



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

“EFECTO DEL GRUPO FUNCIONAL EN LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE
LANGMUIR-BLODGETT EN DENDRONES DE 1^a GENERACIÓN DE
OLIGOFENILENVINILENO (OPV)”

T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. VIOLETA ÁLVAREZ VENICIO



TUTOR: DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO.

MÉXICO, D.F.

2007



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.

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Macromoléculas y en el Laboratorio de Langmuir-Blodgett del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de la Dra. María del Pilar Carreón Castro.

Se realizó una estancia de Investigación en el Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica de la Facultad de Química de la Universidad Castilla-La Mancha en Toledo, España. En el grupo del Dr. Fernando Langa de la Puente. Con el apoyo financiero de la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) de la UNAM.

Los resultados de este trabajo se presentaron en el “International Conference on Polymers and Advanced Materials, POLIMEX 2006”, con el título: Oligophenylenevinylene dendrons containing a polar head-group and aliphatic chains: Síntesis and the preparation of Langmuir and Langmuir-Blodgett films. Este congreso fue realizado en Huatulco, Oaxaca del 5 al 9 de noviembre del 2006 y fue financiado por el Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas.

AGRADECIMIENTOS

- Al Dr. Alejandro Frank, director del Instituto de Ciencias Nucleares, por todas las facilidades otorgadas para realizar la tesis de maestría en estas instalaciones.
- A la Dra. María del Pilar Carreón Castro por todo su apoyo, por su paciencia, confianza, amistad y por todo lo que me aportó.
- Al Doctor Manuel Gutiérrez Nava por el apoyo técnico, la paciencia y por los consejos que me aportó durante la realización de la síntesis y del trabajo escrito; y, en especial, por su valioso ejemplo.
- A los Doctores Vladimir Basiuk, Marcos Martínez, Ernesto Rivera, Lioudmila Fomina y María del Rocío Redón, por sus valiosos comentarios que sin duda enriquecieron este trabajo
- Al CONACyT por la beca otorgada durante los estudios de maestría (No. de becario 201197) durante los semestres 2006-I al 2007-II.
- A la DGAPA proyecto IN102905, por el apoyo económico para la realización de esta tesis y para concluir los trámites de obtención de grado.
- A la Q. Alejandrina Acosta Huerta y Q. Irene Sara Audelo Méndez, de la Facultad de Química, UNAM, por su apoyo para la determinación de los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C .
- Al Dr. Miguel Alcubierre, coordinador de la Unidad de Docencia y Formación de Recursos Humanos del ICN por el apoyo recibido.
- Al Sr. Salvador Ham del Taller de soplado de vidrio del ICN por el apoyo para la elaboración del material de vidrio especializado.
- Al Sr. Saúl Trujillo Arias, por su apoyo técnico en el Laboratorio de Macromoléculas.
- A Martín Cruz Villafañe de la Unidad de Cómputo y Seguridad Informática del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, por su apoyo técnico.
- A la Maestra en Bibliotecología Magdalena Sierra y a la pasante en Bibliotecología María de la Luz Escamilla, por su apoyo en la búsqueda bibliográfica.
- A la Srita. Berta Milla Elizarraráz, secretaria del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, por todas las atenciones.

ABREVIATURAS

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Acetato de paladio II
PTSA	Ácido <i>p</i> -toluensulfónico
CF_3COOH	Ácido tri-fluoroacético
$\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$	1-Bromododecano
$\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$	Bromuro de metiltrifenilfosfina
K_2CO_3	Carbonato de potasio
Na_2CO_3	Carbonato de sodio
CDCl_3	Cloroformo deuterado
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
δ	Desplazamiento químico en ppm
CH_2Cl_2	Diclorometano
DMF	N-N Dimetilformamida
CO_2	Dióxido de carbono
TFIR	Espectroscopia de Infrarrojo mediante Transformada de Fourier
$^\circ\text{C}$	Grados Celsius
g	Gramos
Hz	Hertz
H_2	Hidrógeno
NaOH	Hidróxido de sodio
LiAlH_4	Hidruro de litio y aluminio
L-B	Langmuir-Blodgett
λ	Longitud de onda (nm)
λ_{max}	Longitud de onda máxima (nm)
MHz	Mega Hertz
MeOH	Metanol
BAM	Microscopía de Ángulo de Brewster
mmol	Milimol
M	Molar

ABREVIATURAS

nm	Nanómetro
n-BuLi	N-butil litio
OPV	Oligo <i>p</i> -fenilenvinileno
SiO ₂	Óxido de silicio
Pd	Paladio
ppm	Partes por millón
PPV	Poli <i>p</i> -fenilenvinileno
¹ H NMR	Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H
¹³ C NMR	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C
s	Singulete
AB	Sistema de tipo AB
A ₂ B ₂	Sistema de tipo A ₂ B ₂
t-BuOK	<i>ter</i> -butóxido de potasio
THF	Tetrahidrofurano
CBr ₄	Tetrabromuro de carbono
TOP	Tri <i>o</i> -tolilfosfina
Et ₃ N	Trietilamina
PPh ₃	Trifenilfosfina
t	Triplete
UV-vis	Ultravioleta visible
18-C-6	18-corona-6

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I INTRODUCCIÓN

El trabajo que se describe en esta tesis constituye un paso más en la búsqueda de nuevos materiales dendriméricos que presentan un comportamiento adecuado para su aplicación en la preparación de dispositivos fotovoltaicos o diodos orgánicos electroluminiscentes (OLED's).

Actualmente la síntesis de estructuras dendríticas con sistemas π -conjugados ha tenido una gran atención debido a sus interesantes propiedades fisicoquímicas de este nuevo tipo de materiales, así como a sus aplicaciones potenciales: antenas recolectoras de luz (sistemas fotosintéticos artificiales), cables moleculares para transferencia de electrones y/o energía y también como materiales para la fabricación de dispositivos electrónicos. Hoy en día, la fabricación de dispositivos electrónicos requiere de películas delgadas de gran calidad, de aquí que la elaboración de este tipo de películas fabricadas con dendrímeros es un tema de gran relevancia. Estas películas deben ser de un espesor de unos cuantos nanómetros, de aquí que la técnica de Langmuir permite preparar películas delgadas de excelente calidad en la interfase agua-aire, pero el gran interés en estas monocapas radica en que pueden ser transferidas a un sustrato sólido (hidrofóbico o hidrofílico) por medio de la técnica de Langmuir-Blodgett.

En este contexto, se presenta la síntesis de una nueva serie de dendrones de tipo oligofenilenvinileno (OPV) conteniendo como núcleo un grupo polar alcohol y otro aldehído y como grupo no polar cadenas alifáticas de longitud $C_{12}H_{25}$. La característica de las moléculas sintetizadas es que poseen una parte hidrofílica y otra hidrofóbica lo que permitió su incorporación en películas delgadas de Langmuir, los resultados obtenidos muestran que los monómeros **9** y **10** y los dendrones **13** y **14** forman películas de Langmuir estables. Se realizó un estudio teórico mediante el programa Spartan con el cual se logró determinar el área teórica que ocuparía cada molécula y el resultado obtenido es que el área experimental obtenida es muy cercana al área teórica calculada mediante este programa, mientras, que los resultados de Microscopía de Ángulo de Brewster confirman la estabilidad de estas películas.

La incorporación de cada uno de los monómeros **9** y **10**, así como para el dendrón **14** en películas de Langmuir-Blodgett dio buenos resultados de depósito sobre el sustrato pues estos resultaron ser químicamente estables y de muy buena calidad pues el depósito es homogéneo.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la influencia del tipo de grupo hidrofílico en derivados de oligofenilvinileno (OPV) sobre la formación de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett.

OBJETIVOS PARTICULARES

a) Llevar a cabo la síntesis de derivados de oligofenilvinileno conteniendo grupos funcionales de tipo aldehído y alcohol como grupos hidrofílicos y cadenas alifáticas como grupos hidrofóbicos.

b) Realizar la caracterización estructural; de propiedades de absorción y emisión de los derivados de oligofenilvinileno.

c) Llevar a cabo la preparación de películas delgadas Langmuir y Langmuir-Blodgett.

d) Caracterizar las películas Langmuir de los compuestos sintetizados por medio de isothermas (presión superficial / área molecular), curvas de histéresis y microscopía de ángulo de Brewster (BAM).

e) Caracterizar las películas Lagmuir-Blodgett, por medio de UV-visible y determinar si la absorbancia incrementa en función del número de capas.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1 DENDRÍMEROS Y SUS MÉTODOS DE SÍNTESIS

En 1924, Staudinger introduce el término *macromolécula*^[1] para referirse a moléculas muy grandes que ocupan gran volumen en el espacio, presentando una enorme variedad de formas y tamaños nanométricos. Los polímeros son macromoléculas formadas por unidades que se repiten (*monómeros*), unidas entre sí por enlaces covalentes. Aunque al principio los polímeros fueron considerados dentro de una química basada en estudios empíricos, la demanda de materiales en los años cuarenta, permitió el desarrollo de nuevos materiales artificiales y un rápido crecimiento acerca del conocimiento de los mismos. Hasta la fecha, se han sintetizado macromoléculas con diversas estructuras, como *polímeros bidimensionales*^[2] e *hiperramificados*^[3], *polirrotaxanos*^[4] o *estructuras dendriméricas*, debido a estas propiedades es que los dendrímeros representan un nuevo campo de estudio de la química supramolecular. El término dendrímero se deriva del griego *dendrón* (árbol) y *meros* (partes)^[5]. Este tipo de macromoléculas presentan una estructura molecular hiper-ramificada, tridimensional y de alto peso molecular; las cuales son construidas a partir de un núcleo o unidad central mediante métodos iterativos de síntesis, en donde al final de cada secuencia de reacción se obtiene una nueva generación del dendrímero con una estructura perfectamente monodispersa a diferencia de los polímeros ramificados.

Los primeros dendrímeros fueron preparados por Vögtle^[6], quien desarrolló una metodología de síntesis iterativa para la preparación de aminas ramificadas de bajo peso molecular. Posteriormente, en 1984, Tomalia y colaboradores^[7], prepararon la primera familia de dendrímeros a partir de una unidad central y mediante una sucesión de etapas de reacción. Casi al mismo tiempo, Newkome^[8], reportó la síntesis de amidas dendriméricas.

En 1993, Meijer y Mülhaupt^[9], propusieron una modificación al método de síntesis de Vögtle, haciendo posible la preparación de dendrímeros de poli(propilenimina). Si bien el objetivo inicial de estos trabajos era el de sintetizar moléculas hiper-ramificadas, estos dieron lugar al desarrollo de un nuevo campo de estudio llamado dendrímeros.

De acuerdo a la literatura, se tienen descritos dos métodos principalmente para la síntesis de dendrímeros: el primero de ellos llamado método divergente, y el segundo, nombrado método convergente.

2.1.1 MÉTODO DIVERGENTE

Este método fue propuesto por Tomalia y Vögtle en el año de 1978^[10], quienes desarrollaron un método iterativo de síntesis para la construcción de aminas ramificadas de bajo peso molecular. De manera general, este método consiste en la construcción del dendrímero a partir de un núcleo o unidad central mediante un ciclo iterativo de reacciones de adición y activación (**Figura 1**). La construcción del dendrímero es iniciada mediante una reacción de acoplamiento entre un monómero de base y un núcleo plurifuncional, lo que permite obtener un dendrímero de primera generación, sobre el cual todos los grupos funcionales o centros reactivos colocados en la periferia se encuentran selectivamente protegidos; por lo que para poder preparar la segunda generación del dendrímero es necesario activar todos y cada uno de estos grupos mediante una reacción de activación, obteniéndose así, un dendrímero de primera generación activado. En una etapa posterior, este dendrímero activado se puede hacer reaccionar con más moléculas del monómero de base, obteniéndose un dendrímero de segunda generación no activado. Si esta secuencia iterativa de reacciones de acoplamiento y activación, es repetida sucesivamente, puede llegarse a sintetizar dendrímeros de generaciones más grandes.

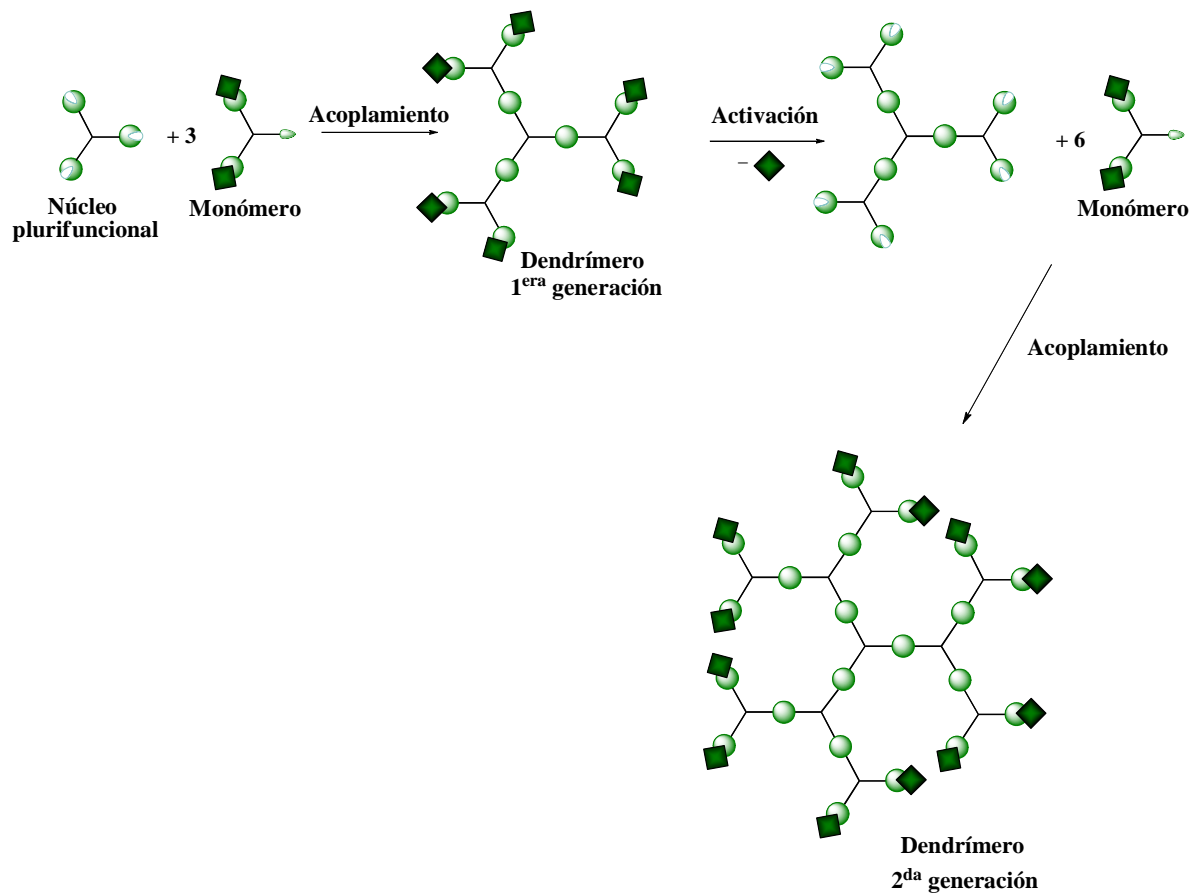


Figura 1. Método divergente de síntesis de dendrímeros.

2.1.2 MÉTODO CONVERGENTE

En 1990 Hawker y Fréchet desarrollaron el método convergente para la síntesis de dendrímeros.^[11] En este método la construcción del dendrímero se inicia con la preparación de las ramificaciones, las cuales son posteriormente unidas a un núcleo o unidad central, dando así forma a la estructura dendrítica (**Figura 2**).

En este método, la síntesis de las ramificaciones se inicia a partir de un monómero de base que contiene un punto focal o centro reactivo no activado, el cual mediante una reacción de acoplamiento con un grupo terminal permite obtener un dendrón de 1ª generación no activado. La activación (desprotección selectiva) del punto focal de este dendrón de 1ª generación, permite obtener el dendrón activado. Si este dendrón activado es ahora hecho reaccionar con otra molécula de monómero, se obtiene un nuevo dendrón de 2ª generación no activado, el cual puede ser nuevamente activado y hecho reaccionar con más moléculas de monómero para formar un dendrón de 3ª

generación. Si este proceso iterativo de reacciones de acoplamiento y activación es repetido sucesivamente, se puede llegar a preparar dendrones de generaciones más grandes. Finalmente, estos dendrones pueden ser unidos a una unidad central “plurifuncional” obteniéndose así dendrímeros de estructura globular.

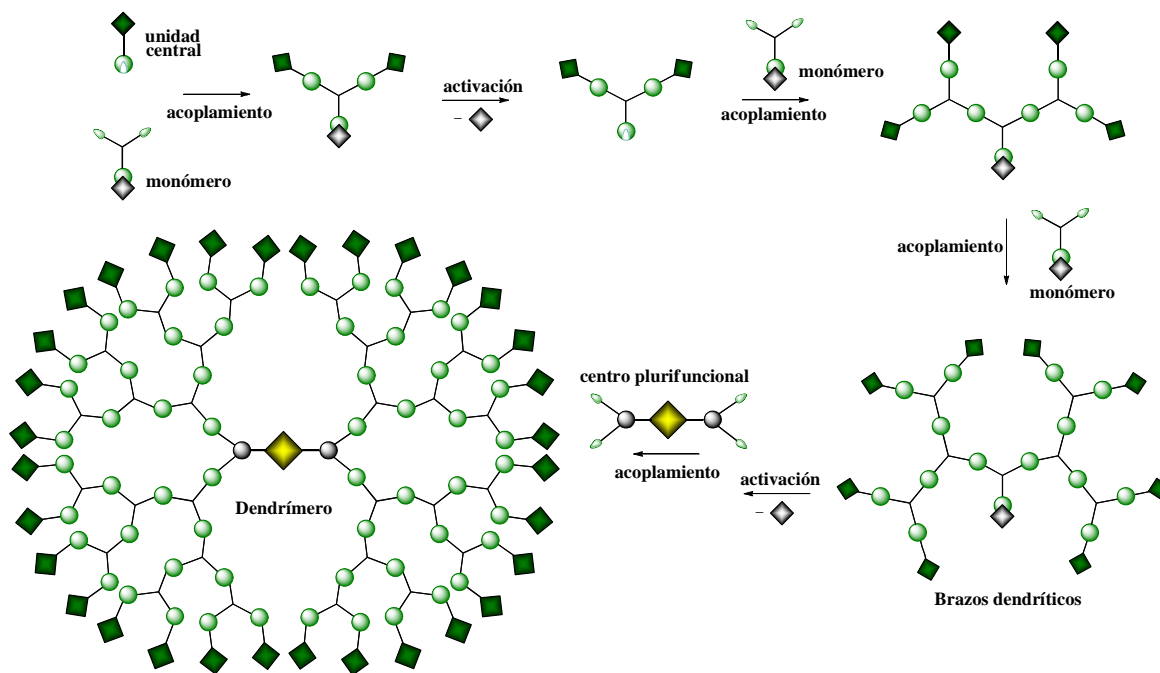


Figura 2. Método Convergente de síntesis de Dendrímeros.

En los últimos años se han reportado un gran número de trabajos sobre la síntesis de dendrímeros basados en el uso de estos dos métodos; por ejemplo, los trabajos realizados por Müllen y colaboradores quienes emplearon el método divergente para llevar a cabo la síntesis de polifenilendendrímeros empleando cuatro diferentes núcleos conteniendo 3, 4 y 6 puntos focales (AB_4 , AB_3 y AB_6 , respectivamente) (**Figura 3**). Estos núcleos fueron preparados mediante una reacción de acoplamiento empleando el método descrito por Hagihara.^[12] La formación de los dendrímeros fue llevada a cabo *in situ* por acoplamiento del núcleo consigo mismo.

ÍNDICE

ABREVIATURAS	i
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES	4
2.1 DENDRÍMEROS Y SUS MÉTODOS DE SÍNTESIS	5
2.1.1 Método Divergente	6
2.1.2 Método Convergente	7
2.1.3 Aplicaciones de los Dendrimeros	12
2.2 SISTEMAS π -CONJUGADOS	14
2.3 DENDRÍMEROS CON SISTEMAS π -CONJUGADOS	15
2.4 PELÍCULAS DE LANGMUIR	17
2.4.1 Isotermas de Presión Superficial/Área	18
2.5 PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT	21
2.5.1 Componentes de una película Langmuir-Blodgett	21
2.5.2 Aplicaciones de las películas LB	24
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
3.1 EQUIPOS, REACTIVOS Y DISOLVENTES	26
3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
3.3 Descripción General de Síntesis	29
3.3.1 Metodología de Síntesis	31
CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	42
4.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	43
4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN	53
4.3 PELÍCULAS DE LANGMUIR	56
4.3.1 Isotermas Π -A	56
4.3.2 Histéresis	60

ÍNDICE

4.3.3	Microscopia de Ángulo de Brewster	62
4.4	PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT	64
4.4.1	Caracterización de las películas LB mediante Espectroscopia de Absorción	65
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES		67
CAPÍTULO VI. BIBLIOGRAFÍA		70

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I INTRODUCCIÓN

El trabajo que se describe en esta tesis constituye un paso más en la búsqueda de nuevos materiales dendriméricos que presentan un comportamiento adecuado para su aplicación en la preparación de dispositivos fotovoltaicos o diodos orgánicos electroluminiscentes (OLED's).

Actualmente la síntesis de estructuras dendríticas con sistemas π -conjugados ha tenido una gran atención debido a sus interesantes propiedades fisicoquímicas de este nuevo tipo de materiales, así como a sus aplicaciones potenciales: antenas recolectoras de luz (sistemas fotosintéticos artificiales), cables moleculares para transferencia de electrones y/o energía y también como materiales para la fabricación de dispositivos electrónicos. Hoy en día, la fabricación de dispositivos electrónicos requiere de películas delgadas de gran calidad, de aquí que la elaboración de este tipo de películas fabricadas con dendrímeros es un tema de gran relevancia. Estas películas deben ser de un espesor de unos cuantos nanómetros, de aquí que la técnica de Langmuir permite preparar películas delgadas de excelente calidad en la interfase agua-aire, pero el gran interés en estas monocapas radica en que pueden ser transferidas a un sustrato sólido (hidrofóbico o hidrofílico) por medio de la técnica de Langmuir-Blodgett.

En este contexto, se presenta la síntesis de una nueva serie de dendrones de tipo oligofenilenvinileno (OPV) conteniendo como núcleo un grupo polar alcohol y otro aldehído y como grupo no polar cadenas alifáticas de longitud $C_{12}H_{25}$. La característica de las moléculas sintetizadas es que poseen una parte hidrofílica y otra hidrofóbica lo que permitió su incorporación en películas delgadas de Langmuir, los resultados obtenidos muestran que los monómeros **9** y **10** y los dendrones **13** y **14** forman películas de Langmuir estables. Se realizó un estudio teórico mediante el programa Spartan con el cual se logró determinar el área teórica que ocuparía cada molécula y el resultado obtenido es que el área experimental obtenida es muy cercana al área teórica calculada mediante este programa, mientras, que los resultados de Microscopía de Ángulo de Brewster confirman la estabilidad de estas películas.

La incorporación de cada uno de los monómeros **9** y **10**, así como para el dendrón **14** en películas de Lagmuir-Blodgett dio buenos resultados de depósito sobre el sustrato pues estos resultaron ser químicamente estables y de muy buena calidad pues el depósito es homogéneo.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la influencia del tipo de grupo hidrofílico en derivados de oligofenilvinileno (OPV) sobre la formación de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett.

OBJETIVOS PARTICULARES

a) Llevar a cabo la síntesis de derivados de oligofenilvinileno conteniendo grupos funcionales de tipo aldehído y alcohol como grupos hidrofílicos y cadenas alifáticas como grupos hidrofóbicos.

b) Realizar la caracterización estructural; de propiedades de absorción y emisión de los derivados de oligofenilvinileno.

c) Llevar a cabo la preparación de películas delgadas Langmuir y Langmuir-Blodgett.

d) Caracterizar las películas Langmuir de los compuestos sintetizados por medio de isothermas (presión superficial / área molecular), curvas de histéresis y microscopía de ángulo de Brewster (BAM).

e) Caracterizar las películas Lagmuir-Blodgett, por medio de UV-visible y determinar si la absorbancia incrementa en función del número de capas.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1 DENDRÍMEROS Y SUS MÉTODOS DE SÍNTESIS

En 1924, Staudinger introduce el término *macromolécula*^[1] para referirse a moléculas muy grandes que ocupan gran volumen en el espacio, presentando una enorme variedad de formas y tamaños nanométricos. Los polímeros son macromoléculas formadas por unidades que se repiten (*monómeros*), unidas entre sí por enlaces covalentes. Aunque al principio los polímeros fueron considerados dentro de una química basada en estudios empíricos, la demanda de materiales en los años cuarenta, permitió el desarrollo de nuevos materiales artificiales y un rápido crecimiento acerca del conocimiento de los mismos. Hasta la fecha, se han sintetizado macromoléculas con diversas estructuras, como *polímeros bidimensionales*^[2] e *hiperramificados*^[3], *polirrotaxanos*^[4] o *estructuras dendriméricas*, debido a estas propiedades es que los dendrímeros representan un nuevo campo de estudio de la química supramolecular. El término dendrímero se deriva del griego *dendrón* (árbol) y *meros* (partes)^[5]. Este tipo de macromoléculas presentan una estructura molecular hiper-ramificada, tridimensional y de alto peso molecular; las cuales son construidas a partir de un núcleo o unidad central mediante métodos iterativos de síntesis, en donde al final de cada secuencia de reacción se obtiene una nueva generación del dendrímero con una estructura perfectamente monodispersa a diferencia de los polímeros ramificados.

Los primeros dendrímeros fueron preparados por Vögtle^[6], quien desarrolló una metodología de síntesis iterativa para la preparación de aminas ramificadas de bajo peso molecular. Posteriormente, en 1984, Tomalia y colaboradores^[7], prepararon la primera familia de dendrímeros a partir de una unidad central y mediante una sucesión de etapas de reacción. Casi al mismo tiempo, Newkome^[8], reportó la síntesis de amidas dendriméricas.

En 1993, Meijer y Mülhaupt^[9], propusieron una modificación al método de síntesis de Vögtle, haciendo posible la preparación de dendrímeros de poli(propilenimina). Si bien el objetivo inicial de estos trabajos era el de sintetizar moléculas hiper-ramificadas, estos dieron lugar al desarrollo de un nuevo campo de estudio llamado dendrímeros.

De acuerdo a la literatura, se tienen descritos dos métodos principalmente para la síntesis de dendrímeros: el primero de ellos llamado método divergente, y el segundo, nombrado método convergente.

2.1.1 MÉTODO DIVERGENTE

Este método fue propuesto por Tomalia y Vögtle en el año de 1978^[10], quienes desarrollaron un método iterativo de síntesis para la construcción de aminas ramificadas de bajo peso molecular. De manera general, este método consiste en la construcción del dendrímero a partir de un núcleo o unidad central mediante un ciclo iterativo de reacciones de adición y activación (**Figura 1**). La construcción del dendrímero es iniciada mediante una reacción de acoplamiento entre un monómero de base y un núcleo plurifuncional, lo que permite obtener un dendrímero de primera generación, sobre el cual todos los grupos funcionales o centros reactivos colocados en la periferia se encuentran selectivamente protegidos; por lo que para poder preparar la segunda generación del dendrímero es necesario activar todos y cada uno de estos grupos mediante una reacción de activación, obteniéndose así, un dendrímero de primera generación activado. En una etapa posterior, este dendrímero activado se puede hacer reaccionar con más moléculas del monómero de base, obteniéndose un dendrímero de segunda generación no activado. Si esta secuencia iterativa de reacciones de acoplamiento y activación, es repetida sucesivamente, puede llegarse a sintetizar dendrímeros de generaciones más grandes.

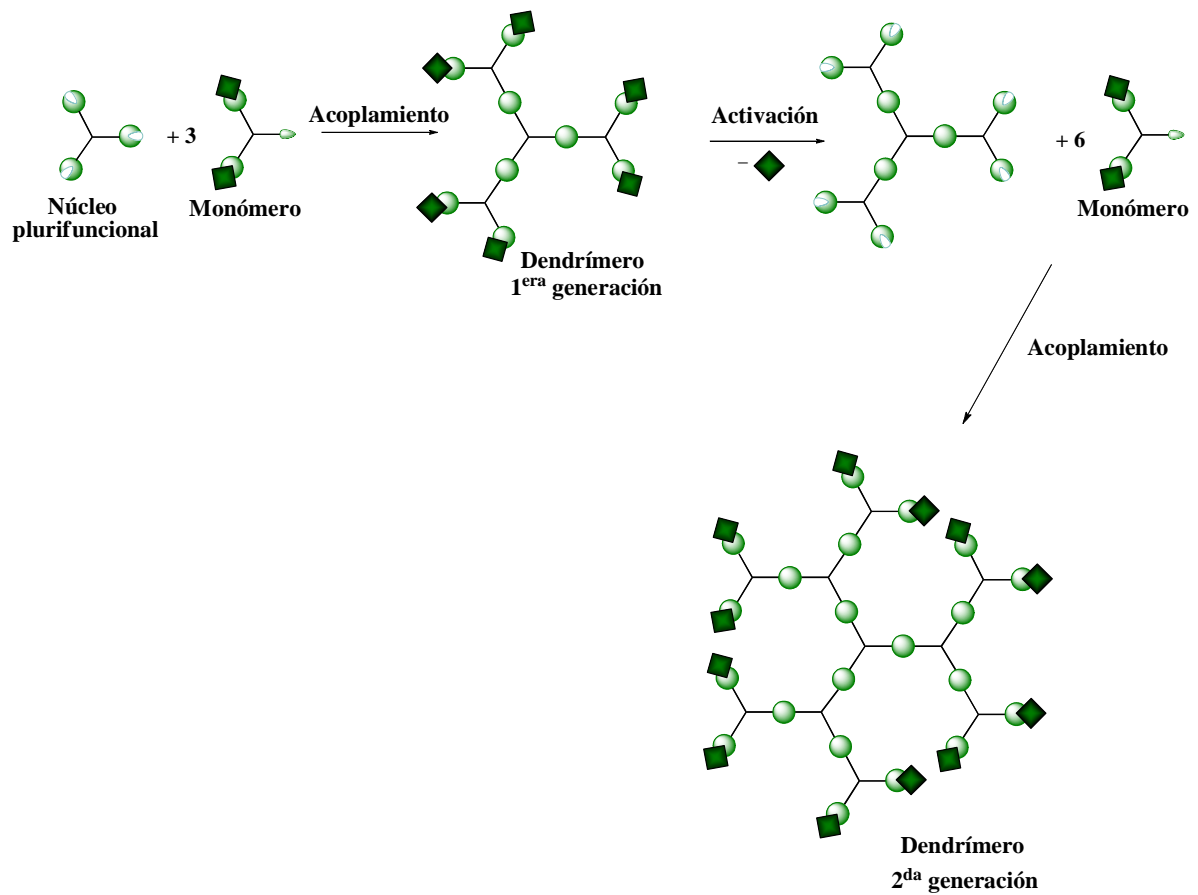


Figura 1. Método divergente de síntesis de dendrímeros.

2.1.2 MÉTODO CONVERGENTE

En 1990 Hawker y Fréchet desarrollaron el método convergente para la síntesis de dendrímeros.^[11] En este método la construcción del dendrímero se inicia con la preparación de las ramificaciones, las cuales son posteriormente unidas a un núcleo o unidad central, dando así forma a la estructura dendrítica (**Figura 2**).

En este método, la síntesis de las ramificaciones se inicia a partir de un monómero de base que contiene un punto focal o centro reactivo no activado, el cual mediante una reacción de acoplamiento con un grupo terminal permite obtener un dendrón de 1ª generación no activado. La activación (desprotección selectiva) del punto focal de este dendrón de 1ª generación, permite obtener el dendrón activado. Si este dendrón activado es ahora hecho reaccionar con otra molécula de monómero, se obtiene un nuevo dendrón de 2ª generación no activado, el cual puede ser nuevamente activado y hecho reaccionar con más moléculas de monómero para formar un dendrón de 3ª

generación. Si este proceso iterativo de reacciones de acoplamiento y activación es repetido sucesivamente, se puede llegar a preparar dendrones de generaciones más grandes. Finalmente, estos dendrones pueden ser unidos a una unidad central “plurifuncional” obteniéndose así dendrímeros de estructura globular.

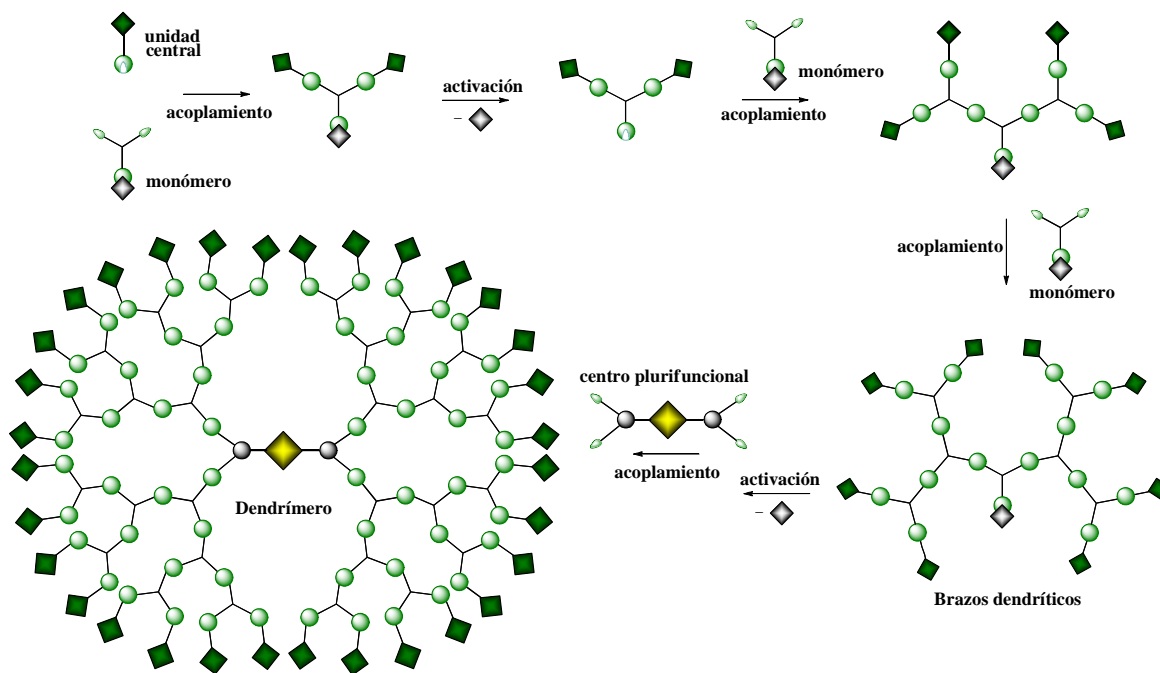
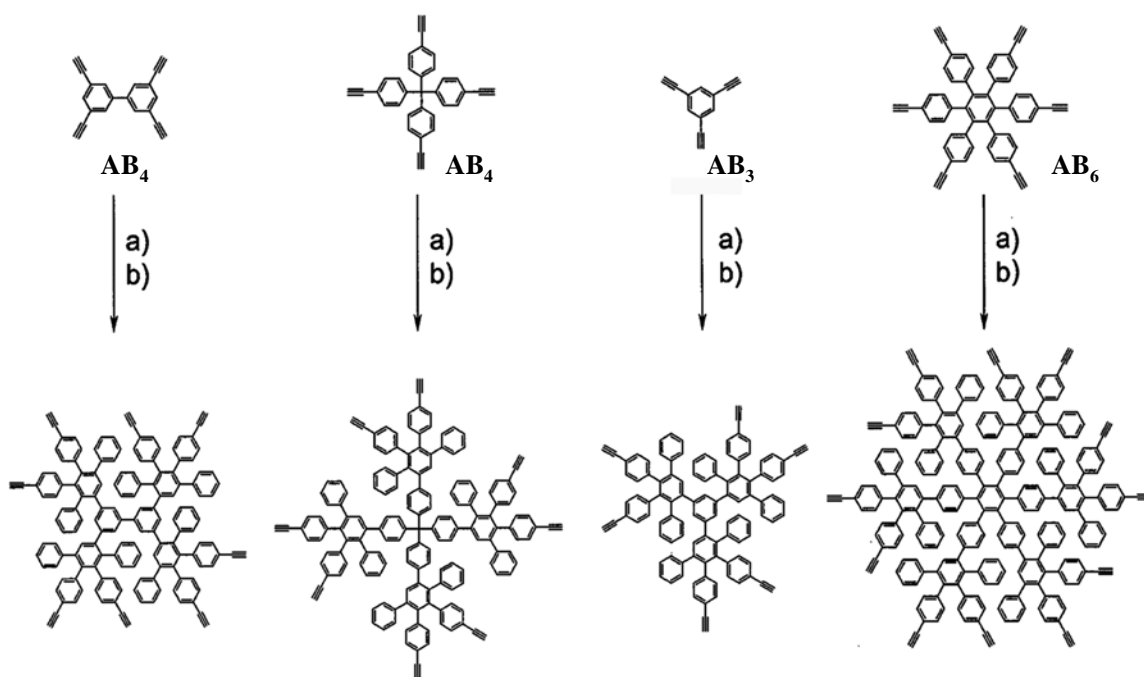


Figura 2. Método Convergente de síntesis de Dendrímeros.

En los últimos años se han reportado un gran número de trabajos sobre la síntesis de dendrímeros basados en el uso de estos dos métodos; por ejemplo, los trabajos realizados por Müllen y colaboradores quienes emplearon el método divergente para llevar a cabo la síntesis de polifenilendendrímeros empleando cuatro diferentes núcleos conteniendo 3, 4 y 6 puntos focales (AB_4 , AB_3 y AB_6 , respectivamente) (**Figura 3**). Estos núcleos fueron preparados mediante una reacción de acoplamiento empleando el método descrito por Hagihara.^[12] La formación de los dendrímeros fue llevada a cabo *in situ* por acoplamiento del núcleo consigo mismo.



a) *o*-xileno, reflujo; b) NH₄F, Bu₄NF, THF

Figura 3. Dendrímero de tipo AB₄, AB₃ y AB₆.

Por otra parte, el primer reporte que se tiene sobre el uso del método convergente, es el reportado por Fréchet quien sintetizó dendrones de polibencil-éter **Figura 4.**^[13] Dichos dendrones fueron preparados utilizando como monómero de base el alcohol-3,5-di-hidroxibencílico, el cual se hizo reaccionar con bromuro de bencilo mediante una reacción clásica de Williamson.^[14] El alcohol bencílico resultante de dicha reacción de alquilación fue posteriormente bromado y hecho nuevamente reaccionar con el monómero de base, obteniéndose así el dendrón de primera generación. La repetición de esta secuencia de reacciones de bromación y alquilación, permitió obtener diferentes generaciones de dendrones.

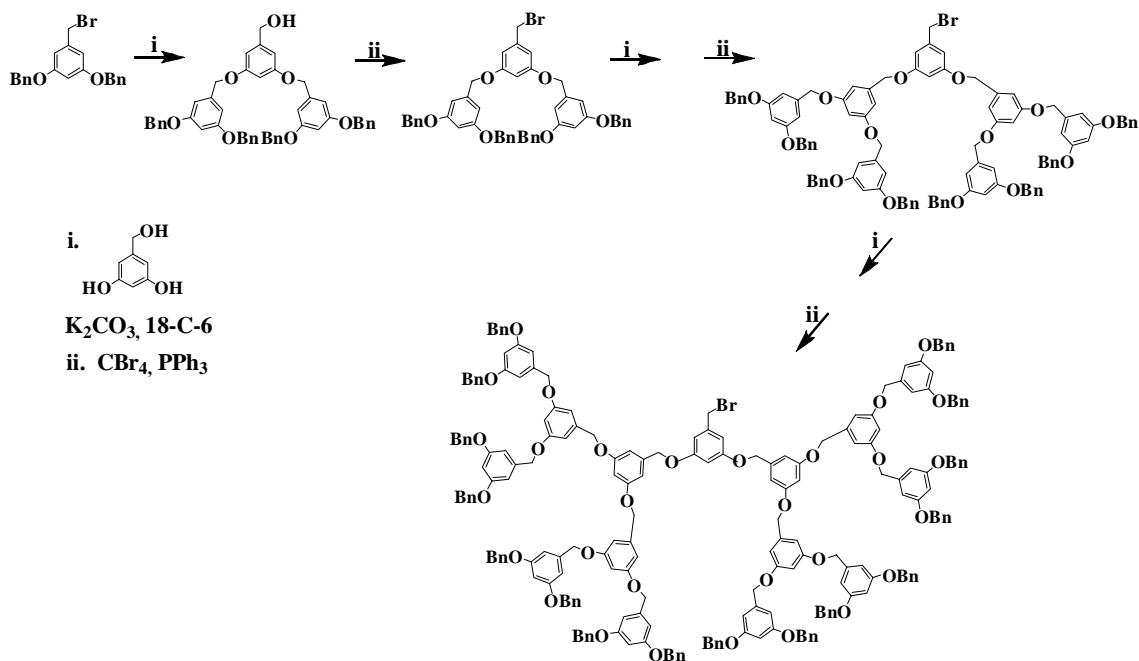


Figura 4. Dendrímero de tipo poli (aril éter).

Por otra parte, el grupo de Meier.^[15] desarrollo la síntesis de dendrímeros conjugados de poli(aril-alquenos) por el método convergente mediante un acoplamiento de tipo *Horner-Wasworth-Emmons*, entre un benzaldehído y un monómero (de tipo bis-fosfonato).

Simultáneamente, Burn y su grupo de colaboradores,^[16] reportaron la síntesis del mismo tipo de dendrímeros vía un acoplamiento de tipo Heck, entre un derivado de estireno y un monómero (3,5-dibromobenzaldehído), seguido de una reacción de Wittig con yoduro de metil-trifenilfosfina para generar la función vinílica como se muestra en la **Figura 5**.

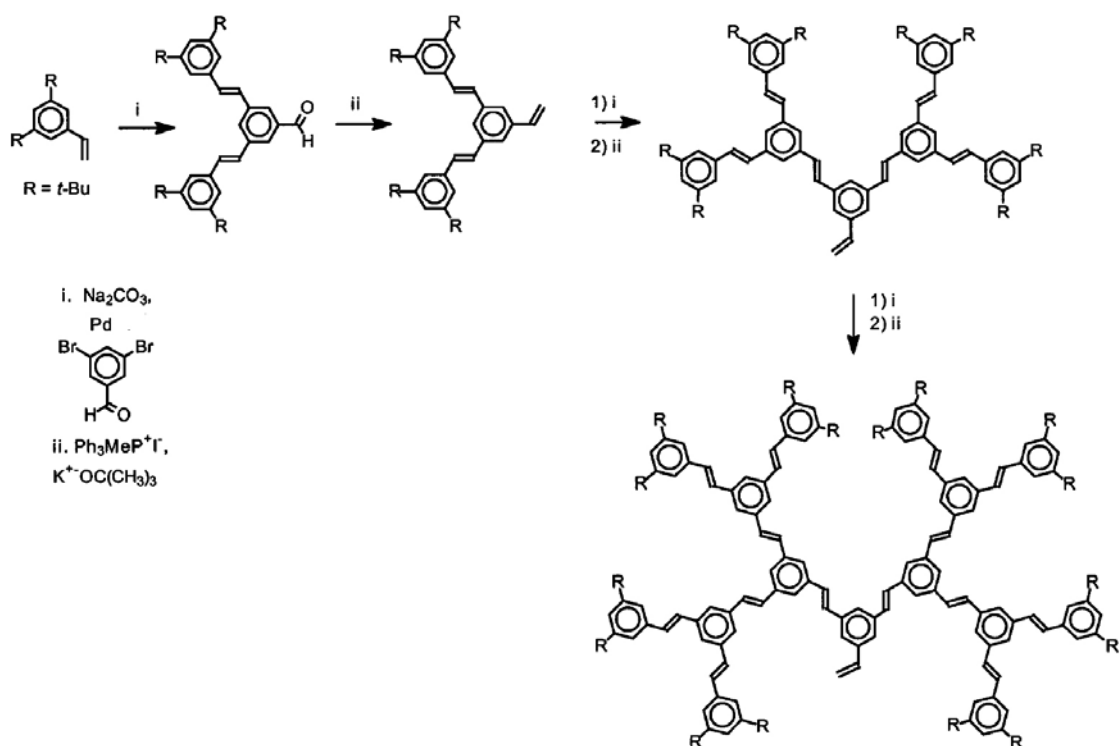


Figura 5. Dendrímeros de tipo poli(aril-alkeno).

Si bien, tanto el método divergente como el convergente han sido empleados para la síntesis de una gran variedad de dendrímeros como se mencionó anteriormente, la diferencia principal entre ellos es el número de reacciones de acoplamiento necesarias para la formación de una nueva generación del dendrímero. En el método divergente el número de este tipo de reacciones se incrementa exponencialmente pasando de una generación a otra, de igual manera se observa un incremento en el número de defectos estructurales sobre el dendrímero, como resultado de una incompleta activación (o funcionalización) de los centros reactivos o puntos focales. Dichos defectos estructurales, dan origen a la formación de estructuras dendríticas con pesos moleculares y polaridades muy similares, lo que hace que la separación de tales moléculas sea casi imposible de llevar a cabo.

Por lo contrario, en el método convergente el número de reacciones de activación se reduce a remover un solo punto focal, independientemente de la generación del dendrímero, lo que favorece los rendimientos de activación y conduce a una disminución de los defectos estructurales.

2.1.3 APLICACIONES DE LOS DENDRÍMEROS

Los dendrímeros presentan estructuras características y bien definidas, donde la presencia de los grupos terminales, la arquitectura globular o su elevada ramificación les confiere propiedades físicas muy interesantes que los diferencian de los polímeros lineales análogos y que pueden ser fácilmente moduladas^[17].

Existen numerosas posibilidades de funcionalizar un dendrímero. Entre ellas, una primera aproximación, consiste en encapsular un grupo funcional en el mismo centro de la estructura dendrímica, lo que permite variar las propiedades del núcleo según el desarrollo externo. También es posible variar la periferia del dendrímero de modo que la combinación de ambas aproximaciones conduce a la obtención de dendrímeros funcionalizados interior y exteriormente. La relación interior-exterior ha sido perfectamente explicada por Meijer y colaboradores^[18] que proponen una cavidad dendrímica que permite encapsular pequeñas moléculas orgánicas en el interior del dendrímero de modo que una simple modificación de la periferia permite o no la apertura de la misma.

Todas estas posibilidades hacen que los dendrímeros tengan propiedades muy atractivas con posibles aplicaciones dentro de diversos campos como la catálisis, los cristales líquidos, la fotoquímica, la electroquímica, etc. Aunque, en un principio, la investigación de estas moléculas se basaba en la síntesis de un gran número de dendrímeros con diversos sustituyentes, el interés en el campo de la química tiende a la búsqueda de funcionalizaciones determinadas para aplicaciones específicas^[19].

De acuerdo a las interesantes propiedades que presentan los dendrímeros, deben ser destacadas tres áreas en las que estas estructuras ofrecen grandes posibilidades de aplicaciones prácticas:

Química Supramolecular: Las interacciones supramoleculares en las estructuras dendrímicas son debidas fundamentalmente a efectos hidrofóbicos, interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno o complejos metálicos, el empleo de interacciones no covalentes ofrece las ventajas de minimizar el costo energético y obtener grandes interacciones a través de la modificación de pequeños segmentos en la molécula. Recientemente se han estudiado dendrímeros que presentan interacciones supramoleculares^[20] en el núcleo, en las ramas, en las cavidades y en los grupos terminales.

Química Médica: Los dendrímeros presentan una estructura adecuada para favorecer la unión al sustrato^[21] ya que la combinación de múltiples funcionalizaciones en una misma estructura favorece el aumento del efecto farmacológico de una sustancia^[22]. Recientemente Appoh y colaboradores^[23] han descrito la primera síntesis de una serie de dendrímeros basados en ácido glutámico que contienen ferroceno como núcleo central. Han observado la disminución de las propiedades redox del grupo ferroceno lo que sugiere la encapsulación del núcleo central en la sexta generación. Estos sistemas son entidades estructurales bien definidas, estabilizadas por enlaces de hidrógeno intramoleculares, principalmente en las generaciones mayores. El entorno dendrímérico ofrece una fuerte y específica afinidad hacia moléculas huésped lo que hace que estos sistemas puedan ser considerados como receptores útiles para moléculas pequeñas en el transporte y suministro de medicamentos.

Fotodendrímeros: La búsqueda de sistemas fotosintéticos artificiales ha impulsado el estudio de las macromoléculas dendríméricas conjugadas. Los dendrímeros presentan potenciales aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos debido a sus estructuras altamente ramificadas y a sus propiedades de transferencia de electrones. Gracias a los últimos avances en metodología sintética^[24], diversos factores como el tamaño, la topología o la superficie química de los dendrímeros puede ser controlada a nivel molecular con gran precisión. Los cromóforos pueden situarse de forma precisa en el núcleo, la periferia o, incluso, en cada punto de ramificación del dendrímero^[25]. En aplicaciones fotónicas, las arquitecturas dendríticas crean grandes dipolos de transición debido al gran número de unidades cromóforas. Debido a que es posible la incorporación controlada de grupos funcionales a lo largo de la estructura del dendrímero, han llamado mucho la atención como nuevos sistemas para el estudio de transferencia de energía intramolecular donde el número y tipo de dadores de energía y la distancia entre el dador y el aceptor de energía pueden regularse fácilmente. En este caso los dendrímeros actuarían como meros soportes de los cromóforos dadores y aceptores. Sin embargo, también puede tener lugar el caso donde el propio esqueleto dendrímérico pueda ser usado como un dador de energía en sí mismo.

2.2 SISTEMAS π -CONJUGADOS

El interés por la síntesis de sistemas π -conjugados comenzó a finales de 1970, justamente después del descubrimiento de la conductividad del poliacetileno^[26, 27]. Después de este descubrimiento se dio origen a una nueva área en la química orgánica, dirigida a la síntesis de sistemas π -conjugados a partir de un gran número de precursores tales como: pirrol^[28,29], benceno^[30, 31], anilina^[32], tiofeno^[33], etc. Estos trabajos fueron dirigidos principalmente a:

- i) el desarrollo de métodos de síntesis para el control exacto de la estructura y propiedades electrónicas.
- ii) la síntesis de polímeros π -conjugados con propiedades electrónicas originales asociadas a su estructura molecular.
- iii) el estudio de su estructura, propiedades y posibles aplicaciones.

Entre los diversos tipos de sistemas π -conjugados que han sido desarrollados, el poli-*p*-fenilenvinileno, conocido como PPV (**Figura 6**), ha sido el más estudiado y uno de los más utilizados debido a sus propiedades electrónicas.^[34] Sin embargo, debido a las fuertes interacciones de tipo π - π ^[35] en el sistema hacen que este tipo de sistemas sean poco solubles en disolventes orgánicos (tales como: tolueno, diclorometano, cloroformo, hexano, metanol, THF, etc), lo que ha limitado el estudio de sus propiedades y posibles aplicaciones.

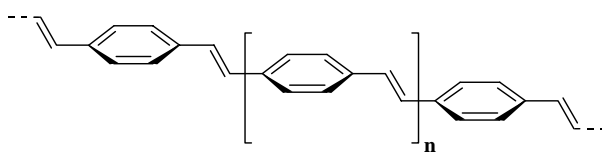


Figura 6. Estructura molecular de poli-(1,4-fenilenvinileno), PPV.

Otro tipo de sistemas π -conjugados son los que se obtienen mediante un acoplamiento Carbono-Carbono tipo Heck,^[36] esta se lleva a cabo mediante una reacción de divinilbenceno con un halogenuro de arilo en presencia de un catalizador de Pd (II) y una base^[37], (**Figura 7**).

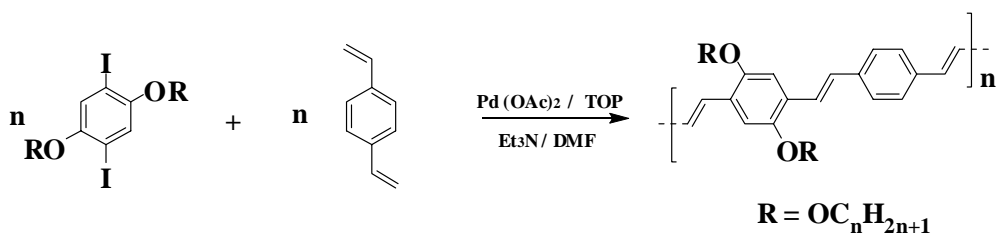


Figura 7. Polímeros π -conjugados preparados mediante acoplamiento de C-C tipo Heck.

Otras de las rutas de síntesis reportadas para sistemas π -conjugados derivados de PPV son los métodos por condensación propuestos por McMurray^[38] y Wittig^[39], o la llamada condensación por deshidrohalogenación propuesta por Gilch^[40].

Se ha demostrado que este tipo de sistemas π -conjugados presentan propiedades muy interesantes como conductividad, fotoluminiscencia, estabilidad térmica, etc. Es debido a estas propiedades que este tipo de compuestos se presentan como excelentes candidatos para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos tales como diodos electroluminiscentes^[41], celdas electroquímicas^[42] y fotovoltaicas^[43]. Por otra parte, recientemente se han publicado artículos sobre la incorporación de sistemas π -conjugados en estructuras dendríticas, estas intensas investigaciones han dado origen a una nueva área en química orgánica así como en la ciencia de materiales, esta nueva área ha encontrado aplicación práctica en los últimos años ya que las nuevas macromoléculas presentan interesantes propiedades físicas y químicas.

2.3 DENDRÍMEROS CON SISTEMAS π CONJUGADOS

Recientemente la incorporación de sistemas π -conjugados dentro de estructuras dendríticas ha captado un gran interés en el ámbito científico, debido a las interesantes propiedades electrónicas y electroquímicas de las moléculas resultantes. Por ejemplo, ha sido observado que la incorporación de este tipo de sistemas dentro de estructuras dendríticas puede provocar un incremento de la capacidad receptora de luz en dendrímeros fotoluminiscentes^[44].

Recientemente Meijer y colaboradores^[45], llevaron a cabo la síntesis de dendrímeros mediante la funcionalización de poli-propilenimina con sistemas π -conjugados derivados de oligo *p*-fenilenvinileno (**Figura 8**). Los cuales debido a su carácter anfifílico fueron utilizados para la preparación de películas de tipo Langmuir-Blodgett.

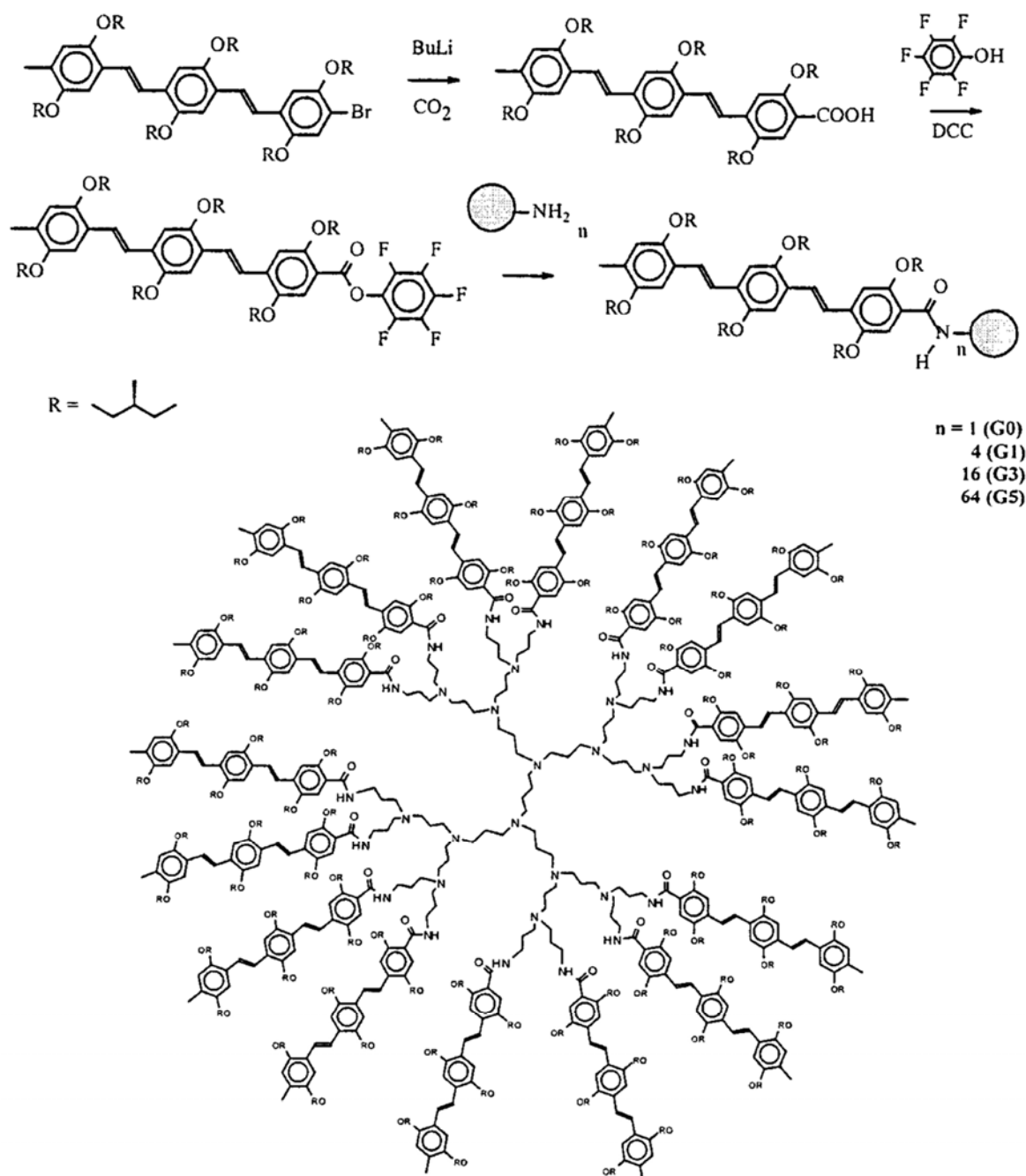


Figura 8. Síntesis de dendrímeros de poli-propilenimina conteniendo grupos de tipo oligo *p*-fenilenvinileno en la periferia.

Algunas de las aplicaciones de este tipo de moléculas son las propiedades foto u electroluminiscentes que presentan^[46]. Este tipo de compuestos muestran transferencia de energía de las ramas dendriméricas al núcleo, lo que permite modular las propiedades fotoluminiscentes en función del núcleo o de los dendrones empleados. Esto es debido fundamentalmente a su gran reproducibilidad, siendo posible depositarlos sobre cualquier substrato (incluso flexibles) mediante técnicas muy baratas (comparadas con las utilizadas en materiales inorgánicos), tales como spin coating e incluso películas de Langmuir-Blodgett.

2.4 PELÍCULAS DE LANGMUIR

En 1915 Irving Langmuir, estudió compuestos orgánicos puros y profundizó en los fenómenos que ocurrían a nivel molecular y en la orientación de las moléculas en la superficie acuosa donde corroboró que las películas que producía eran del espesor de una molécula, sus trabajos brindaron información acerca del tamaño y la forma de las moléculas, cuando aún no había técnicas que lo permitieran. Las películas de Langmuir son capas de moléculas anfifílicas esparcidas sobre una interfase aire-agua con ellas se concluye que el grosor de las películas es monomolecular, así como la orientación de estas en la superficie, con el grupo polar (hidrofílico) inmerso en agua y el grupo no polar (hidrofóbico) orientado perpendicularmente a la superficie (**Figura 9**).

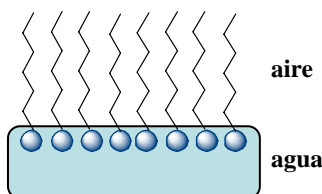


Figura 9. Orientación de la película de Langmuir en la interfase agua/aire.

Una de las formas más novedosas para formar una película molecular mediante esta técnica consiste en la inyección de una cantidad de muestra conocida de compuesto anfifílico en un disolvente volátil e inmiscible en agua, si el compuesto no es soluble en agua, la disolución se esparce rápidamente hasta ocupar toda el área disponible. Una vez que se ha evaporado el disolvente, se comprime la monocapa usando las barreras

móviles del equipo logrando así orientar a las moléculas, en cuanto a los factores ambientales, la temperatura debe mantenerse constante, el aire debe de estar libre de contaminantes y se debe de evitar toda fuente de vibración.

Tradicionalmente las monocapas de Langmuir se han caracterizado midiendo isotermas de presión superficial/área.

2.4.1 ISOTERMAS DE PRESIÓN SUPERFICIAL/ÁREA

A medida que la monocapa de Langmuir se comprime, sufrirá varias transiciones de fase, las cuales se manifiestan en una isoterma. Una Isoterma es una representación gráfica del cambio de presión superficial en función del área disponible para cada molécula en la superficie del agua. Se hace en condiciones de pseudo equilibrio, con compresión continua de la monocapa mientras se monitorea la presión superficial. La razón de que se presenten distintas fases a lo largo del proceso de formación de la monocapa es que la conformación a nivel molecular cambia a medida que las interacciones entre los grupos polares y no polares se van modificando (**Figura 10**). Una forma de monitorear la estabilidad de la monocapa es midiendo la viscosidad de la película (esta depende del peso molecular del anfifilo, el sustrato, el empaquetamiento y del orden de monocapa), este parámetro nos proporciona información del estado de la película en las diferentes fases en la isoterma.

Una isoterma típica (**Figura 11**) proporciona información valiosa sobre cómo se forma la monocapa, el área que ocupa, las fases presentes, el colapso, la compresibilidad, estabilidad de la monocapa, orientación de las moléculas, transiciones de fase y transformaciones conformacionales^[47]. La razón de que se presenten distintas fases a lo largo del proceso de formación de la monocapa es que la conformación a nivel molecular cambia a medida que los grupos polares y no polares se van orientando.

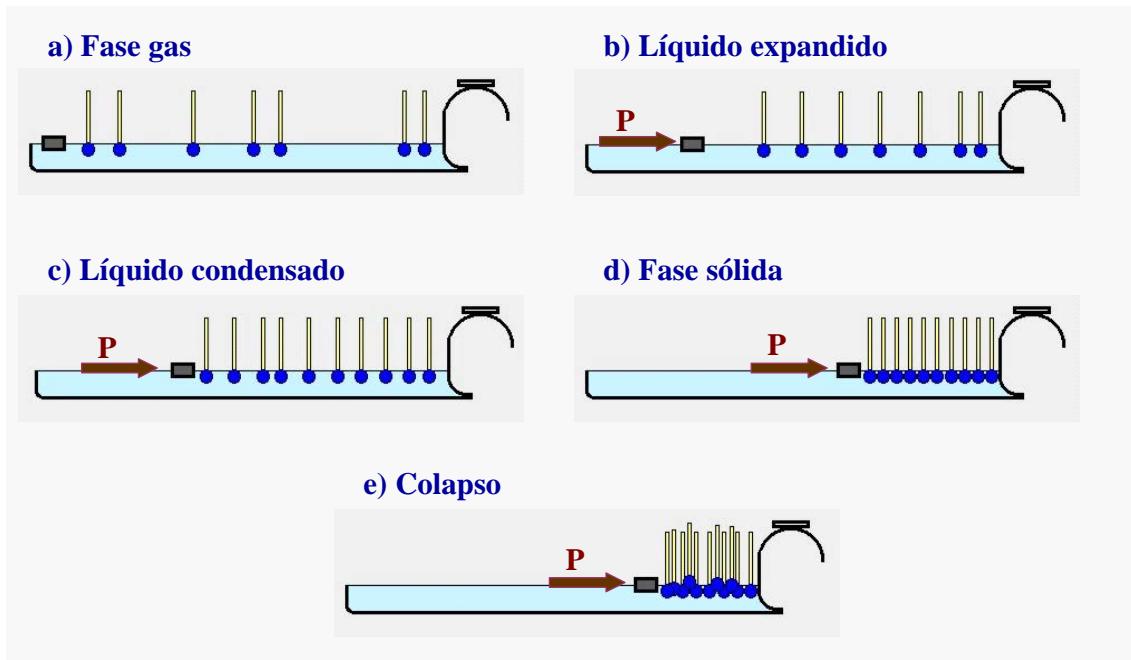


Figura 10. Transiciones de fase de la monocapa de Langmuir.

A continuación se describe qué es lo que pasa en cada fase:

- a) Fase gas: a un área mayor en la superficie acuosa, el anfífilo se comporta como un gas bidimensional, pues las interacciones son nulas por lo que la presión superficial no cambia.
- b) Líquido expandido: Debido a la compresión, la distancia entre las moléculas disminuye, comportándose como un líquido.
- c) Líquido condensado: a mayor compresión se llega a la región de sólido o cristal.
- d) Estado sólido: hay un alto empaquetamiento por lo que todas las moléculas se orientan verticalmente.

e) Colapso: el espacio es tan reducido que ocurre el colapso de la monocapa (sobreposición de capas). La presión en que se presenta la transición de una monocapa a multicapas, es la presión de colapso. El colapso puede ser reversible o irreversible. En la isoterma se presenta como una meseta o una rápida disminución de la presión superficial, esto también depende de la velocidad de compresión.

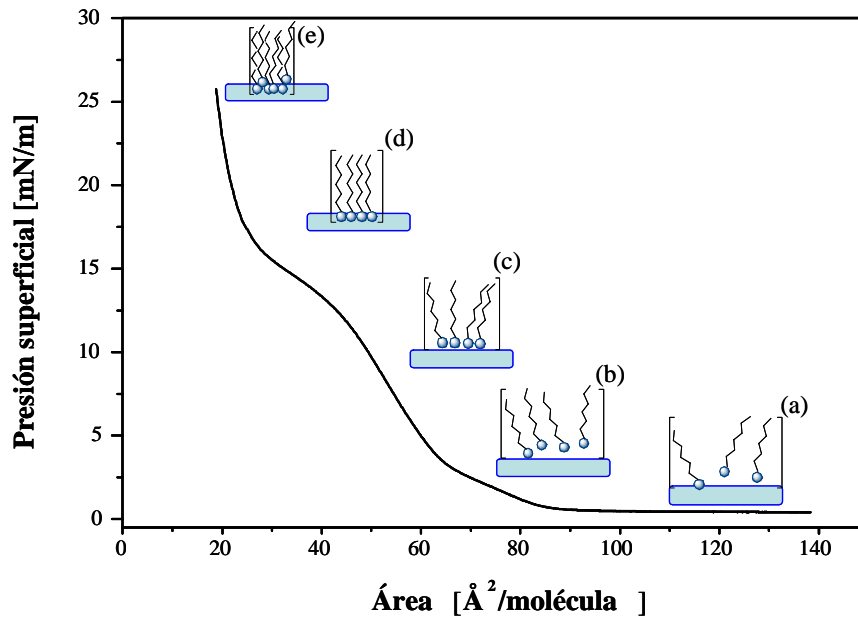


Figura 11. *Isoterma de presión superficial en función del área molecular, a) fase gas, b) líquido expandido, c) líquido condensado, d) fase sólida y e) colapso.*

Además de isothermas de presión superficial/área, la Microscopía de Ángulo Brewster (BAM) es la técnica que complementa la caracterización de estructuras y transiciones dinámicas de las monocapas de Langmuir en condiciones de no equilibrio. Ésta es una técnica óptica microscópica sencilla pero poderosa, basada en el hecho de que la intensidad de luz reflejada por una monocapa depende de la densidad e índice de refracción locales. La ventaja de usar BAM es por que da información del orden orientacional de largo alcance que hay en la monocapa. Se utilizan dispositivos ópticos y con la ayuda de procesadores de imágenes digitales se pueden analizar cuantitativamente las imágenes del BAM.

2.5 PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT

En 1934 Katharine Blodgett, publicó un artículo ^[48] en el cual demostró detalladamente cómo se podían depositar las monocapas en los soportes para formar multicapas, realizó trabajos muy completos del proceso de la transferencia de las monocapas a un sustrato sólido y estudió a detalle las propiedades ópticas de las películas.

La técnica de Langmuir-Blodgett (LB) es una de las más eficientes para preparar películas ultradelgadas pues permite mediante arreglos mecánicos de moléculas anfifílicas el control preciso de la monocapa, el depósito homogéneo sobre grandes áreas así como la posibilidad de hacer estructuras de multicapas con variación de la composición de las capas. Además de que las películas de LB pueden ser depositadas en casi cualquier tipo de sustrato.

Las películas de Langmuir-Blodgett son monocapas y multicapas transferidas de la interfase agua/aire a un sustrato sólido ^[49].

2.5.1 COMPONENTES DE UNA PELÍCULA LANGMUIR-BLODGETT

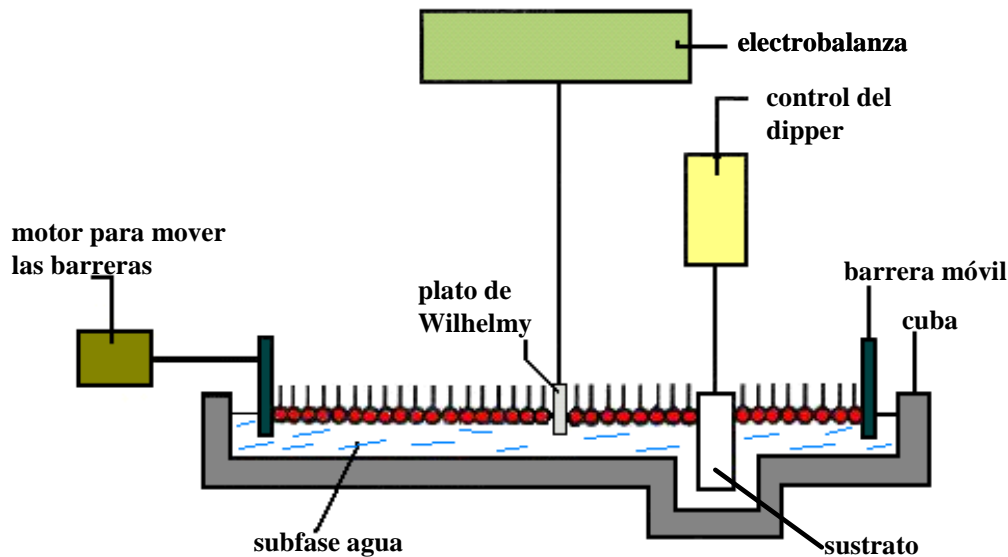


Figura 12. Componentes del equipo Langmuir-Blodgett.

- a) Sustrato: el sustrato se determina dependiendo del tipo de arreglo deseado y en algunos casos está en función de la técnica de caracterización que se vaya a emplear, existen dos tipos de sustratos, hidrofílico como son el vidrio, cuarzo y silicio, e hidrofóbicos siendo uno de los que comúnmente se utiliza, la mica.

- b) Principios de depósito: el depósito de una monocapa es el recubrimiento de un sustrato apropiado y con naturaleza adecuada (hidrofóbica o hidrofílica), debido al movimiento vertical de este último en la monocapa. El depósito de estas monocapas parece estar asociado con un cambio a una fase distinta; de una fase líquido cristalina bidimensional en el agua, a una forma muy empacada de sólido cristalino en el sustrato.
- c) Velocidad del depósito: es la velocidad a la que se mueve el sustrato entre la monocapa, ésta es una de las variables más importantes que afectan la transferencia de las monocapas a un sustrato sólido. El depósito de la primera monocapa se realiza con una velocidad de desplazamiento del sustrato muy lenta, deteniéndose al final para permitir el secado de la capa, cabe mencionar que esto es indispensable para obtener las mejores películas de LB.
- d) Tipos de depósito: el depósito puede ser de tipo Y, X o Z

Se dice que es de tipo Y (**Figura13**) cuando la transferencia de la película se hace durante la inmersión y el ascenso. Este tipo de depósito utiliza ambos sustratos (hidrofóbico e hidrofílico). La realización de este tipo de películas es que cada capa es depositada individualmente y es exactamente del grosor de una molécula. Esto es seguido de un número de determinadas capas moleculares altamente ordenadas y se obtiene un grosor controlado. Éste es el arreglo más estable para un depósito.

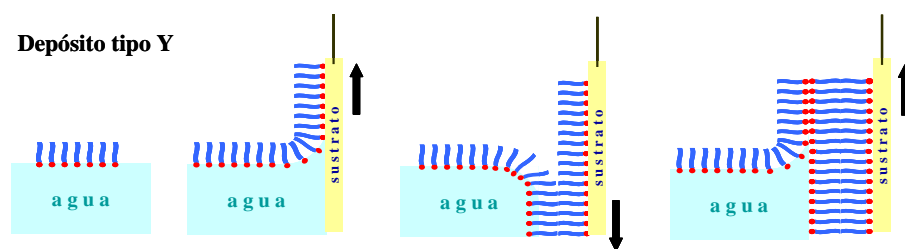


Figura 13. Representación de un depósito tipo Y.

Para el depósito de tipo X (**Figura 14**) son utilizados sustratos hidrofóbicos los cuales tienen una mayor afinidad por los grupos no polares de las moléculas anfifílicas, el depósito ocurre cuando el sustrato se sumerge en la subfase, es decir sólo durante el descenso.

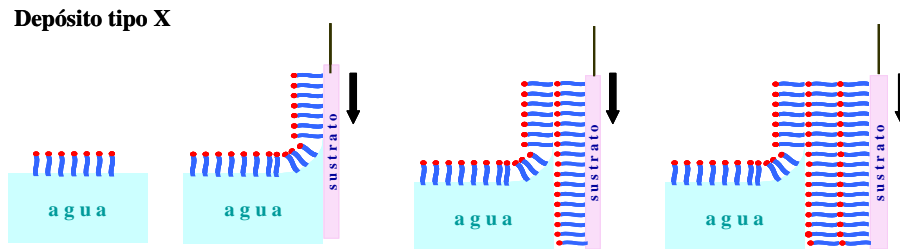


Figura 14. Representación de un depósito tipo X.

El tipo Z (**Figura 15**) emplea sustratos hidrofílicos, los cuales tienen presencia por los grupos polares de las moléculas anfifílicas y el depósito se realiza extrayendo el sustrato de la subfase, en ascenso.

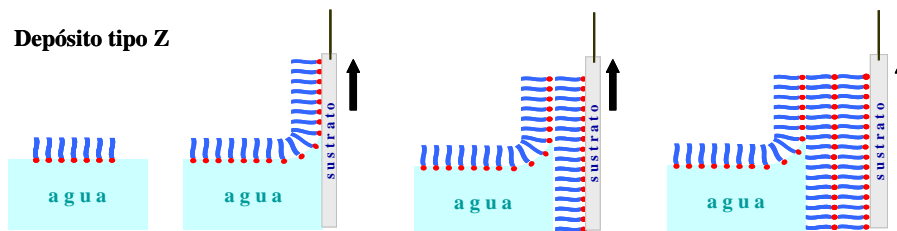


Figura 15. Representación de un depósito tipo Z.

Independientemente del tipo de depósito realizado, es posible que la película tenga una orientación diferente. Esto dependerá de qué arreglo sea más estable e incluso, de las condiciones de presión y temperatura en la que se realiza el depósito.

2.5.2 APLICACIONES DE LAS PELÍCULAS LB

Existe una gran cantidad de aplicaciones potenciales para las películas LB, se pueden generar materiales fotoconductores, biosensores y sensores químicos capaces de transformar la información química en señales eléctricas.

Actualmente una gran variedad de dendrímeros han sido reportados y como se mencionó anteriormente este tipo de macromoléculas presentan una gran posibilidad de ser aplicadas en las diferentes áreas de la ciencia. Con base a lo mencionado anteriormente sobre las propiedades fisicoquímicas de los dendrones con sistemas π -conjugados de tipo oligoparafenilenvinileno en su estructura y la incorporación de estos en películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett, es que se propuso desarrollar el presente trabajo de investigación.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPOS REACTIVOS Y DISOLVENTES

EQUIPOS

Resonancia Magnética Nuclear

INOVA (Varian) 300MHz ¹H Y 75 MHz ¹³C.

Espectroscopia de UV-Vis

Espectrofotómetro CARY 100 FAST SCAN (Varian).

Espectroscopia de FT-IR

Espectrofotómetro PARAGON 500 con ATR de ZnSe (Perkin-Elmer).

Espectroscopia de Fluorescencia

Espectrómetro FLUOROMAX 3 (Horiba).

Películas Langmuir-Blodgett

Cuba de Langmuir KVS 5000

REACTIVOS

18-Corona-6, 99.5% (Aldrich)

3,4,5-Trihidróxibenzaldehído, 97% (Aldrich)

Acetato de Paladio, 98% (Aldrich)

Ácido p-toluensulfónico, 98.5 % (Aldrich)

Ácido tri-fluoroacético, 99% (Aldrich)

Anilina, 99.5% (Aldrich)

1-Bromododecano, 97% (Aldrich)

Bromuro de metil trifenilfosfina, 98 % (Aldrich)

Carbonato de Potasio, 99.9% (Aldrich)

2,2-dimetil 1,3 propanodiol 99% (Aldrich)

Hidruro de Litio y Aluminio, 95% (Aldrich)

Óxido de Manganeso 99% (Aldrich)

Ter-butóxido de Potasio, 95% (Aldrich)

Tri-*o*-tolilfosfina, 95% (Aldrich)

Silica gel para cromatografía en columna SILICA GEL MERK 60 Å (Malla 70-230)

DISOLVENTES

Acetona

Benceno

Diclorometano

Diclorometano Deuterado

Dimetilformamida

Hexano

Etanol

Metanol

Tetrahidrofurano

Trietilamina

Los disolventes fueron adquiridos como grado reactivo y usados sin ninguna purificación. El tetrahidrofurano fue previamente destilado utilizando sodio como secante y benzofenona como indicador.

Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C se realizaron utilizando como disolventes cloroformo deuterado, así como, tetrametilsilano (TMS) como referencia. Los análisis de Ultravioleta se realizaron utilizando diclorometano como disolvente. El estudio de Fluorescencia se realizó utilizando diclorometano como disolvente. Las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett se realizaron con cloroformo.

3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La ruta sintética utilizada para la preparación de los derivados de oligofenilenvinileno consistió en varias etapas de reacción, como se muestra en el esquema de síntesis de la **Figura 16**.

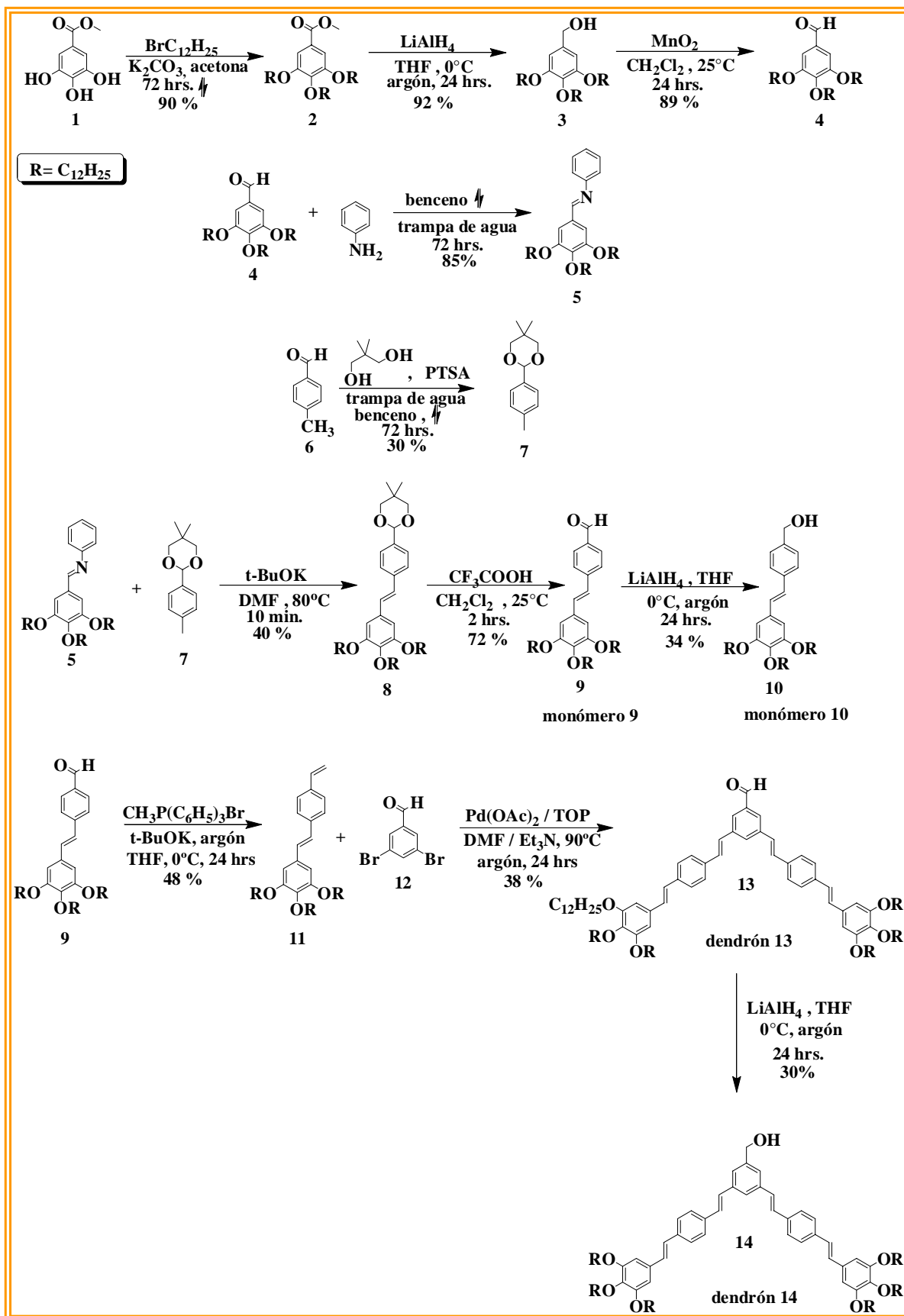


Figura 16. Esquema general de síntesis para la obtención de los dendrones **13**, 3,5-bis(4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)estiril)estirilbenzaldehído y **14**, 3,5-bis(4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)estiril)estirilbencilalcohol.

3.2.1 DESCRIPCIÓN GENERAL DE SÍNTESIS

La síntesis de los dendrones de primera generación se inició con una reacción de alquilación de Williamson de las funciones hidroxilo, del metil 3,4,5-tri-hidroxibenzoato **1** con 1-bromododecano en presencia de una base K_2CO_3 en acetona a reflujo obteniéndose así el compuesto metil 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato **2** como un polvo blanco con un rendimiento del 90 %. Posteriormente este compuesto fue sometido a una reacción de reducción del grupo benzoato con hidruro de litio y aluminio en THF a $0^\circ C$, lo que permitió obtener el derivado (3,4,5-tris(dodeciloxi)encil alcohol **3** como un polvo blanco con un rendimiento del 92 %. Una reacción de oxidación del grupo alcohol del compuesto **3** con óxido de manganeso en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente durante 24 horas permitió obtener el 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzaldehído **4** como un sólido blanco con un rendimiento del 89%. A continuación una reacción de condensación sobre el grupo carbonilo del compuesto **4** con anilina y benceno a reflujo se dejó reaccionar durante 72 horas, lo que permitió obtener la (E)-N-(3,4,5-tris(dodeciloxi)enciliden) anilina **5**, como un polvo amarillo con un rendimiento del 85%.

Por otra parte se llevó a cabo una reacción de protección sobre el grupo aldehído del *p*-toluenaldehído **6** con el 2,2 dimetilpropanodiol y ácido *p*-toluensulfónico en cantidades catalíticas se dejó reaccionar durante 72 horas, en benceno a reflujo obteniéndose el compuesto 5,5-dimetil-2-*p*-tolil-1,3-dioxano **7** como un polvo blanco con un rendimiento de 30%.

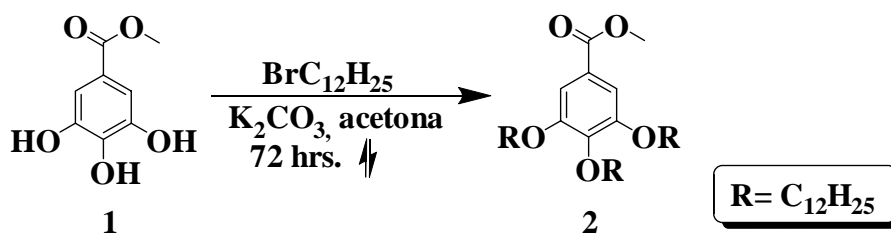
Una vez obtenido el compuesto protegido **7** se realizó una reacción de acoplamiento de éste con la imina **5** utilizando como base *t*-BuOK en DMF a $80^\circ C$ durante 10 minutos generando así el compuesto (E)-5,5-dimetil-2-(4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)fenil)-1,3-dioxano **8** como un polvo amarillo con un rendimiento del 40%. Sobre el grupo cetilo del compuesto **8** se realizó una reacción de desprotección^[50] con ácido trifluoroacético y CH_2Cl_2 a temperatura ambiente durante 2 horas, obteniéndose el (E)-4-(3,4,5-tris(dodeciloxil)estiril)benzaldehído **9** el cual se presenta como un polvo amarillo con un rendimiento del 72%; consecuentemente una reducción del grupo aldehído del derivado **9** con hidruro de litio y aluminio en THF a $0^\circ C$ permitió obtener el compuesto (E)-4-(3,4,5-tris(dodeciloxil)estiril)encilalcohol **10** como un sólido blanco-amarillento con un rendimiento del 34%.

Posteriormente el compuesto monoprotegido **9** fue sometido a una reacción de Wittig^[51] con bromuro de metiltrifenilfosfina y *t*-BuOK, en THF anhidro y a temperatura de $0^\circ C$,

durante 24 horas lográndose obtener el (E)-3,4,5-tris(dodeciloxi)-5-(4-vinilestiril)benzeno **11** como un sólido amarillo con rendimiento del 48%. A continuación, el compuesto **11** se hizo reaccionar con el 3,5 dibromobenzaldehído **12** mediante una reacción de Heck ^[52] utilizando como catalizador acetato de paladio II, en una mezcla de disolventes trietilamina y dimetilformamida (1:1), obteniéndose el compuesto 3,5-bis(4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)estiril)benzaldehído **13** como un sólido amarillo con un rendimiento del 38%. Finalmente una reacción de reducción de la función aldehído del compuesto **13** con LiAlH₄ en THF a 0°C durante 24 horas, permitió generar el 3,5-bis(4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)estiril)benzilalcohol **14** como un sólido amarillo con rendimiento del 30%.

3.3.1 Obtención del metil 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato (2)

Metodología



Una mezcla de metil 3,4,5-trihidroxi benzoato, (10g, 54.35 mmol), y 1-bromododecano (43 mL, 179.20 mmol) en 200 mL de acetona, se agitan constantemente a temperatura ambiente hasta formar una mezcla homogénea, después se adiciona carbonato de potasio (45g, 325.82 mmol) y en cantidades catalíticas 0.089g de éter-18-corona-6 bajo atmósfera de argón, se deja reaccionar a reflujo durante 48 horas. La mezcla de reacción se filtró al vacío sobre celita y el disolvente se evaporó con un rotavapor. El compuesto crudo se recristalizó en hexano, obteniéndose es un sólido blanco con un rendimiento de 90 %.

Datos Espectroscópicos:

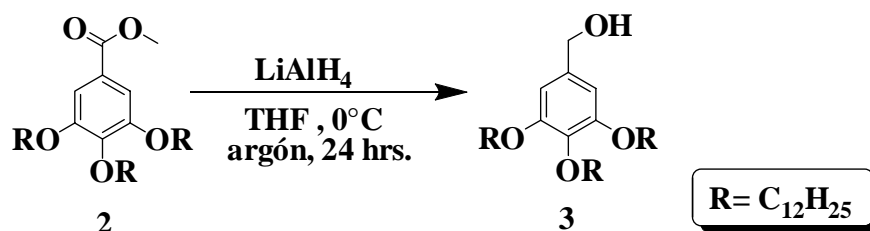
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = 0.88 (t, $J=6.6$ Hz, 9H), 1.26 (s, 27H), 1.42-1.49 (m, 6H), 3.88 (s, 1H), 4.09 (t, $J=6.6$ Hz, 6H), 7.25 (s, 2H).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 75.4MHz): δ (ppm) = 14.09, 22.68, 29.62, 52.07, 69.12, 73.46, 107.92, 124.62, 142.31, 152.79, 166.93.

Análisis Elemental Teórico: $\text{C}_{44}\text{H}_{80}\text{O}_5$; C: 76.69%; H: 11.70%

3.3.2 Obtención del metil 3,4,5-tris(dodeciloxi)bencilalcohol (3)

Metodología



80 mL de THF seco se adicionan gota a gota a (0.9912g, 26.12 mmol) de Hidruro de litio y aluminio, manteniendo una temperatura de 0°C. El compuesto metil 3,4,5-tris(dodeciloxi) benzoato **2**, (15g, 21.76 mmol) se mezcla con 70 mL de THF seco, esta disolución se agregó gota a gota a la suspensión de hidruro. Conservando la atmósfera de argón, se dejó reaccionar esta mezcla durante 24 horas. La mezcla de reacción fue filtrada sobre celita, se evaporó el disolvente y el compuesto crudo obtenido se recristalizó en hexano, obteniéndose un sólido blanco con un rendimiento de 92%.

Caracterización:

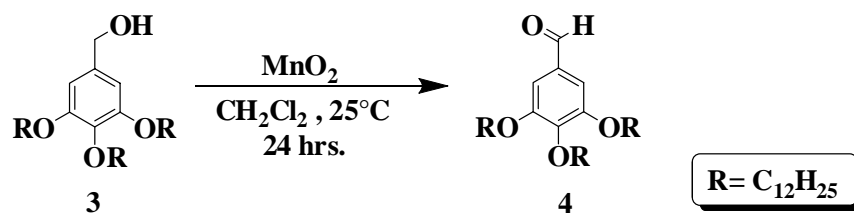
¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 0.88 (t, J= 6.75 Hz, 9H), 1.26 (s, 27H), 1.68-1.91 (m, 6H), 3.95 (t, J= 6.6 Hz, 6H), 4.58 (s, 2H), 6.54 (s, 2H).

¹³C RMN (CDCl₃, 75.4 MHz): δ(ppm) = 14.08, 22.67, 26.08, 29.63, 65.60, 69.05, 73.41, 105.27, 137.49, 153.22.

Análisis Elemental Teórico: C₄₃H₈₀O₄; C: 78.12%; H: 12.20%

3.3.3 Obtención del (3,4,5-tris(dodeciloxi)bencilaldehído (4)

Metodología



Óxido de Manganeso (26.9g, 40.80 mmol) fue adicionado a una disolución de 3,4,5-tris(dodeciloxi)bencilalcohol, (18g, 27.20 mmol) compuesto **3**, en 150 mL de diclorometano, con agitación constante, se dejó reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró al vacío sobre celita y se realizaron lavados 3x100mL con diclorometano, el disolvente es evaporado. El compuesto se recristalizó en hexano, obteniéndose un sólido blanco con un rendimiento de 89 %.

Caracterización:

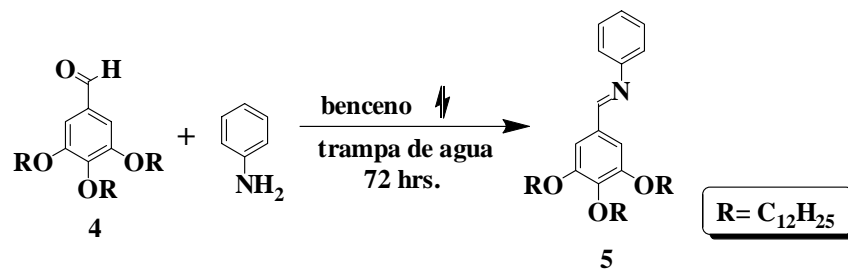
¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 0.88 (t, J= 6.6 Hz, 9H), 1.26 (s, 27H), 1.72-1.85 (m, 6H), 4.03 (t, J=7.05 Hz, 6H), 7.08 (s, 2H), 9.82 (s, 1H).

¹³C RMN (CDCl₃, 75.4 MHz): δ(ppm) = 14.09, 22.67, 26.05, 29.61, 31.90, 69.19, 73.60, 107.80, 131.41, 143.80, 153.49, 191.28.

Análisis Elemental Teórico: C₄₃H₇₈O₄; C: 78.36%; H: 11.93%

3.3.4 Obtención del (E)-N-(3,4,5-tris(dodeciloxi)encilideno)anilina(5)

Metodología



Una mezcla de 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzaldehído (21.95g, 32.61 mmol) compuesto **4** y anilina (3.8 mL, 42.40 mmol) en 150 mL de benceno, fue puesta a reflujo por 72 h usando una trampa de Dean- Stark. Después de este tiempo el disolvente de la mezcla de reacción se evaporó; el compuesto crudo se recristalizó en hexano, obteniendo un sólido amarillo con un rendimiento del 85%.

Caracterización:

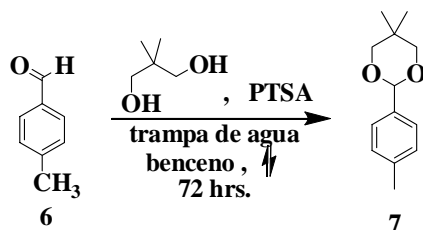
¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 0.87 (t, J= 6.6 Hz, 9H), 1.26 (s, 27H), 1.71-1.87 (m, 6H), 4-4.07 (m, 6H), 7.16 (s, 2H).

¹³C RMN (CDCl₃, 75.4 MHz): δ(ppm) = 14.11, 22.68, 26.08, 29.63, 31.92, 69.179, 73.53, 107.05, 120.82, 129.08, 131.26, 141.19, 152.18, 153.40, 160.26.

Análisis Elemental Teórico: C₄₉H₈₃NO₃; C: 80.16%; H: 11.39%

3.3.5 Obtención del 5,5-dimetil-2-*p*-tolil-1,3-dioxano (7)

Metodología



Una mezcla de *p*-toluen aldehído (20g, 166.48 mmol), 2,2-dimetil, 1,3 propanodiol (20.80g, 199.78 mmol) y ácido *p*-toluen sulfónico (0.32g, 1.66 mmol) se disolvieron en 150 mL de benceno, con agitación constante bajo atmósfera de argón se dejó a reflujo durante 72 horas.

Después de este tiempo la mezcla de reacción se filtró al vacío y el disolvente se evaporó con un rotavapor, el compuesto obtenido se recristalizó en hexano, obteniéndose un sólido blanco con un rendimiento de 30%.

Caracterización:

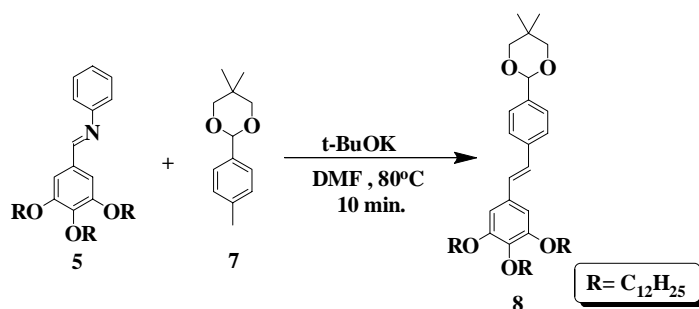
¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 0.78 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 3.63 (dd, J_{cis} =10.2 Hz, 1H, J_{gem} =12 Hz, 1H), 3.75 (dd, J_{cis} =11.1 Hz, 1H, J_{gem} = 8.4 Hz, 1H), 5.35 (s, 1H), 7.17 (dd, J_{cis} = 9.6Hz, 1H, J_{gem} = 7.8 Hz, 2H), 7.38(d, J= 8.1 Hz, 2H).

¹³C RMN (CDCl₃, 75.4 MHz): δ(ppm) = 21.22, 21.86, 30.18, 77.42, 101.77, 125.97, 128.90, 135.66, 138.55.

Análisis Elemental Teórico: C₁₃H₁₈O₂; C: 75.69%; H: 8.80%

3.3.6 Obtención del (E)-5,5-dimetil-2-(4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)fenil)-1,3-dioxano (8)

Metodología



10g (13.62 mmol) de (E)-N-(3,4,5-tris(dodeciloxi)bencilideno)anilina, compuesto **5** y 3g (14.98 mmol) de 5,5-dimetil-2-*p*-tolil-1,3-dioxano, compuesto **7** se disolvieron en 80mL de DMF seca, bajo atmósfera de argón, esta mezcla se calentó a reflujo a 80° C, manteniendo esta temperatura se adicionó t-BuOK 1.68g (14.98 mmol) y se dejó reaccionar durante 10 minutos. Después de este tiempo, se filtró al vacío, el disolvente se evaporó y el compuesto se recristalizó en hexano. El producto así obtenido es un sólido amarillo que cuando está en disolución de diclorometano y se observa con irradiación de luz UV a una longitud de onda 365 nm presenta una coloración azul fluorescente. El rendimiento de esta reacción fue 40%.

Caracterización:

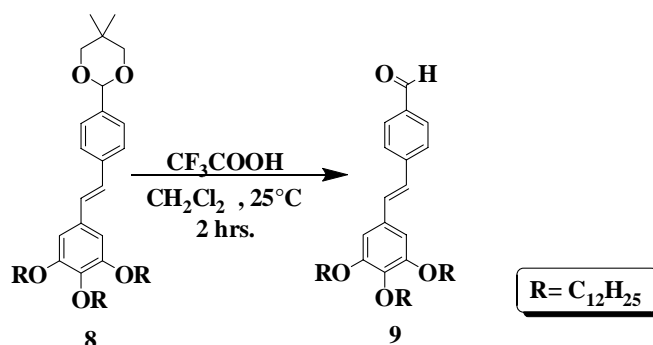
¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 9H), 1.26 (s, 27H), 1.77-1.84 (m, 6H), 3.71 (dd, *J*_{cis} = 11.4 Hz, 2H, *J*_{gem} = 11.1 Hz, 2H), 3.94-4.07 (m, 6H), 5.39 (s, 1H), 6.70 (s, 2H), 6.98 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 7.25 (s, 2H), 8.31 (s, 2H).

¹³C RMN (CDCl₃, 75.4 MHz): δ(ppm) = 14.11, 22.68, 26.11, 29.65, 31.92, 69.13, 73.50, 77.67, 101.56, 105.15, 126.44, 127.32, 129.10, 132.42, 137.55, 153.27.

Análisis Elemental Teórico: C₅₆H₉₄O₅; C: 79.38%; H: 11.18%

3.3.7 Obtención del (E)-4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)benzaldehído (9)

Metodología



Una mezcla de (E)-5,5-dimetil-2-(4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)fenil)-1,3-dioxano, compuesto **8** y (6.41g, 7.59 mmol) y ácido trifluoro acético (12.28g, 14.1757 mmol) en diclorometano (60 mL) fue agitada a temperatura ambiente durante 2 h. Después de haber transcurrido el tiempo de reacción, se realizaron tres extracciones con agua:diclorometano (1:1), el compuesto crudo que se encuentra en la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró al vacío para eliminar la sal y después con un rotavapor se evaporó el disolvente, el producto crudo se recristalizó en hexano. Se obtuvo un sólido amarillo que cuando está en disolución con diclorometano y se observa irradiación UV a una longitud de onda de 365 nm, presenta una coloración verde fluorescente, el rendimiento de esta reacción es de 72%.

Caracterización:

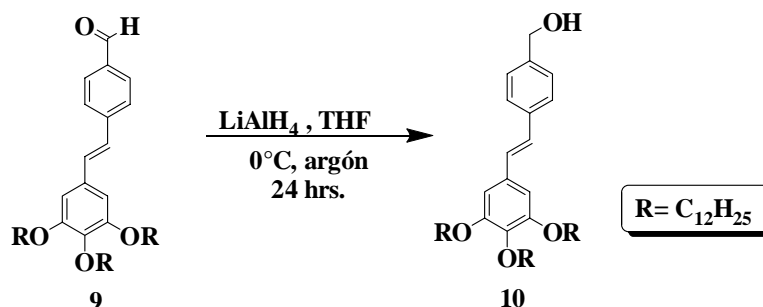
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = 0.88 (t, $J=6.75$ Hz, 9H), 1.26 (s, 27H), 1.73-1.87 (m, 6H), 6.74 (s, 2H), 6.97 (s, 2H), 7.63 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 9.98 (s, 1H).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 75.4 MHz): δ (ppm) = 14.09, 22.68, 26.11, 29.65, 69.20, 73.56, 105.58, 126.69, 130.23, 131.67, 135.11, 143.54, 153.35, 191.58.

Análisis Elemental Teórico: $\text{C}_{51}\text{H}_{84}\text{O}_4$; C: 80.47%; H: 11.12%

3.3.8 Obtención del (E)-4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)bencilalcohol (10)

Metodología



A una disolución de hidruro de litio y aluminio (0.9912g, 26.12 mmol) en THF anhidro (80 mL) con agitación constante, bajo atmósfera de argón y con una temperatura de 0°C se le adicionó gota a gota una disolución de (E)-4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)benzaldehído compuesto **9** (15g, 21.76 mmol) en THF anhidro (70 mL), conservando la atmósfera de argón, se dejó reaccionar durante 24 horas. Este compuesto se filtró al vacío sobre celita, el disolvente fue evaporado y el producto obtenido se recristalizó en hexano, obteniéndose un sólido blanco con un rendimiento de 34%.

Caracterización:

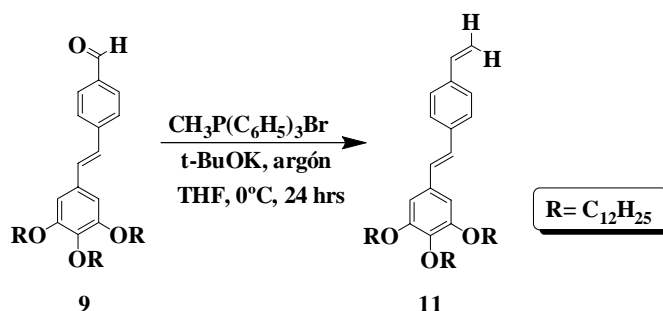
$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = 0.88 (t, $J = 6.75$ Hz, 9H), 1.26 (s, 27H), 1.73-1.87 (m, 6H), 3.96- 4.05 (m; 6H), 6.74 (s, 2H), 6.97 (s, 2H), 7.63 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J = 7.80$, 2H).

$^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3 , 75.4 MHz): δ (ppm) = 14.09, 22.68, 26.11, 29.65, 69.20, 73.56, 105.58, 126.69, 130.23, 131.67, 135.11, 143.54, 153.35, 195.58.

Análisis Elemental Teórico: $\text{C}_{51}\text{H}_{86}\text{O}_4$; C: 80.26%; H: 11.36%

3.3.9 Obtención del (E)-3,4,5-tris(dodeciloxi)-5-(4-vinilestiril)benzeno (11)

Metodología



Con el compuesto **9** (E)-4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)benzaldehído (5.0993g, 6.69 mmol), se efectuó una reacción clásica de Wittig con bromuro de metiltriphenilfosfina (2.632g, 7.369 mmol) en 100 mL de THF, la mezcla de reacción se mantuvo con agitación y atmósfera de argón hasta tener una temperatura de 0°C, una vez que se tiene la temperatura deseada 0°C se adiciona el t-BuOK (0.8269g, 7.3692 mmol) y se deja reaccionar durante 24 horas. La mezcla de reacción se filtró al vacío y el disolvente fue evaporado, el producto obtenido se purificó mediante cromatografía en columna con SiO₂ (CH₂Cl₂: hexano, 20:80), obteniéndose un sólido amarillo con un rendimiento del 48%.

Caracterización:

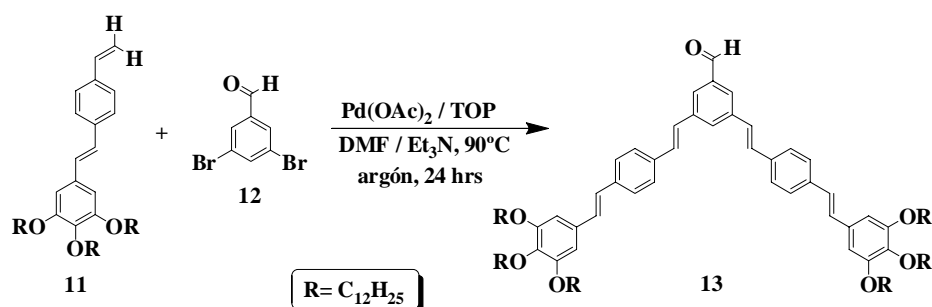
¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 0.88 (t, *J*=6.75Hz, 9H), 1.26 (s, 27H), 1.70-1.86 (m, 6H), 5.21 (d, *J*=0.9Hz, 1H), 6.60 (s, 1H), 6.70 (s, 2H), 6.97 (d, *J*=5.1 Hz, 2H), 7.37 (d, *J*= 8.55Hz, 4H).

¹³C RMN (CDCl₃, 75.4 MHz): δ(ppm) = 14.11, 22.69, 26.12, 29.66, 69.16, 73.52, 105.18, 113.58, 126.50, 132.49, 136.44, 136.68, 136.95, 138.33, 153.28.

Análisis Elemental Teórico: C₅₂H₈₆O₃; C: 82.26%; H: 11.42%

3.3.10 Obtención del 3,5-bis(4)-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)estiril)benzaldehído (13)

Metodología



Sobre el compuesto **11** (E)-3,4,5-tris(dodeciloxi)-5-(4-vinilestil)benzeno (1.3247g, 1.7448 mmol) se efectúa una reacción de Heck, con 3,5 dibromobenzaldehído (0.2092g, 0.7930 mmol) y tri-*o*-tolilfosfina (0.0603g, 0.1982mmol), utilizando una mezcla de disolventes (Et₃N:DMF, 1:1). La mezcla total de reacción se agitó bajo atmósfera de argón, se calentó a reflujo hasta tener una temperatura constante de 90°C, cuando se tuvo esta temperatura se adicionó el acetato de paladio en cantidades catalíticas (0.0089g, 0.0379 mmol), se dejó a reflujo durante 48 horas. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se filtró al vacío sobre celita y el disolvente fue evaporado. El producto obtenido se purificó mediante cromatografía en columna con SiO₂ (CH₂Cl₂:Hexano, 30:70), el producto puro obtenido es un sólido amarillo ocre, con un rendimiento de 38%.

Caracterización:

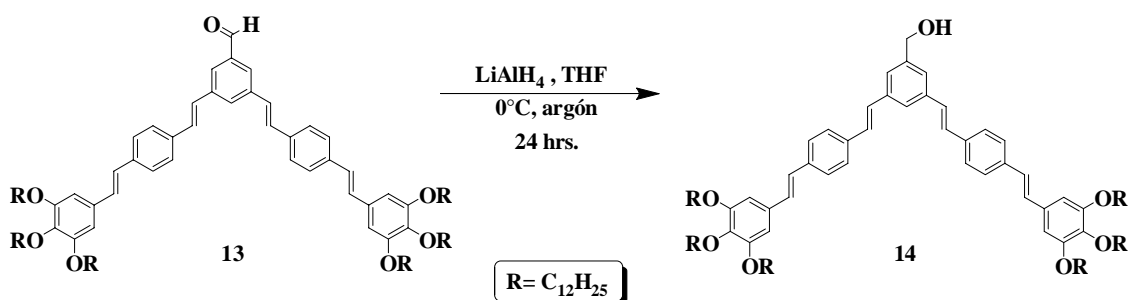
¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 0.88 (t, *J*=6.75 Hz, 18H), 1.27 (s, 54H), 1.71-1.87 (m, 12H), 3.93-4.05 (m, 12H), 6.72 (s, 4H), 7.01(d, *J*= 9Hz, 4H), 7.21(d, *J*= 9.3 Hz, 4H), 7.53 (s, 8H), 10.08 (s, 1H).

¹³C RMN (CDCl₃, 75.4 MHz): δ(ppm) = 14.09, 22.68, 26.12, 29.65, 31.92, 69.20, 105.30, 126.77, 127.06, 132.39, 135.79, 138.50, 138.80, 153.32.

Análisis Elemental Teórico: C₁₁₁H₁₇₆O₇; C: 82.27%; H: 10.82%

3.3.11 Obtención del 3,5-bis(4)-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)estirilbencilalcohol (14)

Metodología



Una reacción de reducción es efectuada sobre el grupo aldehído del 3,5-bis(4)-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)estiril)benzaldehído, compuesto **13** (2.0168g, 1.2445 mmol) con Hidruro de Litio y Aluminio (0.0519g, 1.3689 mmol) en THF completamente seco y atmósfera de argón a 0°C. La mezcla de reacción se dejó durante 24 horas. La mezcla resultante se filtra al vacío sobre celita, el disolvente es evaporado a sequedad y el producto recristalizado en hexano. El producto obtenido es un sólido amarillo con rendimiento de 30%.

Caracterización:

^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = 0.88 (t, $J = 6.6\text{Hz}$, 18H), 1.26 (s, 54H), 1.71-1.87 (m, 12H), 3.95-4.04 (m, 12H), 4.74 (s, 2H), 6.71 (s, 4H), 6.99 (d, $J = 6.3\text{Hz}$, 4H), 7.14 (d, $J = 2.4\text{ Hz}$, 4H), 7.41 (s, 2H), 7.51 (s, 8H), 7.54 (s, 1H).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 75.4 MHz): δ (ppm) = 14.11, 22.69, 26.12, 29.66, 31.92, 65.5, 69.16, 73.55, 102.8, 105.201, 105.20, 121.7, 123.9, 126.72, 128.91, 132.49, 136.39, 136.93, 138.03, 141, 153.29.

Análisis Elemental Teórico: $\text{C}_{111}\text{H}_{176}\text{O}_7$; C: 82.16%; H: 10.93%

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Todos los compuestos fueron caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas como RMN ^1H y ^{13}C , espectroscopia de IR, UV-Vis y emisión. A continuación se presentan algunos de estos resultados.

La estructura del metil 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato (**2**) se determinó mediante RMN ^1H en CDCl_3 . En el espectro (**Figura 17**) se observa a campo alto las señales correspondientes a los protones de las cadenas alifáticas **H δ** , **H γ** , **H β** y **H α** , en 0.88, 1.26, 1.42-1.49 y 4.09 ppm respectivamente, la señal protón **Ha** del grupo metilo correspondiente al éster metílico aparece a 3.88 ppm, mientras que a campo bajo, se observa, a 7.25 ppm la señal del protón aromático **Ho**.

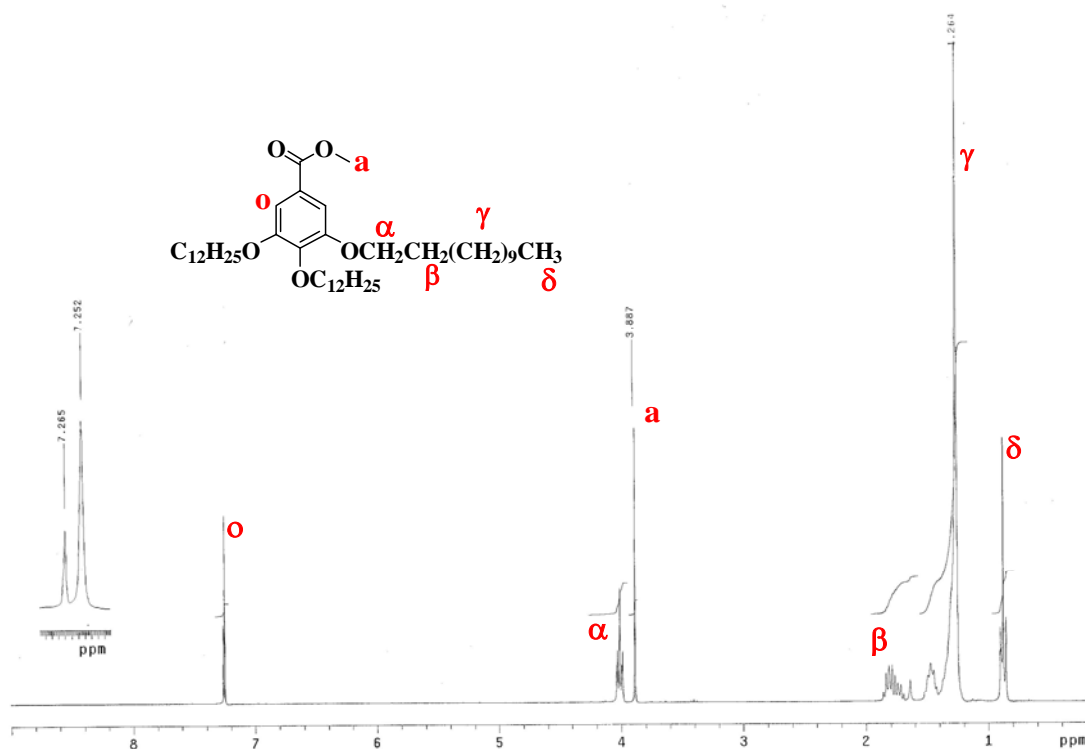


Figura 17. Espectro de RMN ^1H del compuesto metil 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato en CDCl_3 .

Por otra parte, los grupos funcionales del compuesto 3,4,5-tris(dodeciloxi)bencilalcohol (**3**) fueron determinados por espectroscopia de infrarrojo. En la **Figura 18**, se presenta el espectro de FTIR, en este espectro se observa la banda de vibración correspondiente al grupo alcohol primario (---O-H) a 3310cm^{-1} (**a**), las bandas de vibración a 2916 y 2850 cm^{-1} corresponden a las cadenas alifáticas, la banda observada a 1438 cm^{-1} corresponde a los metilenos del anillo aromático (**b**), la banda de vibración (**c**) a 1125 cm^{-1} confirma la presencia del grupo alcohol, mientras que a 715 cm^{-1} la banda corresponde a la vibración de más de 4 ($\text{-CH}_2\text{-}$) unidos de las cadenas alifáticas de dodeciloxi.

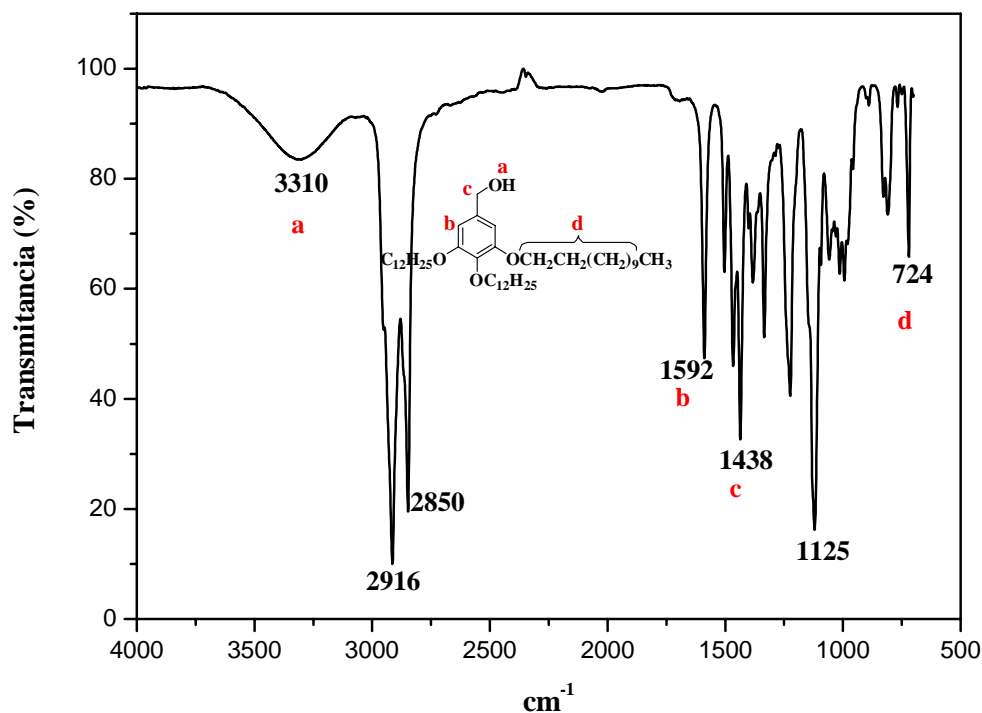


Figura 18. Espectro de FT-IR del compuesto 3,4,5-tris(dodeciloxi)bencilalcohol.

La estructura del compuesto 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzaldehído (**4**) a partir del alcohol bencílico correspondiente **3** fue confirmada por RMN ^1H . En la **Figura 19**, se presenta el espectro de RMN ^1H en el cual se observan las señales correspondientes a los protones de las cadenas alifáticas **H δ** , **H γ** , **H β** , y **H α** a 0.88, 1.26, 1.72-1.85 y 4.01-4.08 ppm respectivamente, mientras que para los protones aromáticos **H θ** la señal se encuentra en 7.08 ppm, mientras que la señal a 9.82 ppm corresponde al protón del grupo aldehído **H α** .

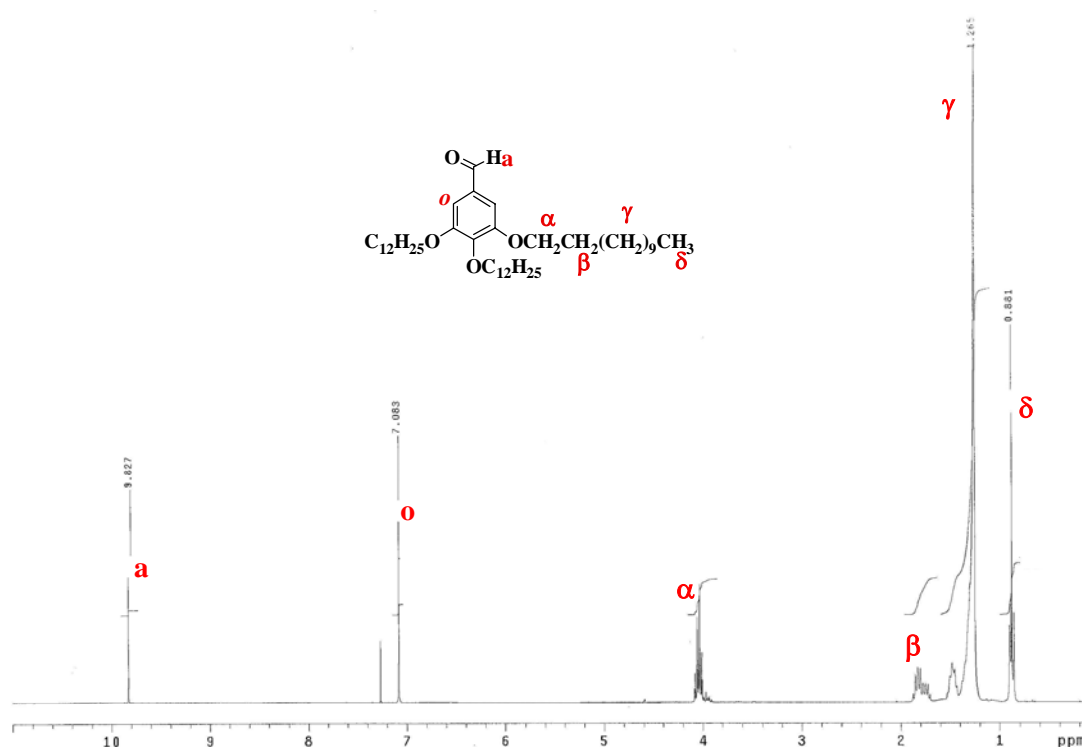


Figura 19. Espectro de RMN ^1H del compuesto 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzaldehído en CDCl_3 .

El compuesto **5** (E)-N-(3,4,5-tris(dodeciloxi)bencilideno)anilina, fue caracterizado mediante RMN ^1H en la **Figura 20** se pueden observar a campo alto las señales correspondientes a los protones de las cadenas alifáticas **H δ** , **H γ** , **H β** y **H α** en 0.87, 1.26, 1.71-1.87 y 4.05 ppm respectivamente, mientras que a campo bajo se observan las señales correspondientes a los protones aromáticos **H o** , **H o'** – **H p'** y **H m** en 7.169, 7.195 y 7.383 ppm, mientras que para el protón **H a** el desplazamiento está en 8.309 ppm.

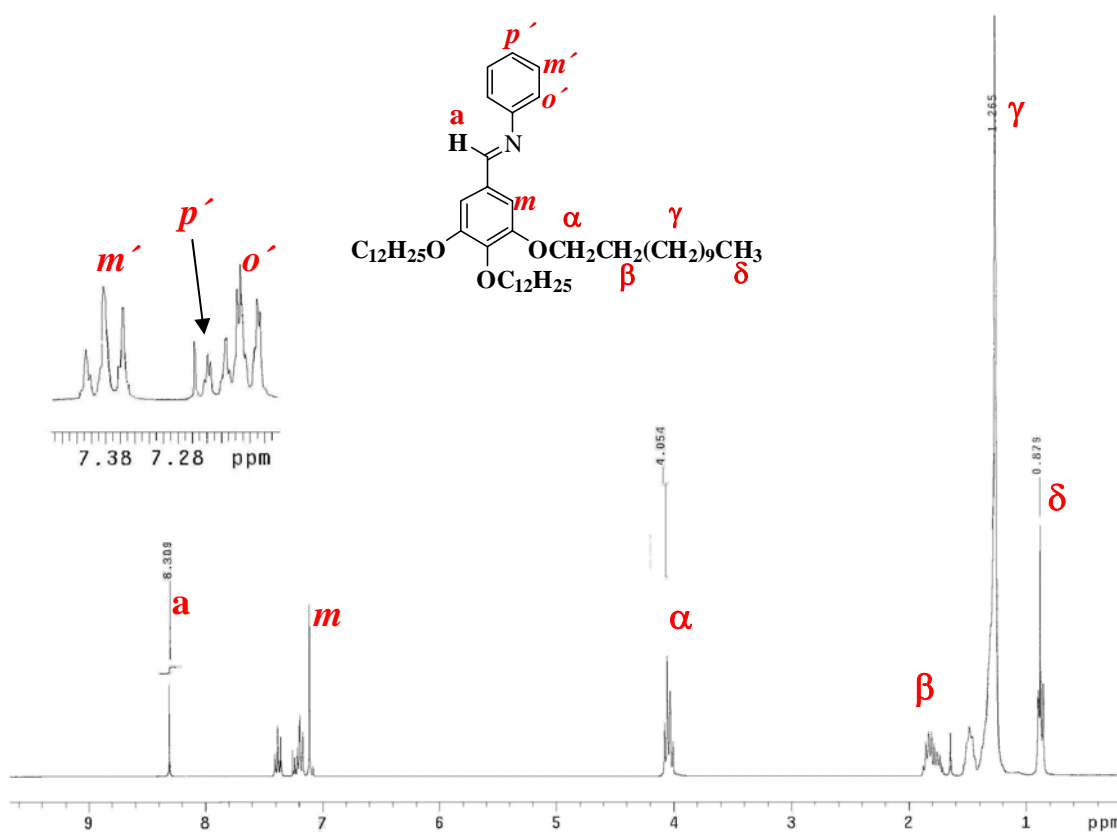


Figura 20. Espectro de RMN ^1H del compuesto (E)-N-(3,4,5-tris(dodeciloxi)bencilideno)anilina en CDCl_3 .

El espectro de RMN de ^1H , para el compuesto **7** que se muestra en la **Figura 21**, donde se observa en 0.788 ppm la señal correspondiente a los protones de los metilos **a** y a **2.337** ppm los protones **b**, entre 3.63 y 3.75 ppm se observa un doble de dobles correspondiente a los protones **c**. A campo bajo la señal a 5.358 ppm corresponde al protón del metino **d**, y en la región de los aromáticos se pueden observar a 7.17 y 7.38 las señales correspondientes a los protones **Ho** y **Hm**, respectivamente.

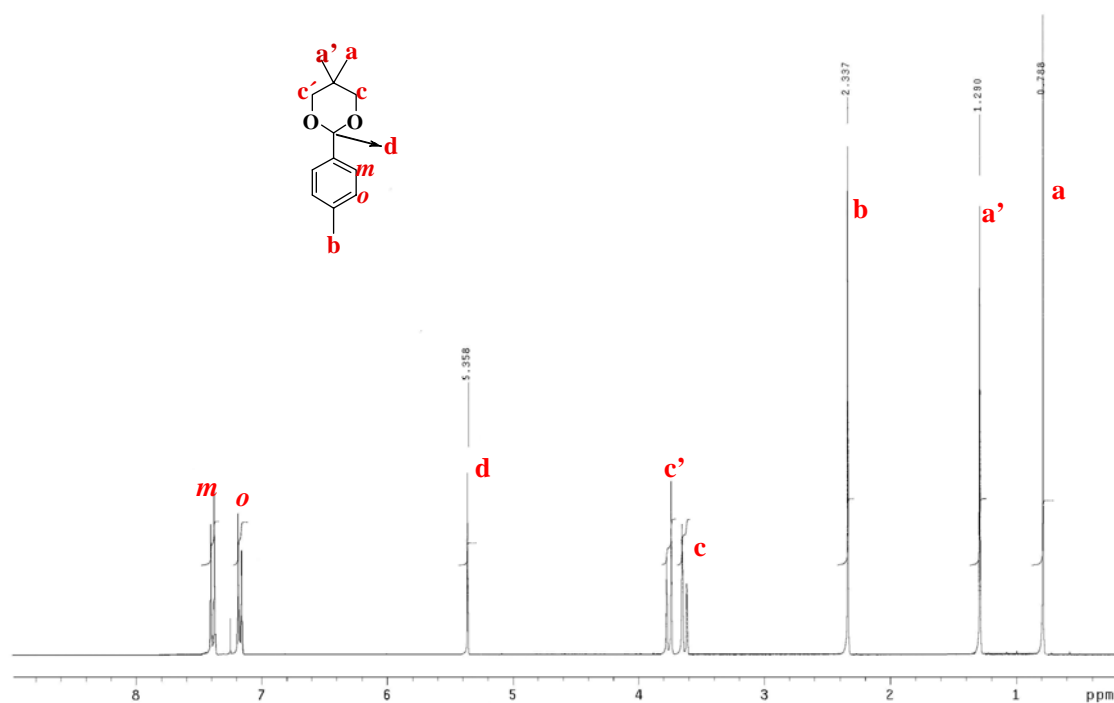


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 5,5-dimetil-2-p-tolil-1,3-dioxano en CDCl_3 .

La caracterización de la estructura **8** se realizó mediante RMN ^1H y ^{13}C , en el espectro de la **Figura 22**, se presenta el espectro de RMN de ^{13}C , en el que se observan de 5 a 70 ppm las señales que corresponden a los carbonos metilenos (CH_2) y al carbono metilo (CH_3) mientras que, de 70 a 150 ppm las señales observadas corresponden a los carbonos aromáticos, finalmente a 160.29 ppm la señal observada corresponde al carbono metino (**d**).

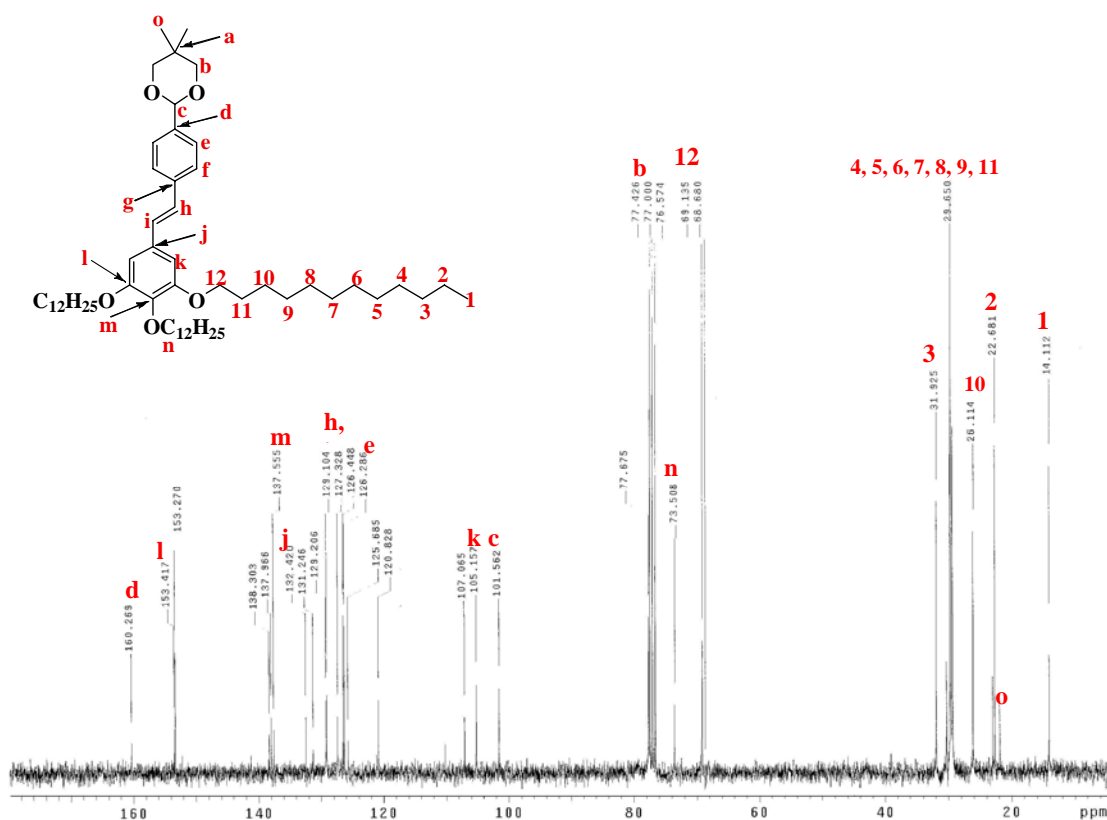


Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C del (*E*)-5,5-dimetil-2-(4-(3,4,5-tris(dodeciloxy)estiril)fenil)-1,3-dioxano.

Por otra parte, los grupos funcionales del compuesto **10** a partir del compuesto **9** fue estudiada mediante espectroscopia de IR. En el espectro de la **Figura 23**, se observa para el monómero **9** una banda de vibración a 1701 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del enlace $\text{C}=\text{O}$ que tiene la molécula. Así como, las vibraciones de tensión características para el grupo aldehído a 2729 cm^{-1} para la resonancia de Fermi. Mientras que en el espectro de IR correspondiente al monómero **10** se puede observar que la banda de vibración correspondiente al grupo carbonilo en 1701 cm^{-1} a desaparecido y ahora se ve la formación de una banda en 3364 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones

del grupo OH, y a 1008 cm^{-1} una banda intensa que corresponde al enlace $\text{CH}_2\text{-OH}$, con lo cual se confirma la formación del grupo alcohol en el compuesto **10**.

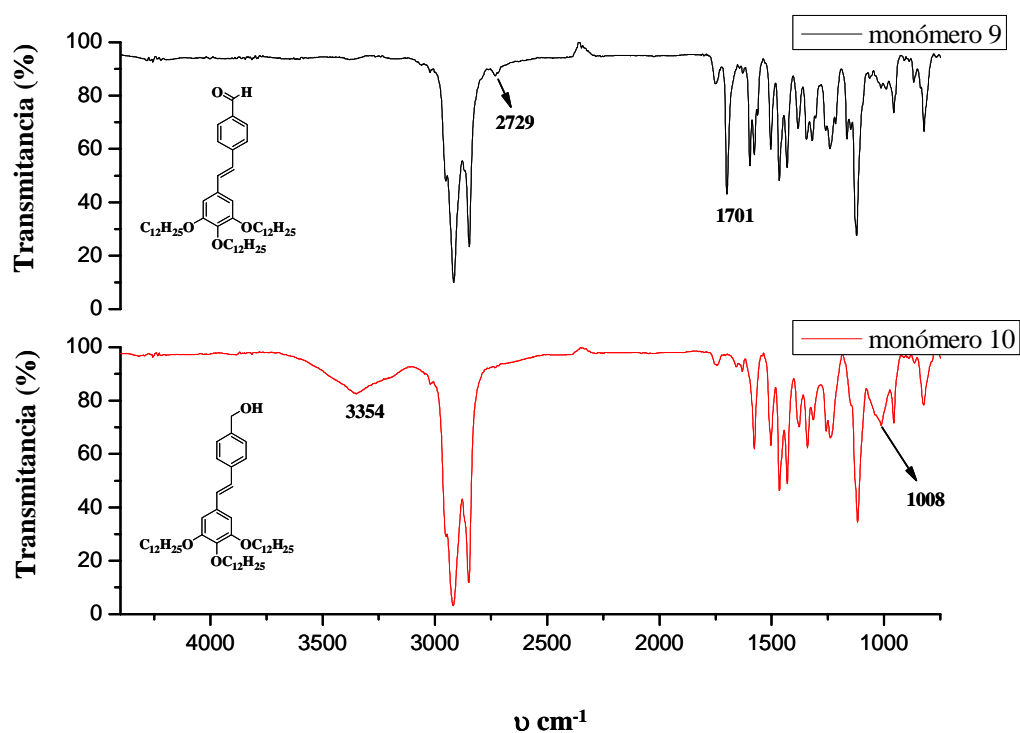


Figura 23. Espectro de IR de compuesto **9** (E)-4-(3,4,5-tris(dodeciloxy)estiril)benzaldehído y del compuesto **10** (E)-4-(3,4,5-tris(dodeciloxy)estiril)bencilalcohol.

Por otro lado, la estructura del compuesto **11** fue confirmada mediante RMN ^{13}C . En la **Figura 24** se muestra el espectro correspondiente a este compuesto en el se observan las señales correspondientes a los carbonos primarios de las cadenas alifáticas, en 113.58 ppm se observa la señal de los carbonos secundarios **a**, mientras que para el carbono **b** la señal es observada a 136.689 ppm. La señal observada a 126.506 ppm corresponde a los carbonos **g**. Finalmente, la señal a 153.285 ppm corresponde al carbono **j**.

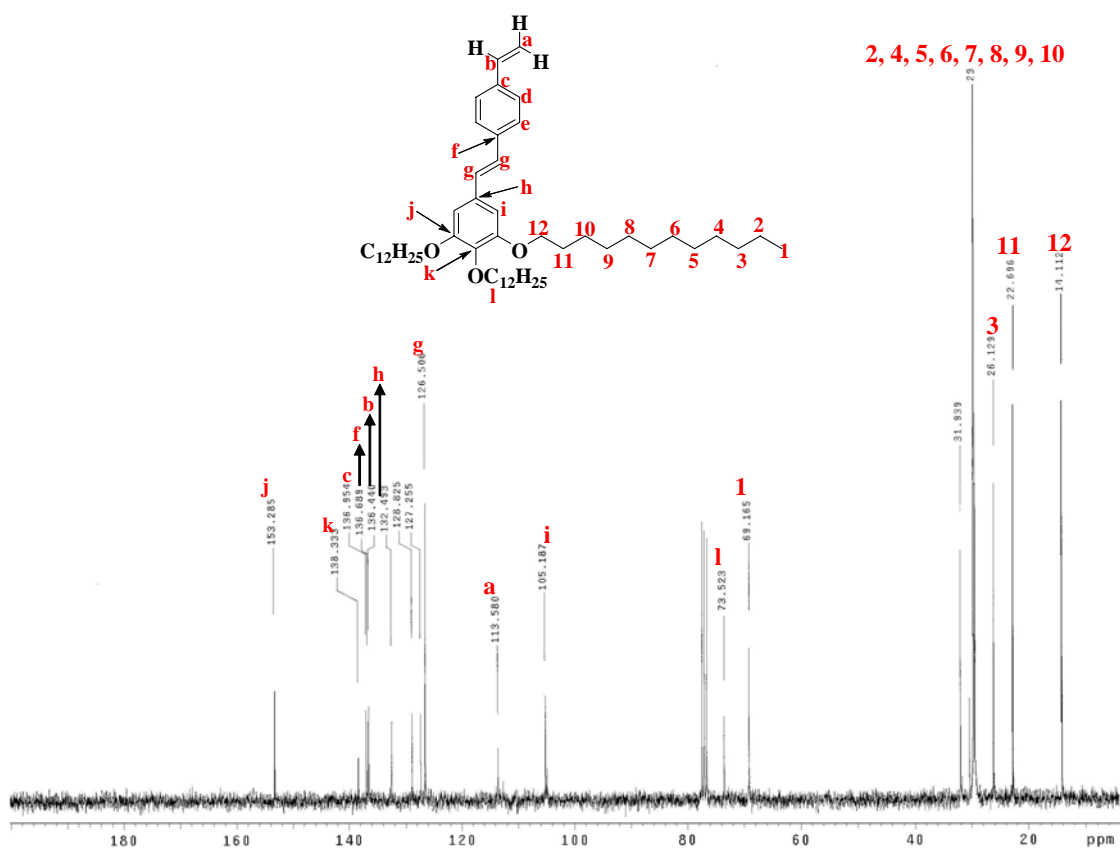


Figura 24. Espectro de ^{13}C del compuesto **11**, (E)-3,4,5-tris(dodeciloxi)-5-(4-vinil estiril)benceno.

Las vibraciones de las siguientes estructuras, dendrones de generación uno a partir de sus correspondientes monómeros fue estudiada por IR. En la **Figura 25** se observa una banda a 1699 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones del enlace C=O del dendrón **13**, mientras que en el espectro de IR del dendrón **14**, la banda que se observa a 3531 cm^{-1} es debida a la vibración del enlace O-H, mientras que para la vibración del enlace CH₂-OH ésta se encuentra en 1061 cm^{-1} .

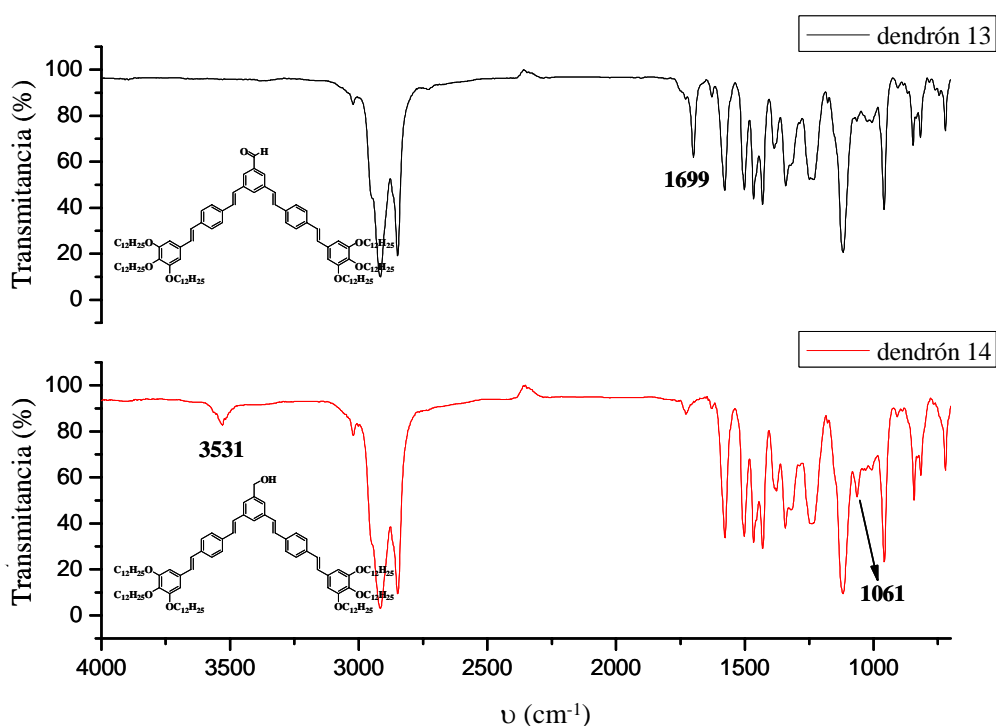


Figura 25. Espectro de IR de los dendrones **13**, 3,5-bis(4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)estiril)benzaldehído y **14**, 3,5-bis(4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)estiril)encilalcohol.

En la **Figura 26** se presentan los espectros de RMN ^1H del monómero **10** y del dendrón **14**. En ambos espectros se observa que en la región entre 1 y 4 ppm, no hay diferencia alguna en los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a los protones de las cadenas alifáticas **H α** , **H β** , **H γ** y **H δ** para ambos compuestos. Mientras que en la región entre 6 y 8 ppm, se observan diferencias en las señales de los protones aromáticos para cada uno de los dendrones. Para el caso del monómero **10** se observan tres señales a 6.7, 7.35 y 7.49 ppm. Correspondientes a los dos diferentes tipos de protones aromáticos **H o'** , **H o** y **H m** , respectivamente. Mientras que para el dendrón **14** de primera generación se presentan cuatro nuevas señales a 6.73, 7.41, 7.5 y 7.55 ppm, las cuales corresponden a los protones aromáticos **H o''** , **H o** , **H o' -H m'** y **H p** , respectivamente, de la nueva unidad central del dendrón.

Las señales indicadas con asterisco corresponden al disolvente deuterado, es este caso en 7.25 ppm se observa la señal correspondiente al CDCl_3 .

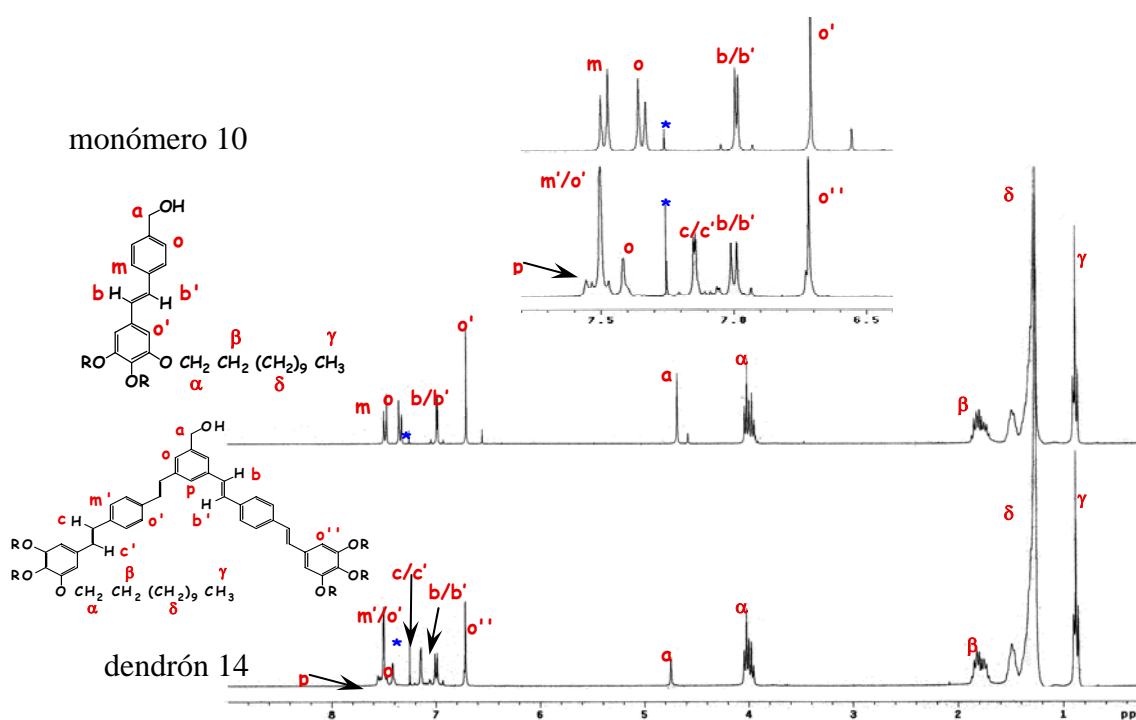


Figura 26. Espectro de RMN de ^1H del monómero **10**, (E)-4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)bencilalcohol y del dendrón **14**, (3,5-bis-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)estiril)bencilalcohol, en CDCl_3 .

Las caracterizaciones realizadas permitieron determinar la estructura de dichas moléculas para su posterior estudio de absorción.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN

Los espectros de absorción de los monómeros **9** y **10** y de los dendrones de primera generación **13** y **14**, se realizaron en diclorometano a temperatura ambiente en una concentración del $1.24 \times 10^{-3} \text{M}$. Todos los espectros de absorción, tanto de los monómeros como de los dendrones muestran una banda de absorción característica de una transición $\pi-\pi^*$. También, se puede observar que en el caso de los monómeros **9** y **10** cuya única diferencia estructural entre estos es el tipo de grupo funcional, aldehído para **9** y alcohol para **10**, el valor de λ_{max} de absorción presenta una marcada influencia respecto al tipo de grupo funcional ya que en el caso del compuesto **9** el valor de λ_{max} de absorción es de 355 nm y para **10** es de 322 nm, es decir, se observa una diferencia de 35 nm. No obstante esta influencia no se observa en el caso de los dendrones de 1ª generación (compuestos **13** y **14**) los cuales presentan una estructura muy similar la cual sólo difiere en el grupo funcional aldehído ó alcohol respectivamente y cuyos valores de λ_{max} de absorción son en ambos compuestos 368 nm.

Por otra parte, si comparamos los valores de λ_{max} de absorción de los monómeros con sus respectivos dendrones también se observa que existe una influencia en el valor de la λ_{max} de absorción de estos respecto al tamaño de la parte conjugada. Observándose que para el monómero **9** y dendrón **13** (**Figura 27**) los valores de λ_{max} son de 355 y 368 nm, respectivamente, presentándose un desplazamiento de tipo batocrómico (hacia el rojo) de **13** nm al pasar del monómero al dendrón. Este mismo efecto es observado para el caso del monómero **10** y dendrón **14** (**Figura 28**) en donde el desplazamiento resulta ser de 46 nm, este desplazamiento muy probablemente se debe al incremento de la parte conjugada en la molécula.

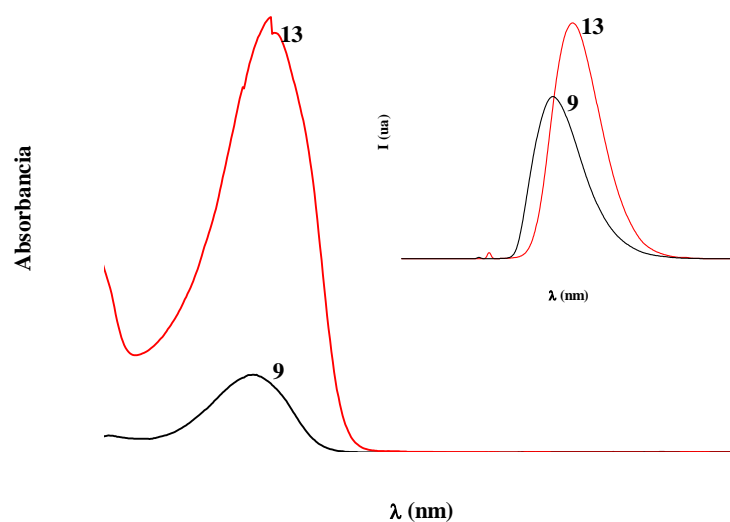


Figura 27. Espectros de absorción de UV y de emisión (recuadro superior derecho) del monómero **9** (E)-4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)benzaldehído y del dendrón **13** 3,5-bis(4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)estiril)benzaldehído, en CH_2Cl_2 .

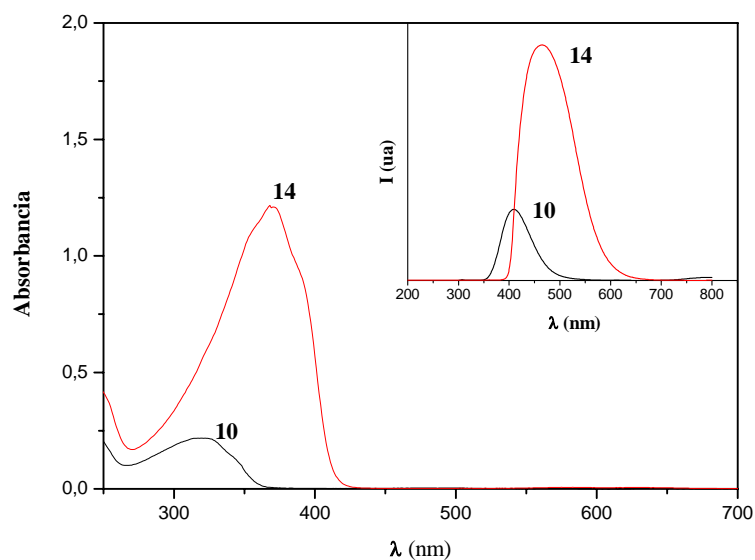


Figura 28. Espectros de absorción de UV y de emisión (recuadro superior derecho) del monómero **10** (E)-4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)bencilalcohol y del dendrón **14** 3,5-bis(4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)estiril)bencilalcohol, en CH_2Cl_2 .

En la **Tabla 1** se muestran los valores de absorción, así como de emisión de cada uno de los compuestos obtenidos.

Compuesto	9	10	13	14
λ max de absorción (nm)	355	322	368	368
λ max de emisión (nm)	475	409	511	465

Tabla 1. Valores de la λ_{max} de absorción y emisión.

Una vez obtenidos los valores de la longitud máxima de absorción se realizó el estudio de las propiedades de emisión de los monómeros y de los dendrones, este fue realizado en diclorometano con una concentración de 1.24×10^{-5} M a temperatura ambiente, los resultados se muestran en los espectros de emisión (**Figura 27 y 28**), donde se observa que los dendrones **13** y **14** presentan valores de λ_{max} de emisión mayores que sus respectivos monómeros **9** y **10**. En la **tabla 1** se muestra que los valores de los dendrones son de 511 y 465 nm mientras que para los monómeros es de 475 y 409 nm. Con estos datos, se observa que el desplazamiento que presentan cada uno de los compuestos es hacia longitudes de onda mayores observando un desplazamiento batocrómico al aumentar el número de enlaces conjugados.

4.3 PELÍCULAS DE LANGMUIR

4.3.1 ISOTERMAS II-A

Para la formación de las películas de Langmuir se emplearon los compuestos sintetizados en la parte experimental llamados monómero **9**, monómero **10**, dendrón **13** y dendrón **14** se utilizaron estos compuestos debido a que poseen un grupo hidrofílico con grupo funcional aldehído (**9** y **13**) y un grupo funcional alcohol (**10** y **14**) y ambos tienen como grupo hidrofóbico cadenas alifáticas de longitud $C_{12}H_{25}$. Estos compuestos son altamente solubles en disolventes polares como cloroformo, lo que facilita la evaporación de éste al formar la película.

Las isotermas II-A (presión superficial / área molecular) para los monómeros **9** y **10** se realizaron a temperatura ambiente (25 °C) y ambos monómeros se trabajaron en una concentración de 1mg/mL.

Las isotermas de la **Figura 29**, muestran que el área que ocupa cada molécula del monómero **9** es de $98 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, mientras que para el monómero **10** es de $69 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, lo que indica que el área que ocupan las moléculas es muy cercana. Sin embargo, en la isoterma se observa que las moléculas que mejor se depositan en la interfase son las del monómero **10**, pues presenta una mayor área molecular y mayor presión superficial, esto se puede explicar por efecto del grupo funcional que es el que interactúa directamente con el agua, haciendo que las interacciones del grupo alcohol sean mayores y las interacciones del grupo aldehído sean menores y, debido a esto, ocupan una mayor área.

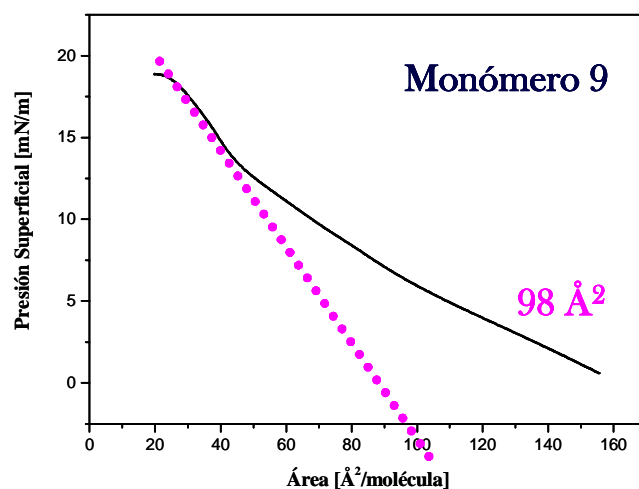


Figura 29. Gráfica de la isoterma II-A del monómero (E)-4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)benzaldehído.

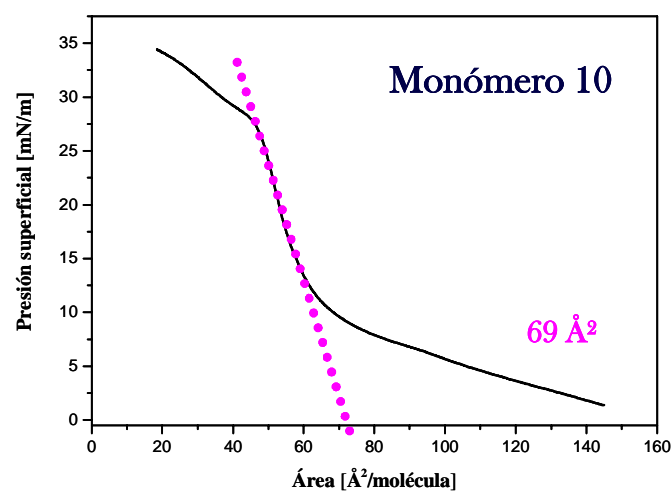


Figura 30. Gráfica de la isoterma II-A del monómero (E)-4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)benzilalcohol.

Se realizó un estudio teórico semi-empírico, mediante el programa Spartan 4.0, con el cual se confirma que el área teórica que ocuparía cada monómero es muy cercana al valor obtenido experimentalmente. En la **Figura 31** se muestran los resultados en resumen de las geometrías optimizadas de cada molécula, en el caso de los monómeros **9** y **10** se observa que los valores son cercanos.

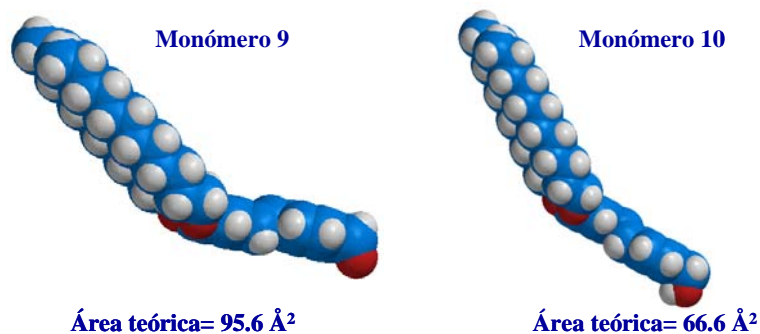


Figura 31. Geometrías optimizadas de los monómeros **9**, $C_{51}H_{84}O_4$ y **10**, $C_{51}H_{86}O_4$.

En las isotermas obtenidas para los dendrones **13** y **14** (**Figura 32 y 33**) se observa que el área molecular obtenida es de 153 Å^2 y 167.5 Å^2 respectivamente, sin embargo la presión superficial del dendrón **13** es menor que la del dendrón **14**, esto se puede explicar por la interacción de las cadenas alifáticas, así como al enlace que hay entre los grupos funcionales y el agua, pues al parecer el enlace que hay entre el grupo aldehído y el agua de la interfase agua/aire es menor en comparación con el enlace alcohol-agua. Éste es más fuerte y debido a esto las moléculas se orientan casi perpendicularmente a la superficie del agua, ocupando así una menor área molecular. Esto se comprueba con los resultados obtenidos del estudio teórico realizado con el programa Spartan (**Figura 34**) en donde se determinó el área teórica que ocuparía cada molécula obteniendo para el dendrón **13** un área teórica de 155.2 Å^2 mientras que para el dendrón **14** el área es de 166.2 Å^2 observándose una alta coincidencia entre los estudios teóricos y los experimentales.

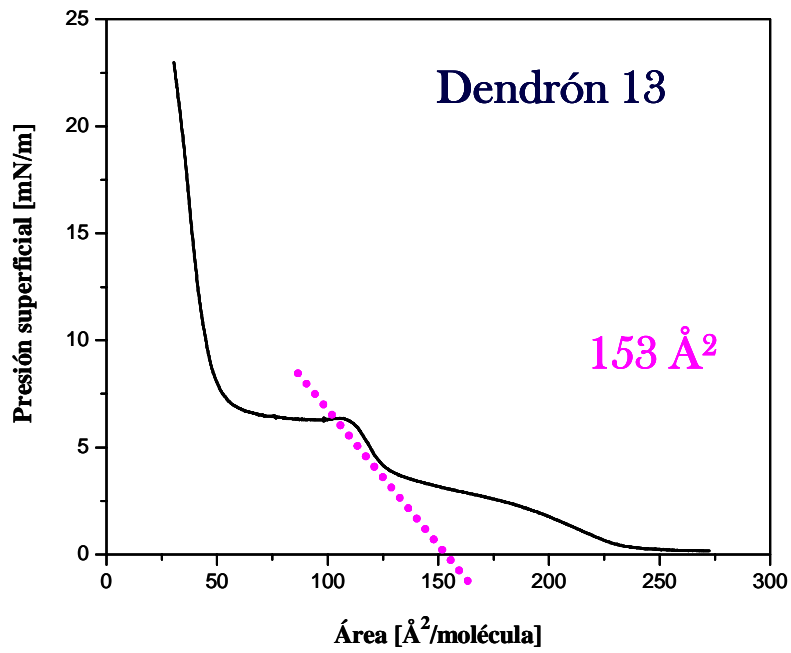


Figura 32. Gráfica de la isoterma II-A del dendrón 3,5-bis(4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)estiril)bencilaldehído.

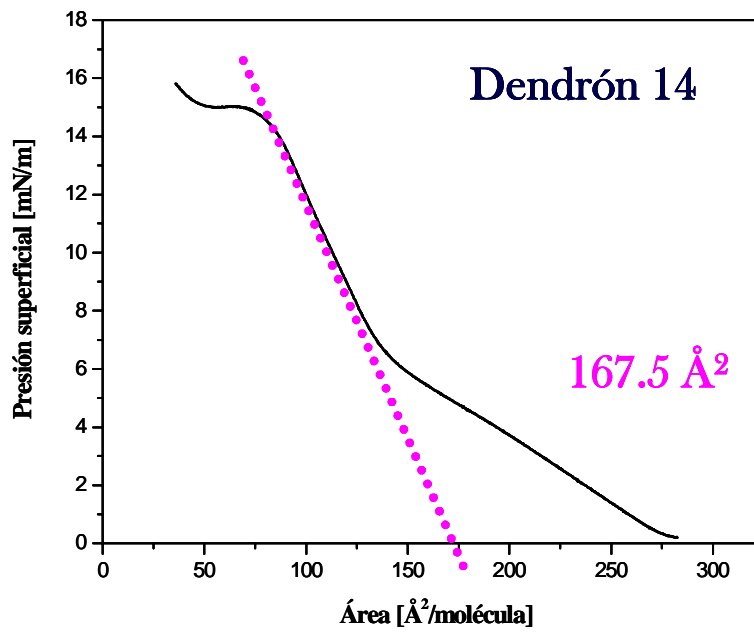


Figura 33. Gráfica de la isoterma II-A del dendrón 3,5-bis(4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)estiril)estiril)bencilalcohol.

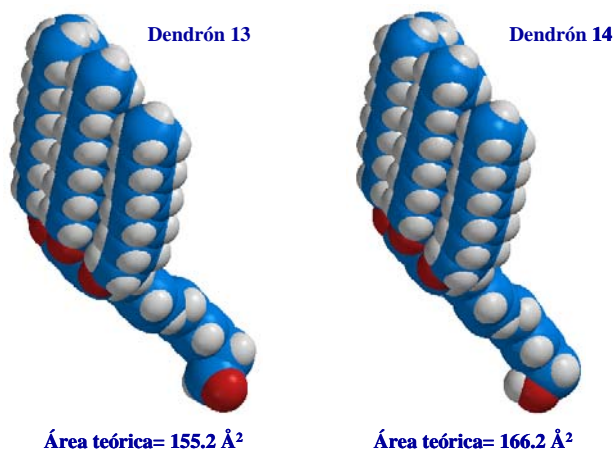


Figura 34. Geometrías optimizadas de los dendrones **13**, $C_{111}H_{174}O_7$ y **14**, $C_{111}H_{176}O_7$.

4.3.2 HISTÉRESIS

Otro estudio que se realizó, fueron las pruebas de histéresis, éstas se realizan sobre las monocapas de Langmuir para determinar la estabilidad de las mismas: este estudio se realiza comprimiendo las monocapas hasta una determinada presión y después relajando hasta el estado original. La histéresis de las monocapas estables es debida a la organización y desorganización de las moléculas dentro de los dominios formados. Para las monocapas poco estables, se observa un cambio continuo en las isothermas consecutivas hacia un área molecular baja; la poca estabilidad de las monocapas se asocia con la disolución lenta de los compuestos en la subfase, con la reorientación molecular y con la tendencia a formar multicapas.

En la **Figura 35** se muestran las isothermas obtenidas de cada uno de los compuestos.

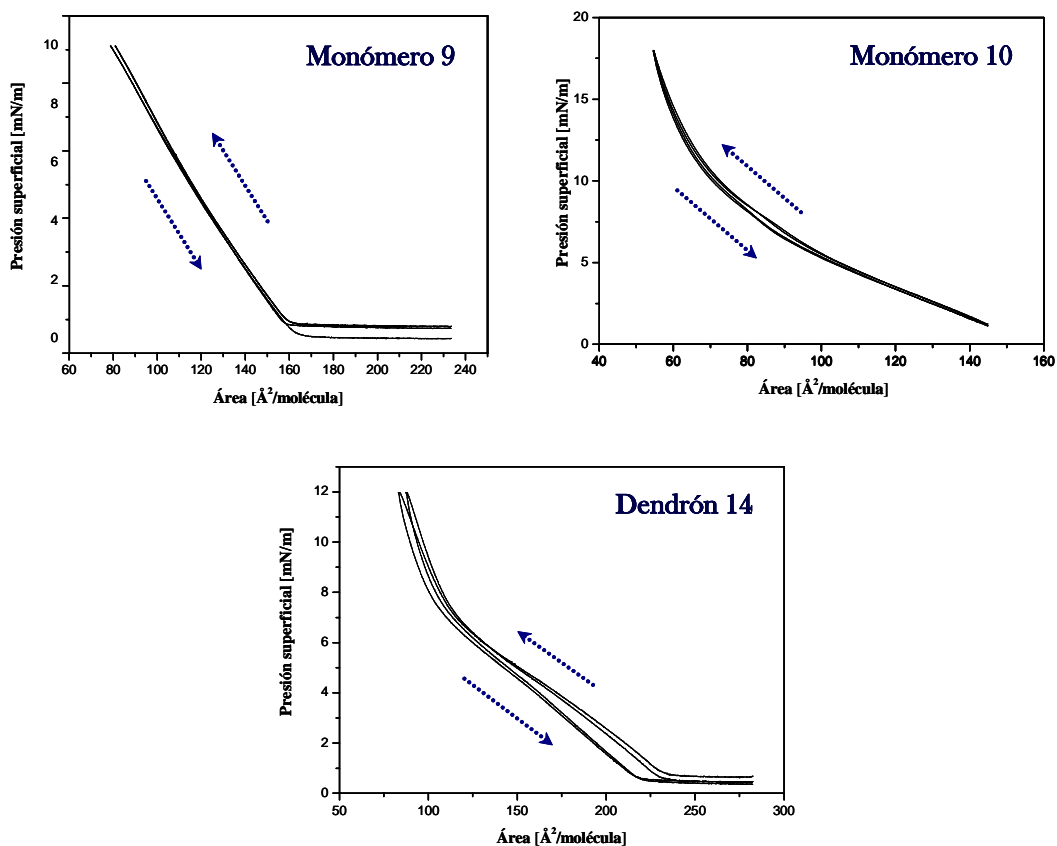


Figura 35. Curvas de histéresis de los monómeros **9**, $C_{51}H_{84}O_4$, y **10**, $C_{51}H_{86}O_4$, y del dendrón **14**, $C_{111}H_{176}O_7$.

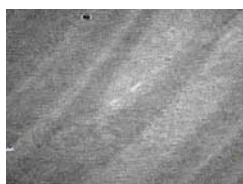
A partir de las gráficas de curvas de histéresis se observa que las monocapas son reversibles a los cambios de compresión pues estos son reproducibles, es decir, siempre recorren el mismo camino, con lo que se concluye que las películas son estables por largos períodos de tiempo, sin embargo, para el dendrón **13**, los estudios de histéresis no resultaron positivos debido a que este compuesto es muy inestable, ya que paulatinamente se disuelve en la subfase con mayor facilidad y en un menor lapso de tiempo a diferencia de los otros compuestos.

4.3.3 MICROSCOPIA DE ÁNGULO DE BREWSTER

La ventaja de realizar un estudio de Microscopia de Ángulo de Brewster (BAM) es que la película de Langmuir puede ser estudiada *in situ* sin ninguna perturbación química durante el depósito de la película al sustrato sólido. El principio de esta técnica es que un rayo de luz se refleja en una superficie plana de mediana transparencia dando un índice refractivo más alto que el aire. y hace cero la reflectancia de la interfase agua/aire de la luz vertical que es linealmente polarizada del ángulo incidente. Cuando una fase condensada de una película con diferente índice refractivo es extendida ó depositada en la interfase de interés ocurre un cambio en la refractividad, el cual puede ser medido, y la luz reflejada puede ser usada para formar una imagen de alto contraste de la morfología superficial de la película.

Para verificar la formación de la película de Langmuir al momento de determinar la isoterma, se obtienen las imágenes BAM, donde se observa paso a paso como se va formando la película. En la **Figura 36** se muestran los resultados obtenidos de BAM del monómero **9** a diferentes presiones.

BAM del Monómero 9



$\Pi = 0 \text{ mN/m}$
 $A = 150 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$

(a)



$\Pi = 10 \text{ mN/m}$
 $A = 112 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$

(b)



$\Pi = 17 \text{ mN/m}$
 $A = 98 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$

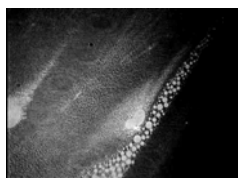
(c)

Figura 36. Fotografías de Microscopia de Ángulo de Brewster del monómero **9**, $C_{80}H_{84}O_4$.

En la **Figura (36 a)**, podemos observar la fase gaseosa del monómero **9** antes de iniciar la compresión, a medida que se empieza a formar la película de Langmuir podemos observar una película estable a una presión de 10 mN/m **Figura (36 b)**, sin embargo a presiones más altas, ésta empieza a fracturarse (manchas blancas), rompiéndose el orden

estructural de la monocapa formada, observándose el colapso a una presión de 17 mN/m (Figura 36 c).

BAM del Monómero 10



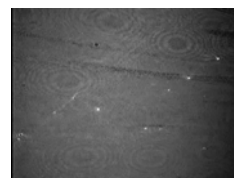
$\Pi = 4$ mN/m
 $A = 130$ Å²/molécula

(a)



$\Pi = 10$ mN/m
 $A = 90$ Å²/molécula

(b)



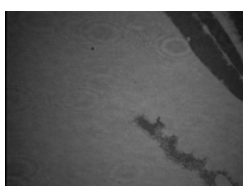
$\Pi = 20$ mN/m
 $A = 69$ Å²/molécula

(c)

Figura 37. Fotografías de Microscopia de Ángulo de Brewster del monómero 10, $C_{51}H_{86}O_4$.

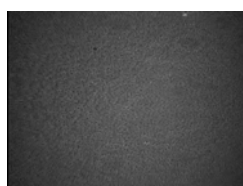
En la Figura 37, se aprecian las fases que sufre la monocapa del dendrón 10. Cuando la presión es de 4 mN/m (Figura 37 a), se observa que las moléculas se encuentran en la fase gaseosa dispersas por toda la interfase agua/aire, la fase brillante observada en la figura son las moléculas (Figura 37 b), mientras que la fase negra es el agua, a una presión de 20 mN/m se observa la formación homogénea de la película (Figura 37 c).

BAM del Dendrón 14



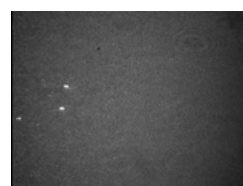
$\Pi = 0$ mN/m
 $A = 250$ Å²/molécula

(a)



$\Pi = 4$ mN/m
 $A = 220$ Å²/molécula

(b)



$\Pi = 10$ mN/m
 $A = 168$ Å²/molécula

(c)

Figura 38. Fotografías de Microscopia de Ángulo de Brewster del dendrón 14, $C_{111}H_{176}O_7$.

Para el dendrón **14** la microscopia de ángulo de Brewster muestra que a una presión de 0 mN/m, (**Figura 38 a**), las moléculas se depositan casi uniformemente, en comparación con su monómero (Figura 37 a) a la misma presión de 0 mN/m, donde las moléculas se encuentran aún en la fase gaseosa, al aumentar la presión (**Figura 38 b**), se mejora el empaquetamiento, para obtener a una presión de 10 mN/m una monocapa estable (**Figura 38 c**).

De los resultados obtenidos al formar las películas de Langmuir se determina si los anfífilos son adecuados para su transferencia y formación de películas de Langmuir-Blodgett, pues las isothermas dan la información suficiente para saber la presión a la cual se deben realizar los depósitos en los sustratos sólidos, mientras que las curvas de histéresis nos indican que las películas son estables por largos períodos de tiempo, por lo que los anfífilos utilizados son adecuados.

4.4 PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT

Para la formación de las películas de Langmuir-Blodgett se tomaron en cuenta las condiciones adecuadas obtenidas de las isothermas y se transfirieron a sustratos de vidrio en todos los casos se realizaron depósitos de tipo Z de 1, 5 10 y 20 capas.

En la **Tabla 2** se pueden ver las condiciones que se tomaron en cuenta para cada uno de los depósitos tanto de los monómeros como de los dendrones.

Anfífilo	Concentración (mg/mL)	Volumen de inyección (μL)	Presión de Depósito (mN/m)	Razón de transferencia
Monómero 9 $C_{51}H_{84}O_4$	1.05	100	15	0.75±0.1
Monómero 10 $C_{51}H_{86}O_4$	1.05	100	15	0.90±0.1
Dendrón 14 $C_{111}H_{176}O_7$	1.05	100	12	1.00 ±0.1

Tabla 2. Condiciones de depósito de las películas de Langmuir-Blodgett.

La razón de transferencia de las películas de Langmuir-Blodgett en todos los casos es cercana a uno, lo cual indica que durante la formación de capas todo el material es removido de la superficie de la subfase, adhiriendo de esta forma la parte hidrofílica de la molécula al sustrato.

4.4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS LB MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

Los espectros de UV de las películas de Langmuir-Blodgett se obtuvieron al medir directamente el depósito de 1, 5 y 10 monocapas sobre el sustrato de vidrio. Los espectros obtenidos se muestran a continuación.

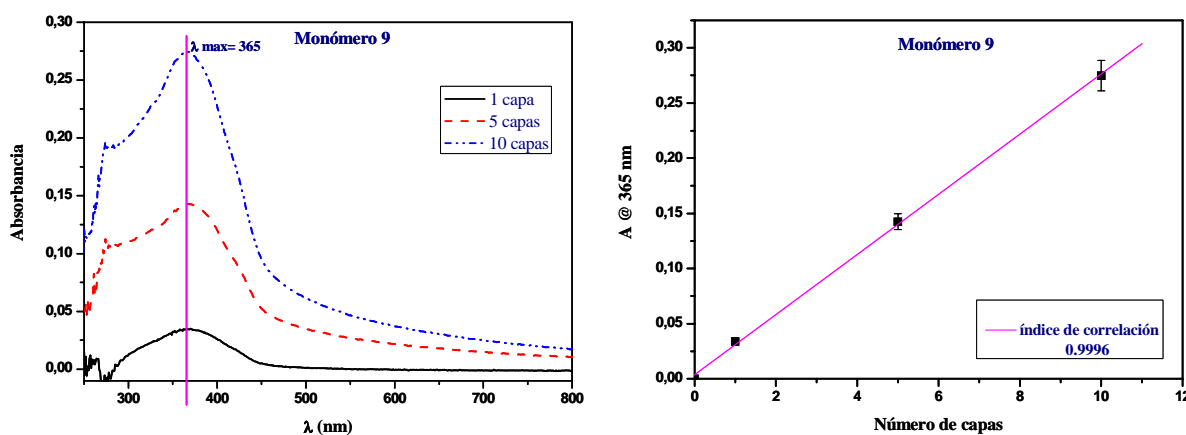


Figura 39. Espectro de absorción de la película de LB y gráfica del índice de correlación del monómero $C_{51}H_{84}O_4$ (9).

En la **Figura 39**, en donde observamos que a medida que aumenta el número de capas la absorción se comporta linealmente y esto lo comprobamos con la gráfica de número de capas en función de la absorbancia, el índice de correlación obtenido de esta gráfica es de 0.996 lo que indica que el depósito de las capas para el monómero **9** es homogéneo.

Los resultados obtenidos para el monómero **10** muestran que los depósitos de las diferentes capas 1, 5 y 10 fueron homogéneos, pues su índice de correlación es cercano a uno, la absorbancia obtenida de cada una de las capas se comporta linealmente. Este

incremento de la absorbancia al aumentar el número de capas se observa claramente en la **Figura 40**.

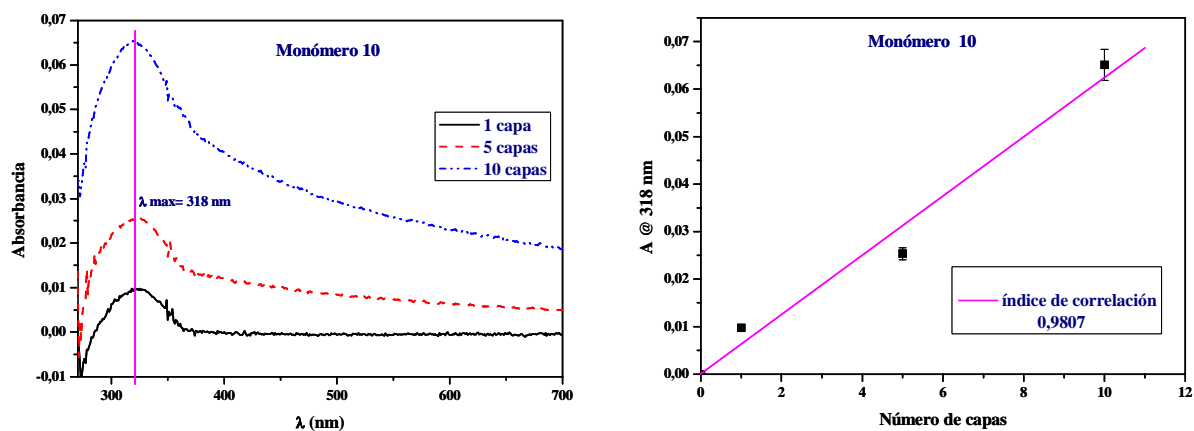


Figura 40. Espectro de absorción de la película de LB y gráfica del índice de correlación del monómero monómero $C_{51}H_{86}O_4$ (10).

En la **Figura 41** se muestra el espectro de absorción de las capas 5, 10 y 20 del dendrón 14, en donde se observa que la absorbancia se incrementa al aumentar el número de capas.

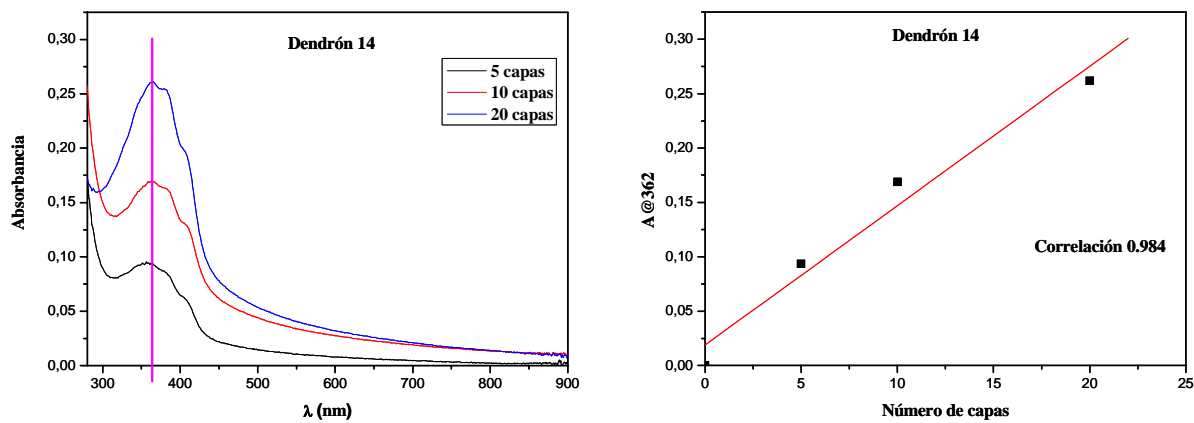


Figura 41. Espectro de absorción de la película de LB y gráfica del índice de correlación del dendrón monómero $C_{111}H_{176}O_7$ (14).

De los resultados obtenidos se observa que el índice de correlación de cada uno de los monómeros **9** y **10** así como del dendrón **14** es cercano a uno lo cual indica que la formación de las capas presenta un comportamiento lineal a medida que aumenta el número de capas, por lo que se puede decir nuevamente que el depósito de las monocapas es homogéneo, esto es muy útil pues con las películas formadas mediante esta técnica, se pueden fabricar diodos orgánicos electroluminiscentes.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES

Se sintetizaron dos series de dendrones de tipo oligofenilenvinileno (OPV) con cadenas alifáticas de longitud $C_{12}H_{25}$ y como punto focal un grupo aldehído y un grupo alcohol, la estructura de estos compuestos fue determinada por RMN de 1H y ^{13}C e IR.

El estudio de espectroscopia de absorción de UV-Vis, muestra que a medida que aumenta la generación de los dendrones la longitud de onda máxima, se ve desplazada hacia el rojo (longitudes de onda mayores) dando un desplazamiento batocrómico.

Las bandas de emisión se desplazan hacia longitudes de onda mayores, este efecto es producido al aumento del tamaño de la molécula así como al incremento en el número de enlaces π -conjugados.

La incorporación en películas de Langmuir de los dendrones, así como el estudio teórico mediante el programa Spartan tienen buena concordancia. Tanto las curvas de histéresis como la Microscopia de Angulo de Brewster muestran que las películas son estables por largos períodos de tiempo.

Las películas de Langmuir-Blodgett obtenidas tuvieron razones de transferencia cercanas a uno, lo cual indica que durante la formación de capas todo el material es removido de la superficie de la subfase, adhiriendo de esta forma la parte hidrofílica de la molécula al sustrato.

6.1 BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] H. Staudinger. *Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 1203.
- [2] S. I. Stupp, S. Son, H. C. Lin, S. L. Li. *Science* **1993**, *259*, 59.
- [3] a) Y. H. Kim, O. W. Webster. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4592. b) C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4583.
- [4] W. Gibson, H. Marand. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 11.
- [5] F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwierz, B. Windisch. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 987-1041.
- [6] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle. *Synthesis* **1978**, *155*, 158.
- [7] D. A. Tomalia, J. Dewald, M. Hall, S. Martín, P. Smith. *Polym. Sci. Jpn.* **1984**, *65*, 925.
- [8] G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003-2004.
- [9] a) C. Wörner, R. Mülhaupt. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1306-1308.; b) E. M. M. Brabander, E. Van den Berg, W. Meijer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1308-1310.
- [10] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martín, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith. *J. Polym.* **1985**, *17*, 117-132.
- [11] a) J. M. J. Fréchet; Y. Jiang, C. J. Hawker, IUPAC *Int. Symp. Macromol. (Seoul)*. **1989**, 19-20.; b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647.
- [12] U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, F. Mongenroth, G. Lieser, K. Müllen. *Macromolecules*. **2001**, *34*, 187-199.
- [13] S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819-3867.
- [14] a) M. Jarayaman, J. M. J. Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12996-12997.; b) S. Grayson, M. Jarayaman, J. M. J. Fréchet. *Chem. Commun.* **1999**, *180*, 1329-1330.
- [15] a) H. Meier, M. Lehmann. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 643-645; b) M. Lehmann, B. Schartel, M. Hennecke, H. Meier. *Tetrahedron*. **1999**, *55*, 13377-13394; c) H. Meier, M. Lehmann, U. Kolb. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2462-2469.; d) S. Son, H. C. Lin, S. L. Li. *Science* **1993**, *259*, 59.
- [16] a) J. N. G. Pillow, M. Halim, J. M. Lupton, P. L. Burn, I. D. W. Samuel. *Macromolecules*. **1999**, *32*, 5985-5993; b) J. N. G. Pillow, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, M. Halim. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1113-1114. c) S. I. Stupp, S. Son, H. C. Lin, S. L. Li. *Science* **1993**, *259*, 59.

-
- [17] a) M. Halim, J. N. G. Pillow, I.D. W. Samuel, P.L. Burn. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 922.
- [18] a) Jansen, J. F. G. A.; de Brabander van der Berg, E.; Meijer, E. W. *Science* **1994**, *266*, 1226.
- [19] a) Bossman, A. W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665.
- [20] a) Zeng, F.; Zimmerman, S. C. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681. b) Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 74.
- [21] a) Mammen, M.; Choi, S.-K.; Whitesides, G. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2754.
- [22] Appoh, F.E; Thomas, D. S.; Kraatz, H.-B. *Macromolecules.* **2005**, *38*, 7562.
- [23] a) Lee, Y. C.; Lee, R. T.; Rice, K.; Ichikawa, I.; Wong, T.-C. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 499.
- [24] Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vogtle, F. *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications*, 2nd ed., Wiley-VCH: New York, **2001**. b) Tomalia, D. A.; Naylor, A. M.; Goddard, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138.
- [25] Atas, E.; Zhonghua, P.; Kleiman, V. D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13553.
- [26] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda. *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **1974**, *12*, 11.
- [27] C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- [28] J. Roncalli. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173-205.
- [29] a) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, J. P. Gardini. *Chem. Commun.* **1979**, 635.; b) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini and J. F. Kwak., *Synth. Met.* **1**, 329 (1979); c) M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama. *Makromol. Chem.*, **188**, 1763 (1987); d) J. Rühle, T. A. Ezquerro and G. Wegner. *Synth. Met.*, **28**, C177 (1989); e) H. Masuda, S. Tanaka, and K. Kaeriyama. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 725 (1989); f) G. Zotti, G. Shiavon, A. Berlin, and G. Pagani. *Synth. Met.*, **28**, C183 (1989).
- [30] S W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, and E. W. Meijer., *Polym.*, **1996.**, *37*, 5017-5047.
- [31] P. Kovacic, and M. B. Jones., *New Chem. Rev.*, **1987**, *87*, 357.
- [32] a) E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, and C. Tsintavis., *Synth. Met.* **1990**, *36*, 139 b) A. F. Diaz and J. A. Logan. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111*, 111. c) B. Wang, J. Tang, y F. Wang. *Synth. Met.* **1986**, *13*, 329. d) J.-C. Chiang, and A. G. MacDiarmid. *Synth. Met.* **1986**, *13*, 193.
- [33] S a) E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, and C. Tsintavis., *Synth. Met.* **1990**, *36*, 139.

-
- [34] a) M. Zheng, F. Bai, and D. Zhu. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *10*, 476-478.
- [35] Z. Peng, A. R. Charavi, and L. Yu. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4622-4632.
- [36] Heck. *Palladium Reagents in Organic Syntheses*; Academic press: New York, **1985**, 179-321.
- [37] J. J. Bozell, and C. E. Vogt., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 2655-2657.
- [38] a) L. Rajaraman, M. Balasubramanian, M. J. Nanjan., *Curr. Sci.* **1980**, *49*, 101; b) W. J. Feast, L. S. Millichamp., *Polym. Commun.*, **1983**, *24*, 102 c) M. Rehahn, A. D. Schlütter., *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **1990**, *375*, 1163.
- [39] a) R. N. McDonald, T. W. Cambell., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 4669 b) W. S. Wadworth., *Org. React.* **1977**, *25*, 73 c) M. Verbruggen, Y. Zhou, A. T. H. Lenstra, H. J. Geise., *Act Crystallogr. C.*, **1988**, *44*, 2120 d) M. Hay, F. L. Klavetter., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *177*, 7112.
- [40] H. G. Gilch, W. L. Wheelwright., *J. Polym. Sci.*, **1996**, *1*, 1337.
- [41] G. Yu. *Synthetic Metal.*, **1996**, *80*, 143.
- [42] S J. H. Burroughes, D. D. C. Bradly, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes., *Nature*, **1990**, *347*, 539.
- [43] a) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz; A. J. Heeger; F. Wudl., *Science*, **1992**, *258*, 1474-1476; b) N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl., *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, *62*, 585-587. c) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, D. Braun, G. Srdanov, V. Srdanov, F. Wudl, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **1993**, *55-57*, 3125-3130. d) G. Yu, J. wang, J. MacElvain, A. J. Heeger. *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 1431-1434.
- [44] a) Meier, H. Lehmann, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 643-645; b) Lehmann, M. Schartel, B. Hennecke, M. Meier, H. *Tetrahedron.* **1999**, *55*, 13377-13394; c) Meier, H. Lehmann, M. Kolb, U. *Chem.- Eur. J.* **2000**, *6*, 2462-2469.
- [45] Wang, F. Rauh, R. D. Rose, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11106-11107.
- [46] Balzani, V., Ceroni, P., Gestermann, S., Kauffman, C., Gorka, M., Vogtle, F. *Chem. Commun.* **2000**, *122*, 10398
- [47] Sauer, G.; Kilo, M.; Hund, M.; et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* **1996**, *353*, 642-646.
- [48] K.B. Blodgett. *J. Amer. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 495.
- [49] A. Ulman. *An introduction to ultrathin organic films: From Langmuir-Blodgett to self-assembly.* Ed. *Academy Press, Boston.* **1991**
- [50] P. J. Kocienski. *Protecting Groups.* Thieme, Stuttgart-New York. **1994**.

[51] J. F. Nierengarten, J.F. Eckert, J.F. Nicoud, L. Ouani, V. Krasnikov, G. Hadziioannou. *Chem. Commun.* **1999**, 734, 617-618.

[52] F. H. Heck. *Palladium Reagents in Organic Synthesis*. Academic Press: London, **1985**.