. Krol, *J. Org. Chem.*, **1954**, 24, 2065.
27. S. Beitchman, Ph.D. Thesis, University of Pennsylvania, Pennsylvania, **1966**.
28. D. Dolphin, *The porphyrins volume 1 Structure and synthesis*, ACADEMIC PRESS, USA, **1978**.
29. P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 267.
30. R. H. Ball, G. D. Dorough, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 2278.
31. A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 3145.
32. P. C. Posada, J. M. Gil, P. M. Ramos, L.M. Navas, *Fundamentos de la tecnología OLED*, Universidad de Valladolid, España, **2008**.
33. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y.W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098.
34. C.W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913.
35. J. H. Burroughes, D. D.C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.
36. B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat, *Polymer International*, **2006**, 55, 572.



CAPÍTULO 10

ANEXOS

10.1 Caracterización óptica en disolución

10.1 Cálculo de la Banda Gap Óptica

Para el cálculo de la Banda Gap Óptica se utilizó la ecuación 1.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde:

E_g : Energía Banda Gap.

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

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

λ : Longitud de onda (m).

La longitud de onda empleada para el cálculo, se obtuvo del espectro de absorción de la siguiente manera, (Figura 1):

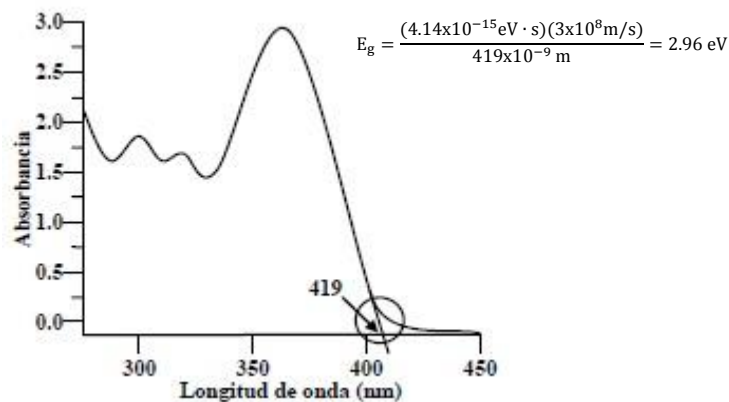


Figura 1. Cálculo de la energía de la Banda Gap Óptica.

10.2 Cálculo del desplazamiento de Stockes

El desplazamiento de Stockes es la distancia entre el máximo de la primera absorción y el máximo del espectro de fluorescencia, expresado en nm, (Figura 2). Éste parámetro provee información sobre los estados excitados.

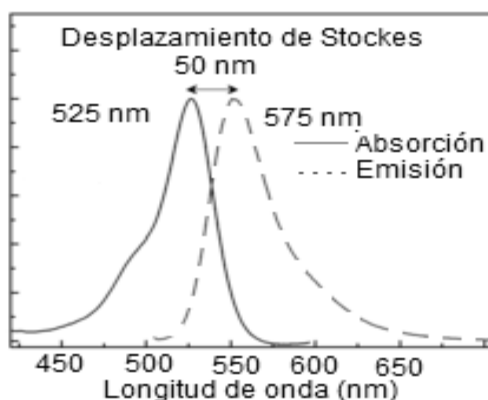


Figura 2. Cálculo del desplazamiento de Stockes.

10.3 Cálculo del rendimiento cuántico de fluorescencia

El rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ) es la relación de fotones emitidos con respecto a los fotones absorbidos. Sin embargo, la medida del rendimiento cuántico de fluorescencia de un fluoróforo se determina a partir de un compuesto de referencia.

Para la realización de los estudios de absorción y emisión, se utilizó como referencia una disolución 0.1 M de sulfato de quinina en H₂O/ H₂SO₄. Éste compuesto presenta un rendimiento cuántico de 0.54.

Una vez obtenidos los espectros de absorción y emisión, el cálculo de rendimiento cuántico se realizó utilizando la ecuación 2.

$$\phi_{\text{muestra}} = \phi_{\text{ref}} \left[\frac{I_{\text{muestra}} A_{\text{ref}}}{I_{\text{ref}} A_{\text{muestra}}} \right] \left[\frac{\eta_{\text{muestra}}}{\eta_{\text{ref}}} \right]^2$$

Donde:

ϕ_{muestra} : Rendimiento cuántico de fluorescencia de la muestra.

ϕ_{ref} : Rendimiento cuántico de fluorescencia de la referencia (sulfato de quinina).

A_{muestra} : Absorbancia de la muestra.

A_{ref} : Absorbancia de la referencia.

I_{muestra} : Intensidad de la fluorescencia de la muestra.

I_{ref} : Intensidad de la fluorescencia de la referencia.

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

$\eta_{\text{referencia}}$: Índice de refracción del disolvente de la referencia.

Todos los cálculos de rendimientos cuánticos de fluorescencia se realizaron por medio del programa *a/e - UV-Vis-IR Spectral Software*.