

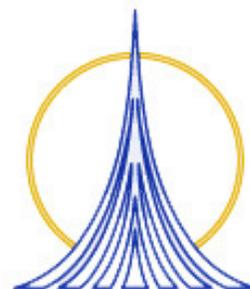


**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA**



**Síntesis de dendrones con una molécula  
del fulereno  $C_{60}$  en los brazos  
dendríticos**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**  
**QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**  
**P R E S E N T A:**  
**MARCOS CUATECO COLOTL**

Director: Dr. Marcos Martínez García  
Asesor: Dr. Adelfo N. Reyes Ramírez

MÉXICO, D.F.

JUNIO 2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**EL PESENTE TRABAJO SE DESARROLLO EN EL EDIFICIO C,  
LABORATORIO DEL INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA UNAM. BAJO LA  
DIRECCIÓN DEL DR. MARCOS MARTÍNEZ GARCÍA**

## **Dedicatorias**

A la persona más importante que comparte los buenos y malos momentos de mi vida, gracias su amor por estar siempre conmigo, por escucharme y soportar mis días de mal humor así como sus consejos, que me han sido necesarios para alcanzar las metas propuestas sin esperar nada a cambio mi esposa Marisol López Mejía.

A mis padres Mercedes Colotl Chilchoa y Esteban Guadalupe Cuateco Vicens por apoyarme incondicionalmente en toda mi vida les estaré siempre agradecido por darme la vida gracias por darme educación, vivienda, trabajo y sobre todo una carrera profesional creo que nunca tendré con que pagarles todo lo que me han brindado .

A mi familia, Cuateco Colotl que la integramos: Sandra, Laura, Ivón, Damián, Marcos, Jorge, Oscar, Miguel Ángel por apoyarme en todo momento de mi vida.

A mis sobrinos y sobrinas Tania, Ximena, Valeria, Diego, Rodrigo por darme momentos de felicidad en mi vida.

A mi tribu que la integran: Marisol López, Tania Ortiz, Loridan Ramírez, Roberto Flores, Enrique Cruz, Oscar Martínez, Javier Pérez, Miguel Ángel Cornejo, Ángel Lobato. Gracias por todas y cada una de las vivencias que compartimos, por los logros que juntos hemos obtenido ya que son parte de este sueño que hoy estoy realizando y muchas gracias por brindarme su valiosa amistad.

A mis amigos de la carrera de Q.F.B. Oscar Alfaro, Martín Naranjo, Sergio Cruz, Héctor Corona, Julián Martínez, Javier, Alejandro, David, Julio, Carlos, Daniel, por todo lo vivido con cada uno de ellos, gracias por todas las inolvidables experiencias compartidas pero sobre todo por su amistad

A mi amiga Areli Martínez por su amistad.

Gracias a los profesores y profesoras de la Facultada Estudios Superiores Zaragoza de la carrera de Q.F.B. que fueron la base para mi formación, puesto que me proporcionaron las bases necesarias del conocimiento para cumplir este sueño.

## AGRADECIMIENTOS

Al **Dr. Marcos Martínez García** por su confianza otorgada, el apoyo y la asesoría brindada para la realización de este trabajo.

A la DGAPA de proyecto IN211408-2.

Al honorable jurado por sus aportaciones para enriquecer este trabajo:

Q.F.B. Evangelina Mercado Marín

Dr. Marcos Martínez Gracia

Dr. Adelfo Reyes Ramírez

M. en. C. A. Lourdes Castillo Granada

Dr. Benito Reyes Trejo

Al Instituto de Química y a la planta de técnicos, por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

Maria de las Nieves Zavala

Maria del Rocio Patiño

Maria del Carmen Márquez

Elizabeth Huerta

Eréndida García

Héctor Ríos García

Simón Hernández

A mis compañeros del laboratorio 6 del Instituto de Química: Irina Victorovna, Karla Sánchez, Jorge Domínguez, Eric Morales, Enrique Cruz, por su apoyo y amistad.

---

---

## CONTENIDO

ABREVIATURAS	4
INTRODUCCIÓN	6
1. ANTECEDENTES	7
1.1. Dendrímeros	7
1.2. Definición	8
1.2.1. Métodos de síntesis	9
1.2.2. Método divergente	10
1.2.3. Método convergente	11
1.2.4. Diferencia entre el método divergente y convergente	12
1.3. Síntesis de dendrímeros	12
1.3.1. Aplicaciones de los dendrímeros	16
1.4. Fullerenos	20
1.4.1. Propiedades físicas	22
1.4.2. Propiedades químicas	22
1.5. Síntesis de derivados de fullerenos	22
1.5.1. Fulleren-dendrímeros	26
1.5.2. Aplicaciones de los fullerenos	28
2. PLANTAMIENTO DEL PROBLEMA	32
3. OBJETIVO	32
4. HIPÓTESIS	32
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
5.1. Equipos e instrumentos	33
5.2. Reactivos y disolventes	34
5.3. Diagrama de flujo	35
5.4. Síntesis de dendrones de primera generación	36
5.4.1. Síntesis del (3,5-bis(octiloxi)fenil) metanol	36
5.4.2. Síntesis del ácido 3-(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico	37
5.4.3. Síntesis del 1-(bromometil)-3,5-bis(octiloxi) benceno	38
5.5. Síntesis de dendrones de segunda generación	39
5.5.1. Síntesis del (3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)fenil) metanol	39

5.5.2. Síntesis del ácido 3-(3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico	40
5.5.3. Síntesis del 5-(tosiloxi)isofталato de dimetilo	41
5.5.4. Síntesis del 4-metilfenilsulfunato de 3,5-bis(hidroximetil) fenilo	42
5.6. Síntesis de bismalonatos de primera y segunda generación	43
5.6.1. Síntesis del 3,5-bis(octiloxi)fenil-metilo (5-(tosiloxi)-1,3-fenil)bis(metileno) dimalonato	43
5.6.2. Síntesis del 3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)beziloxi)benzil-5(-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato	44
5.7. Síntesis del dendrones de primera y segunda generación	46
5.7.1. Síntesis del dendrón de primera generación	46
5.7.2. Síntesis del dendrón de segunda generación	48
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	50
6.1. Síntesis de dendrones de primera generación	50
6.1.1. Síntesis del (3,5-bis(octiloxi)fenil) metanol	50
6.1.2. Mecanismo de la reacción de Williamson	52
6.1.3. Síntesis del ácido 3-(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico	52
6.1.4. Mecanismo de la reacción de esterificación con ácido de Meldrum	54
6.1.5. Síntesis del 1-(bromometil)-3,5-bis(octiloxi) benceno	55
6.1.6. Mecanismo de la reacción de bromación con trifenilfosfina y CBr <sub>4</sub>	56
6.2. Síntesis de dendrones de segunda generación	58
6.2.1. Síntesis del (3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)fenil) metanol	58
6.2.2. Síntesis del ácido 3-(3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico	59
6.2.3. Síntesis del 5-(tosiloxi)isofталato de dimetilo	61
6.2.4. Síntesis de 4 metilfenilsulfunato de 3,5-bis(hidroximetil) fenilo	63
6.3. Síntesis de bismalonatos de primera y segunda generación	64
6.3.1. Síntesis del 3,5-bis(octiloxi)fenilo-metilo (5-(tosiloxi)-1,3-fenil)bis(metileno) dimalonato	64
6.3.2. Síntesis del 3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)beziloxi)-5(-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato	66
6.4. Síntesis de los dendrones de primera y segunda generación	68

---

6.4.1. Síntesis del dendrón de primera generación	68
6.4.2. Mecanismo de la reacción de Bingel	70
6.4.3. Síntesis del dendrón de segunda generación	71
7. CONCLUSIONES	75
8. BIBLIOGRAFÍA	76
9. ANEXO	79

---

---

## ABREVIATURAS

°C	Grados centígrados
h	Hora
g	Gramo
mg	Miligramo
mmol	Milimol
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano
MeOH	Metanol
THF	Tetrahidrofurano
Ar	Aromático
EM	Espectrometría de masas
UV-vis	Ultravioleta-visible
FTIR	Infrarrojo en transformada de Fourier
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN <sup>13</sup> C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13
ppm	Partes por millón
δ	Desplazamiento químico en ppm
s	Señal simple
d	Señal doble
t	Señal triple
an	Señal ancha
m	Señal múltiple
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
MHz	Mega Hertz
Hz	Hertz
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de potasio
CBr <sub>4</sub>	Tetrabromuro de carbono
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfina
DMAP	4-Dimetilaminopiridina
DCC	1,3-Diciclohexilcarboiimida
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]- undec-7-ene
C <sub>60</sub>	Fulereo

---

TMS	Tetrametil silano
9-BBN	9-borabicyclo[3.3.1] nonanone
18C6	Éter 18 corona 6

---

---

## INTRODUCCION

El desarrollo de la nanotecnología ha sido impresionante en los últimos años, esta nueva área de la ciencia es multidisciplinaria ya que involucra diferentes disciplinas científicas como la física, química, biología, etc. El estudio de los fenómenos a escala nanométrica también ha significado una herramienta muy útil para entendimiento y control de los fundamentos en la medicina. Los avances en esta área solo han sido posibles gracias a las técnicas que se emplean en la actualidad para la caracterización de estos nuevos materiales. Los cuales están generalmente formados por macromoléculas orgánicas e inorgánicas, estas macromoléculas son muy grandes y presentan gran volumen. En la última década, se han sintetizado un gran número de macromoléculas con diversas estructuras, como polímeros bidimensionales e hiperramificados, polirrotaxanos y en 1990 se descubrió un nuevo tipo de macromoléculas denominadas dendrímeros<sup>6</sup>, los cuales presentan una estructura globular altamente ramificada, poseen elevado peso molecular. Por otra parte una de las moléculas que despertó el interés de la comunidad científica desde su descubrimiento fue el fullereno C<sub>60</sub>. Debido a que posee propiedades químicas, físicas, y biológicas muy interesantes para poder ser aplicadas en las diferentes áreas de la ciencia.

En la presente tesis se reporta la síntesis de dendrones con derivados de polibenciléter por el método convergente propuesto por Hawker y Fréchet<sup>15</sup> de primera y segunda generación. La síntesis de los ácidos oxopropanoico de primera y segunda generación, posteriormente fueron acoplados a un diol para obtener los bismalonatos de primera y segunda generación con cadenas alifáticas de tipos octiloxi. Y finalmente se realizó el acoplamiento del fullereno C<sub>60</sub> para obtener los dendrones de primera y segunda generación: compuestos **16**, **17**. Las estructuras de los compuestos sintetizados en el presente trabajo fueron confirmadas por técnicas espectroscópicas. La tesis contempla una sección de antecedentes, en la cual se exponen de manera general los aspectos más importantes de los dendrímeros y los fullerenos. Esto da lugar al planteamiento de los objetivos que le dieron sentido al trabajo de investigación.

En la sección experimental se especifican los equipos y materiales utilizados a lo largo del desarrollo experimental, en donde se hace una descripción de los reactivos y de las rutas sintéticas que se emplearon para el cumplimiento de los objetivos propuestos.

Posteriormente, se presenta la sección de discusión de resultados en donde se analizan los aspectos de las síntesis, mecanismos de reacción así como los espectros de los compuestos obtenidos durante el desarrollo experimental.

---

---

## ANTECEDENTES

### 1.1. Dendrímeros

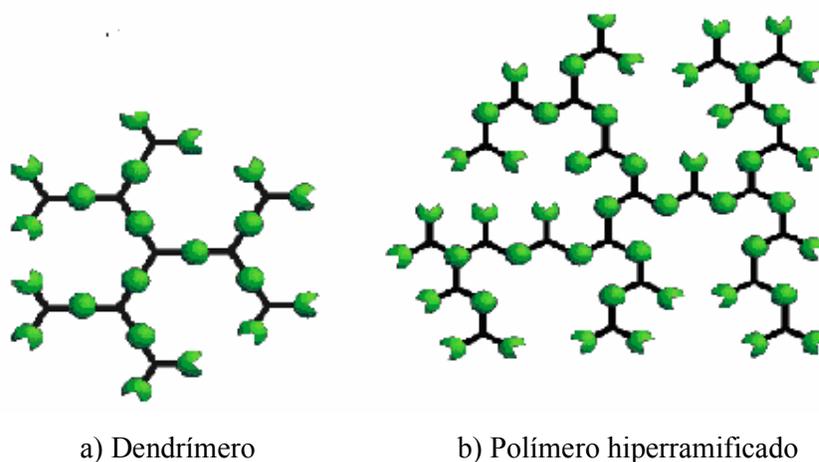
El desarrollo de la nanotecnología ha sido impresionante durante la última década.<sup>1</sup> Esta área involucra nuevos avances para la miniaturización de computadoras,<sup>1, 2</sup> manipulación de señales eléctricas y magnéticas,<sup>1</sup> ópticas,<sup>2</sup> sensores para información,<sup>3</sup> además, por el lado biológico, la nanotecnología también ha significado una herramienta muy útil para entendimiento y control de los fundamentos de los complejos bioquímicos que ocurren en el transporte de fármacos.<sup>4</sup>

En 1924, Staudinger introdujo el término macromolécula<sup>5</sup> para referirse a moléculas muy grandes que ocupan gran volumen en el espacio, presentando una enorme variedad de formas y tamaños manométricos. Los polímeros son macromoléculas formadas por unidades que se repiten (monómeros), unidas entre si por enlaces covalentes. Aunque al principio los polímeros fueron considerados dentro de la química con base en estudios empíricos, la demanda de materiales en los años 60s, permitió el desarrollo de nuevos materiales artificiales y un rápido crecimiento acerca del conocimiento de los mismos. Hasta la fecha, se han sintetizado un gran número de macromoléculas con diversas estructuras, como polímeros bidimensionales e hiperramificados, polirrotaxanos<sup>2</sup> y en los últimos años fueron descubiertos un nuevo tipo de macromoléculas denominadas dendrímeros,<sup>6</sup> moléculas altamente ramificadas, con una estructura globular y a diferencia de los polímeros, las estructuras dendríticas poseen un alto peso molecular el cual esta perfectamente bien definido, debido a estas propiedades es que los dendrímeros representan un nuevo campo de estudio de la química supramolecular.<sup>7</sup>

La síntesis de nuevos dendrímeros de alto peso molecular y perfectamente bien definidos pueden ser empleados en nanotecnología. La cual es una área de la ciencia con una alta interdisciplinaridad en donde se procura comprender y tener el control del fenómeno desde la escala atómica hasta la macromolecular (1-100 nm), como consecuencia, la síntesis de nanoestructuras o el ensamble de ellas ha permitido obtener materiales, dispositivos con nuevas propiedades, gracias a su tamaño a nanoescala y/o su organización. Dentro de estos nuevos nanomateriales se encuentran los dendrímeros.<sup>6</sup>

---

Los dendrímeros han significado en gran parte, la solución a las limitaciones de los polímeros, ya que puede ejercer un alto control durante su síntesis, por lo que han llegado a ser las primeras macromoléculas sintéticas precisas con una polidispersidad y altos pesos moleculares.<sup>8</sup> Desde su descubrimiento los dendrímeros han tenido gran impacto en la comunidad científica. La innovación en las rutas de síntesis, el estudio de sus propiedades, así como el descubrimiento de nuevas aplicaciones en diferentes campos de la ciencia. Existen dos tipos de compuestos que presentan unidades de ramificación que se repiten como se observa en la (Figura 1).



**Figura 1.** Diferencias estructurales entre los dendrímero y polímero hiperramificado

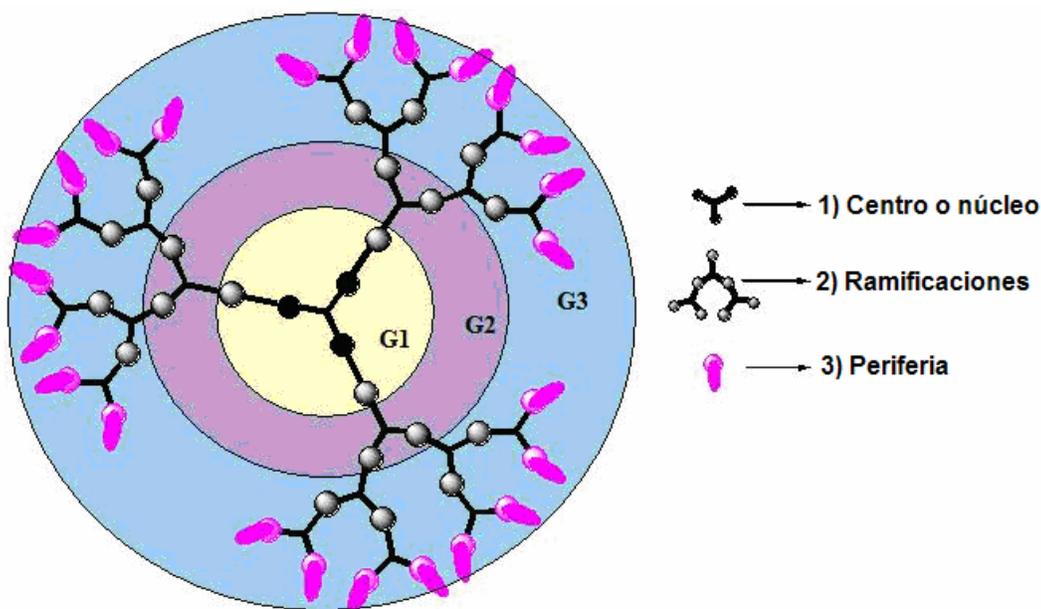
Los polímeros hiperramificados son generalmente el producto de un crecimiento de polimerización no interactiva<sup>3</sup> y, por lo tanto, exhiben una arquitectura irregular con terminales sin reaccionar, las cuales se pueden presentar a través de toda la estructura. Estas estructuras no son monodispersas debido a que incluyen compuestos de diferentes pesos moleculares.<sup>4</sup>

## 1.2. Definición

Los dendrímeros son macromoléculas mono dispersas perfectas, con una arquitectura en tres dimensiones regular y altamente ramificada. Los dendrímeros se diferencian de los polímeros hiperramificados por su perfección estructural, por lo que presentan un número exacto de capas concéntricas de puntos ramificados o generaciones. El término dendrímero proviene de dos vocablos griegos; dendrón-árbol y meros-partes).<sup>9</sup>

---

Los dendrímeros constan de una estructura núcleo-capa, la cual se compone de tres principales: 1) un núcleo o punto focal, 2) capas de unidades ramificadas que se repiten y que provienen del núcleo las cuales se les llama ramificaciones, y 3) una capa externa de la unidad repetitiva forma los grupos terminales o periferia. Cada par de unidades monoméricas forman lo que se conoce como generación, como se muestra en la (Figura 2).



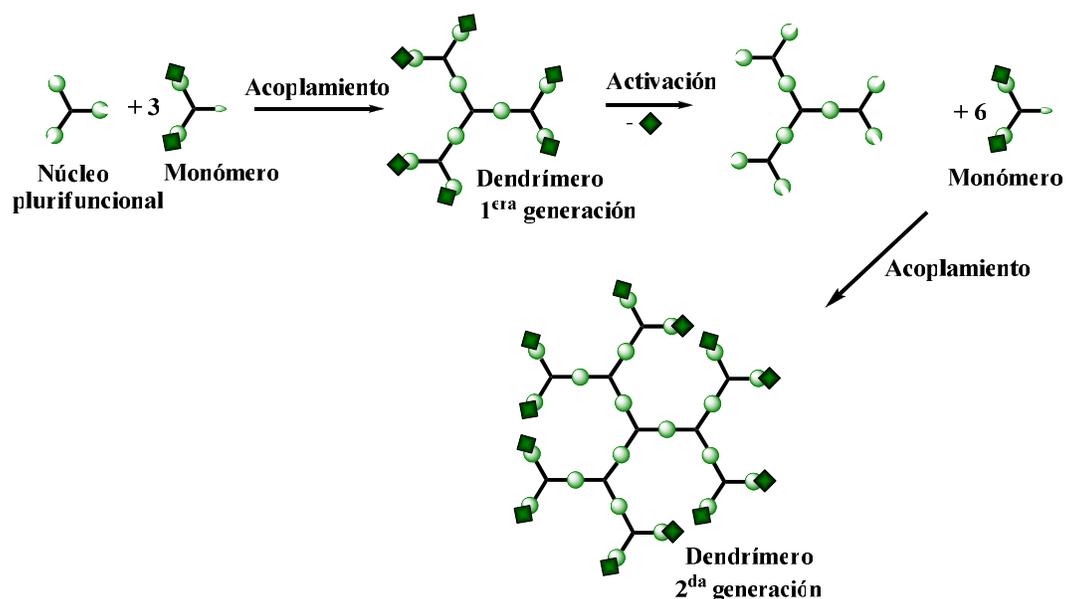
**Figura 2.** Proyección tridimensional de una estructura dendrímica mostrando las partes que lo integran.

### 1.2.1. Métodos de Síntesis.

Se han descrito dos métodos para la síntesis de dendrímeros, el denominado método divergente y el método convergente.<sup>11</sup> Ambos son empleados y estudiados intensamente, sus características principales se mencionan a continuación.

### 1.2.2. Método divergente

Este método lo desarrollaron Tomalia<sup>12</sup> y Newkome<sup>13</sup> así como el trabajo del modelo ramificado de Vögtle.<sup>14</sup> De manera general, la síntesis se inicia con el crecimiento a partir de una molécula que se convertirá en el centro del dendrímtero, se continúa el crecimiento hacia el exterior mediante una secuencia repetitiva de reacciones de activación y acoplamiento (Figura 3).



**Figura 3.** Síntesis de dendrimeros por el método divergente

La construcción del dendrímtero se inicia mediante una reacción de acoplamiento entre un monómero de base y un núcleo plurifuncional, lo que permite obtener un dendrímtero 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 dendrímtero es necesario activar todos y cada uno de estos grupos mediante una reacción de activación, obteniéndose así un dendrímtero de primera generación activado. En una etapa posterior, este dendrímtero activado puede reaccionar con más moléculas del monómero de base obteniéndose un dendrímtero de segunda generación no activado. Si esta secuencia iterativa de reacciones de activación y acoplamiento, es repetida sucesivamente, puede llegar a sintetizarse dendrimeros de generaciones más grandes.

### 1.2.3. Método convergente

Este otro método fue desarrollado en 1990 por Hawker y Fréchet para la síntesis de dendrímeros.<sup>15</sup> Por este método la construcción del dendrímero es iniciada a partir de las ramificaciones, las cuales son posteriormente acopladas a un núcleo o unidad central, dando así forma a la estructura dendrítica (Figura 4).

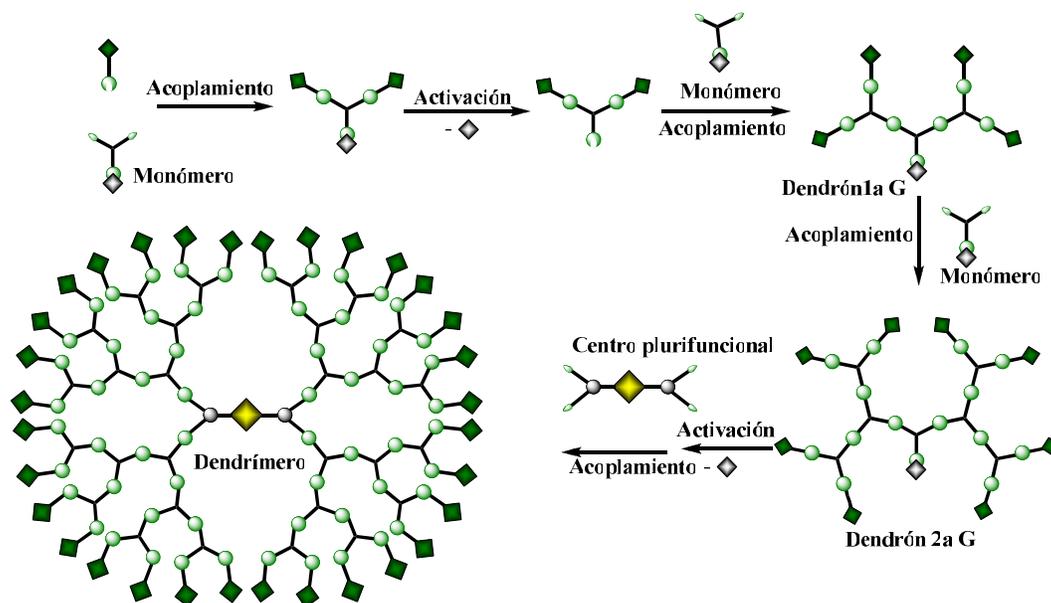


Figura 4. Síntesis de dendrímeros por el método convergente

La síntesis del dendrímero se inicia a partir de la unión de los que serán las ramificaciones a un monómero, obteniéndose el dendrón de primera generación, si este dendrón es activado y acoplado al monómero se obtiene el dendrón de segunda generación, y de esta manera con reacciones sucesivas de activación y acoplamiento se pueden obtener dendrones de generaciones superiores, finalmente los dendrones de primera, segunda o generaciones superiores que son activados pueden ser acoplados a un centro plurifuncional, obteniéndose de esta manera los dendrímeros de primera, segunda y de generaciones superiores

---

---

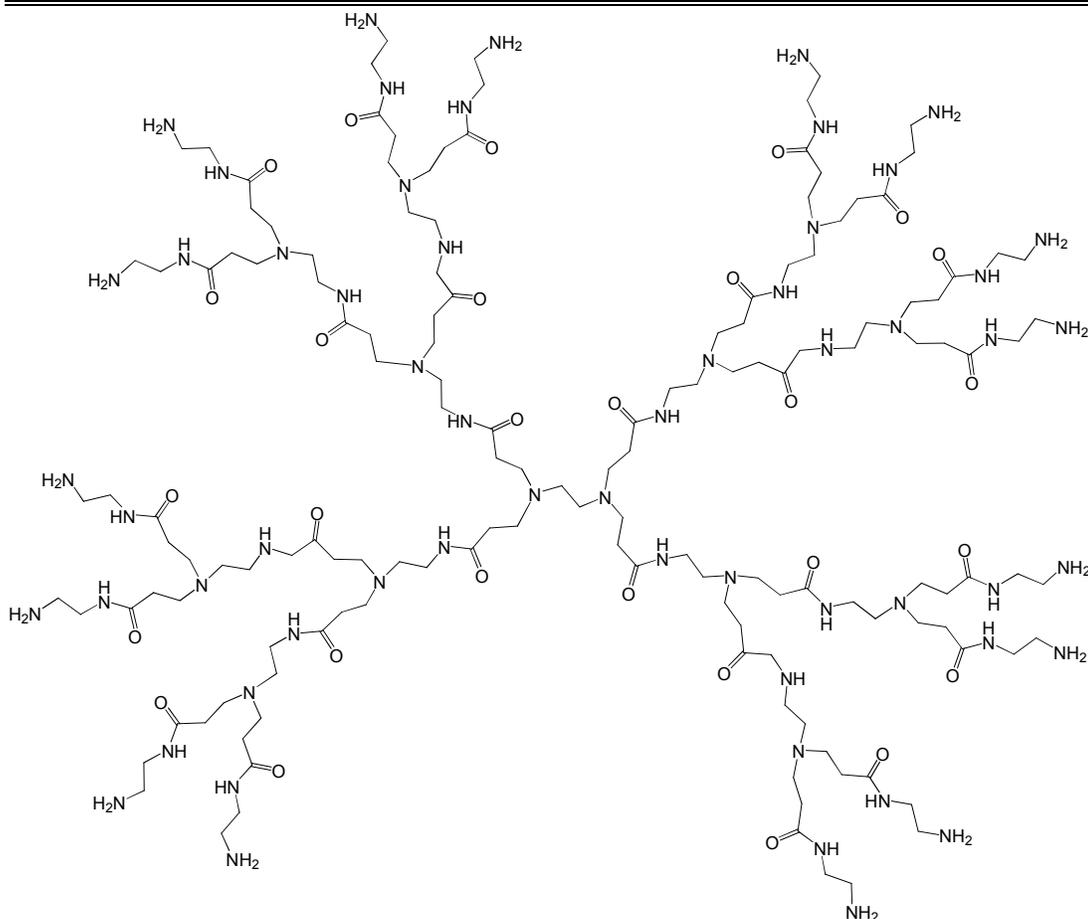
#### **1.2.4. Diferencias del método divergente y método convergente**

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 aumenta exponencialmente al pasar de una generación a otra, de igual manera se observa un incremento en el número de defectos estructurales sobre el dendrímero, por lo que se requiere un gran exceso de reactivos tanto para los acoplamientos como para las activaciones.

El método convergente, posee más virtudes que defectos, ya que se tiene un mayor control estructural debido al pequeño número de reacciones de acoplamiento al crecer la molécula, el número de reacciones de activación se reduce a remover un solo centro, independiente de la generación del dendrímero, lo que favorece los rendimientos de activación y conduce a una disminución de los defectos estructurales. Es por esta razón que en el presente trabajo de investigación nosotros emplearemos el método convergente para la síntesis de dendrones.

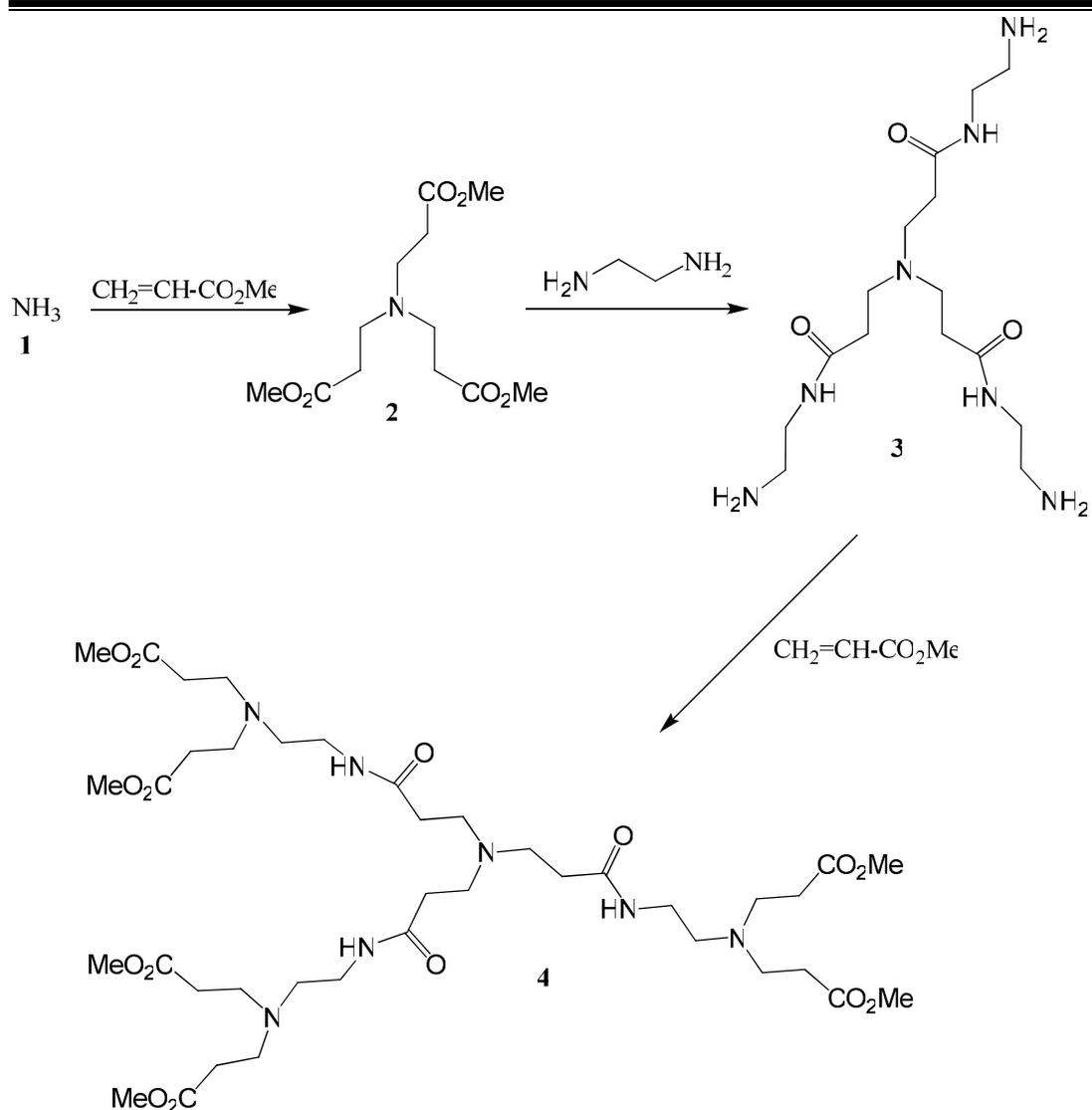
#### **1.3. Síntesis de dendrímeros**

El precursor de la síntesis de este tipo de moléculas fue el grupo de trabajo encabezado por Tomalia en los años 1984 y 1985. Ellos sintetizaron y caracterizaron la primera familia de dendrímeros,<sup>16,19</sup> llamados PAMAM (dendrímeros de poli(amidoamina)) (Figura 5).



**Figura 5.** Dendrímtero PAMAM

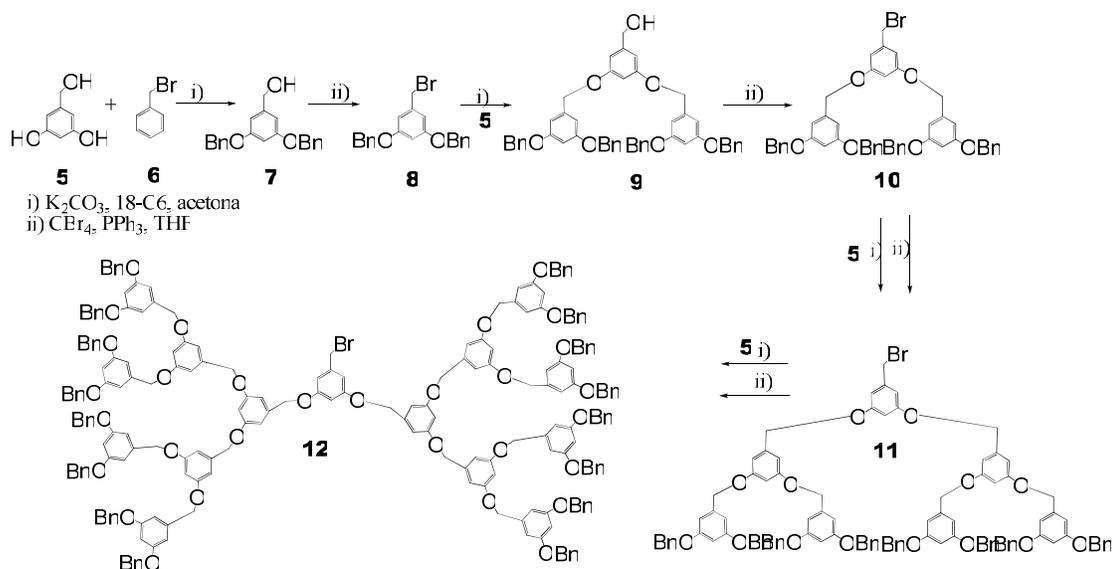
La síntesis de la familia de dendrímeros tipo PAMAM se realizó empleando el método divergente es decir a partir del centro del dendrímtero hacia la periferia, mediante una secuencia de etapas, empleando alternadamente la reacción de adición de Michael y una reacción de amidación. Donde el amoniaco **1** es el centro, posteriormente la hicieron reaccionar, con tres moléculas de acrilato de metilo empleando como disolvente metanol. Lo que les permitió obtener el dendrímtero de 1ª generación **2**, este dendrímtero de 1ª generación se le realizó una reacción de aminación exhaustiva utilizando un exceso de etilendiamina. Este dendrímtero se hizo reaccionar nuevamente con 6 moléculas de acrilato de metilo obteniéndose de esta manera el dendrímtero de segunda generación **4** (Esquema 1).



**Esquema 1.** Síntesis del dendrímeros con un átomo de nitrógeno como unidad central

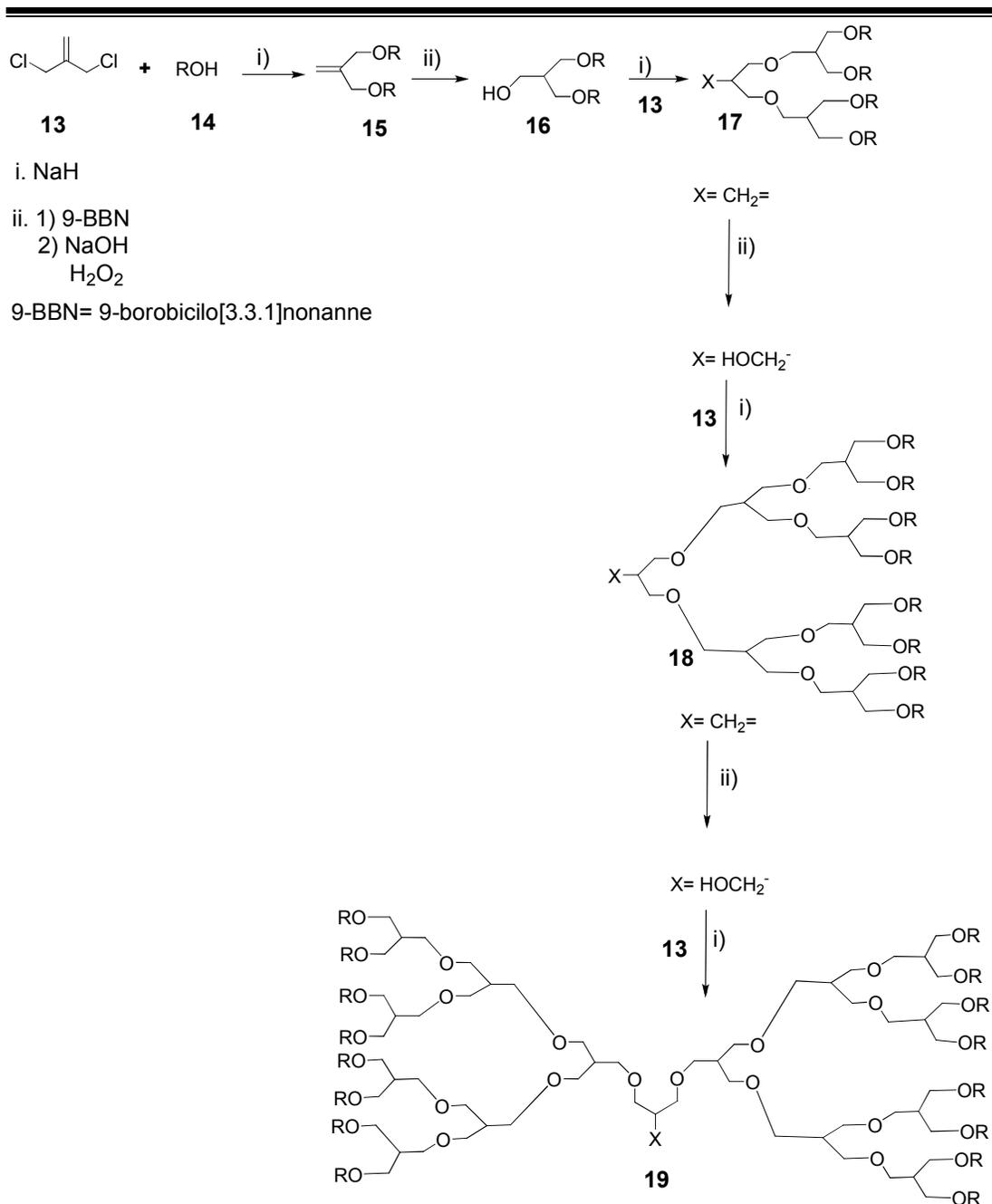
Casi al mismo tiempo Fréchet sintetizó dendrones de polibenciléter (Esquema 2).<sup>15</sup> Los dendrones fueron preparados utilizando como monómero de base el alcohol 3,5-dihidroxibencílico **5** el cual se hizo reaccionar con el bromuro de bencilo **6** mediante una reacción de Williamson.<sup>20</sup> Obteniéndose el alcohol bencílico de primera generación **7**, este alcohol fue posteriormente bromado obteniéndose así el dendrón activado **8**, este dendrón se hizo reaccionar nuevamente con el alcohol 3,5 bencílico obteniéndose así el alcohol de segunda generación **9**, este dendrón fue hecho nuevamente reaccionar con tetrabromuro de carbono para obtener el dendrón activado de segunda generación bromado **10**. Este dendrón activado **10** se hizo reaccionar con el alcohol 3,5-dihidroxibencílico **5** obteniéndose así el dendrón de tercera generación **11**, este dendrón fue posteriormente

bromado y acoplado nuevamente con el alcohol 3,5-dihidroxibencílico **5** obteniéndose así el alcohol de cuarta generación **12**.



**Esquema 2.** Dendrímtero de tipo poli(benciléter)

Dendrímteros con grupos terminales de poli(bencil-éter) utilizando el método convergente fueron preparados por Fréchet a partir del 3-cloro-2-clorometil-propeno **13**, como un monómero de base (Esquema 3). Esta síntesis se inició por un acoplamiento tipo Williamson del monómero sobre un alcohol alifático **14**, obteniéndose el dendrón de 1ª generación, conteniendo una doble ligadura en el punto focal **15**. En una etapa posterior, esta doble ligadura fue activada mediante su conversión al alcohol alifático correspondiente **16**. Este último fue nuevamente hecho reaccionar con otra molécula del monómero obteniéndose así un dendrón de 2ª generación **17**. La repetición de las etapas de acoplamiento y activación permitió a Fréchet y colaboradores obtener dendrímteros de 3ª **18** y de 4ª generación **19** con rendimientos mayores del 70%.

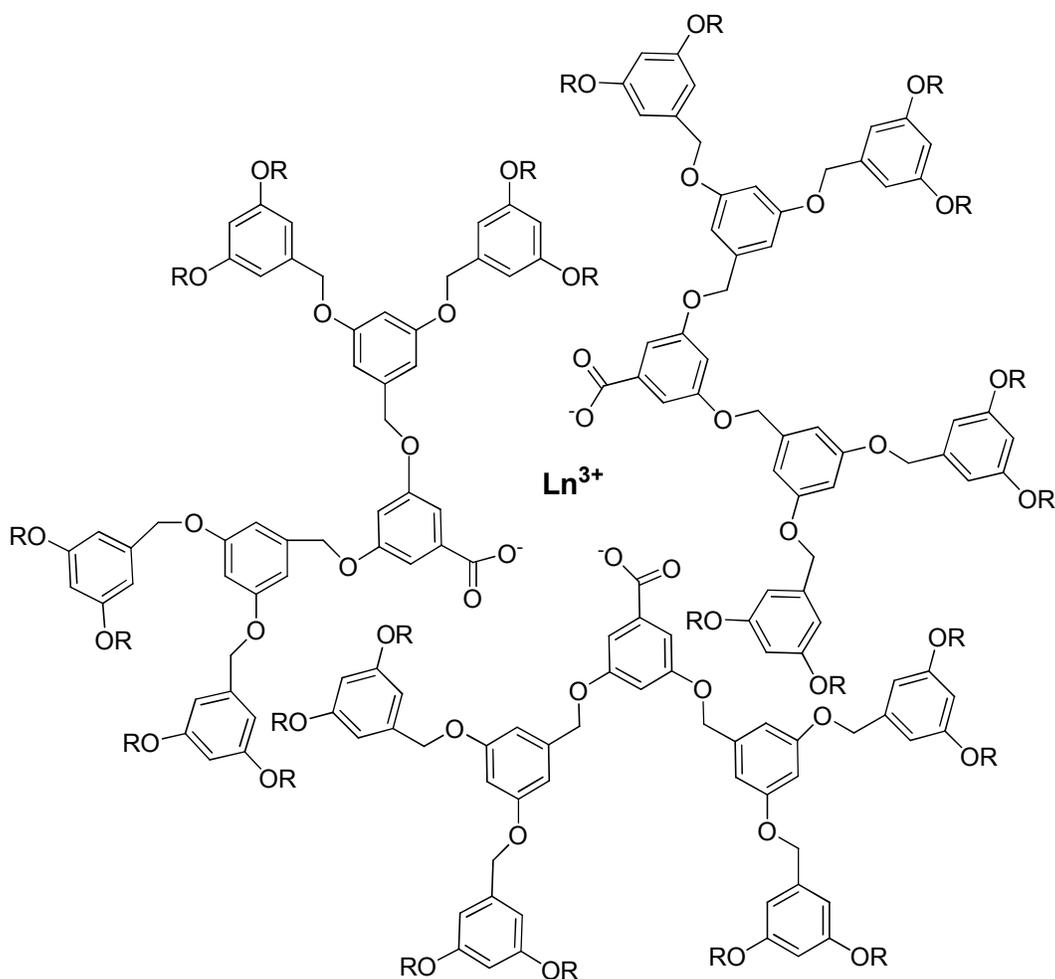


**Esquema 3.** Dendrímero de tipo poli (alquil-éter)

### 1.3.1. Aplicaciones de los dendrímeros

Debido a sus propiedades físico-químicas y hasta la fecha, los dendrímeros se han aplicado para modificar las propiedades redox de ciertas moléculas, en química médica (sistema de liberación de fármacos), sistema de almacenamiento de luz, química supramolecular y en catálisis<sup>21</sup> por mencionar algunas.

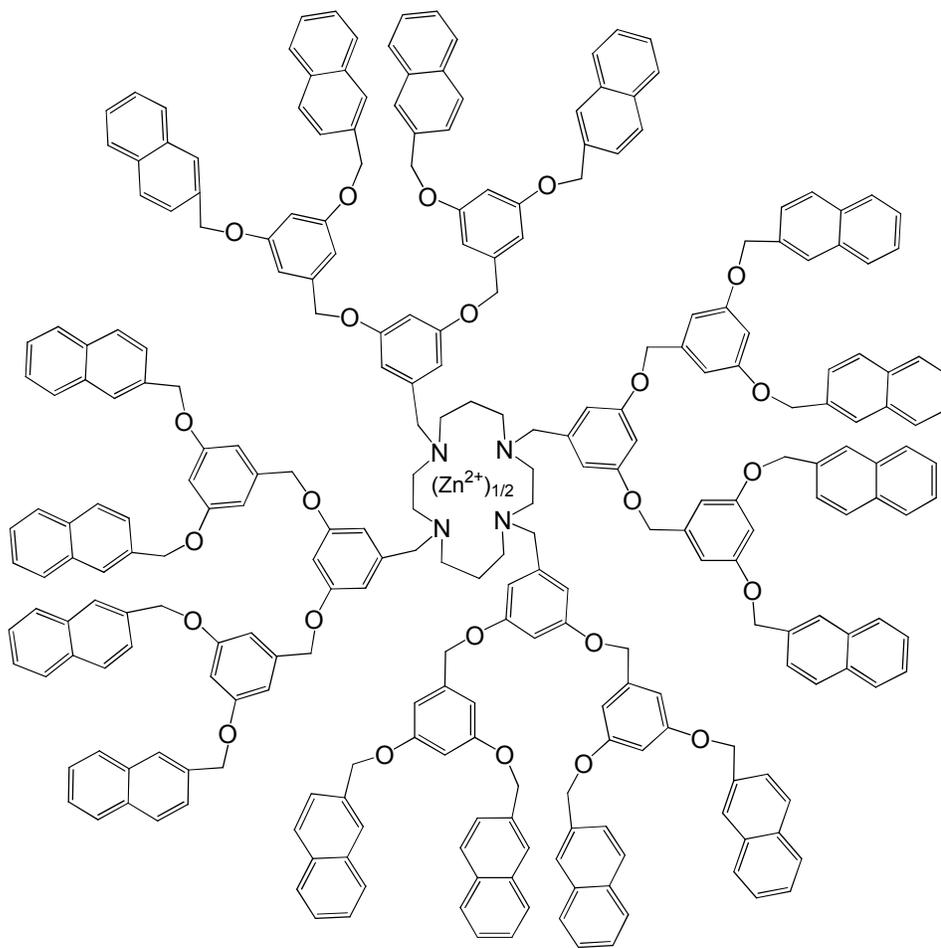
Todas estas posibilidades hacen que los dendrímeros tengan propiedades muy atractivas con posibles aplicaciones dentro de las diferentes áreas de la ciencia. Los dendrímeros luminiscentes tienen gran potencial para ser empleados en fibras ópticas y en otros dispositivos de amplificación de señales.<sup>16,17</sup> Los dendrímeros formados por dendrones tipo Fréchet (cadenas de polibenciléter) con grupo focal de carboxilato y un centro de  $\text{Ln}^{3+}$  (Figura 6) presenta un efecto luminiscente muy interesante,<sup>22</sup> por un lado, los dendrones pueden transmitir energía luminosa almacenada al centro catiónico, sin embargo este dendrímero presenta un autoapagamiento debido a la obstrucción de los dendrones al centro de  $\text{Ln}^{3+}$ .



**Figura 6.** Complejo supramolecular de un dendrímero de polibencil éter con  $\text{Ln}^{3+}$

---

Recientemente, Saudan y colaboradores.<sup>23</sup> Sintetizaron un dendrímoro capaz de formar un complejo luminiscente con  $Zn^{2+}$ . Empleando el 1,4,8,11-tetraaza ciclotradecano (Cyclam) como centro del dendrímoro y dendrones tipo Fréchet con cadenas de éter polibencílico con metilnaftaleno como grupo terminal (Figura 7).

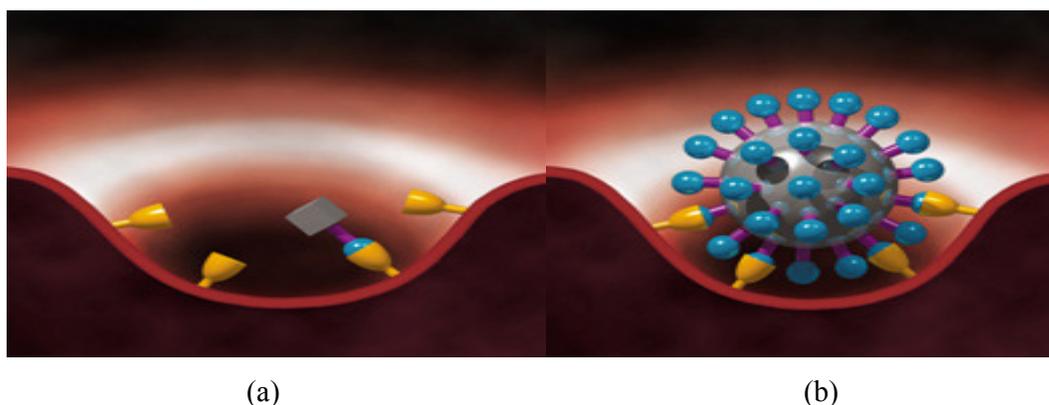


**Figura 7.** Dendrímoro con  $Zn^{2+}$

Los dendrímoros son atractivos para su aplicación en la química farmacéutica, ya que pueden ser utilizados como un sistema de liberación prolongada de un cierto fármaco, si este se encapsula en los espacios ubicados en las ramificaciones o en el centro del dendrímoro. Otra aplicación dentro de la industria farmacéutica, es debido a la “polivalencia” o presencia de grupos activos múltiples de los dendrímoros. Por ejemplo, Starpharma®, una compañía farmacéutica, ha aprovechado esta propiedad de los dendrímoros, bajo el principio de unir copias múltiples de un grupo activo a la superficie de un dendrímoro para alcanzar un efecto polivalente en los sistemas biológicos.

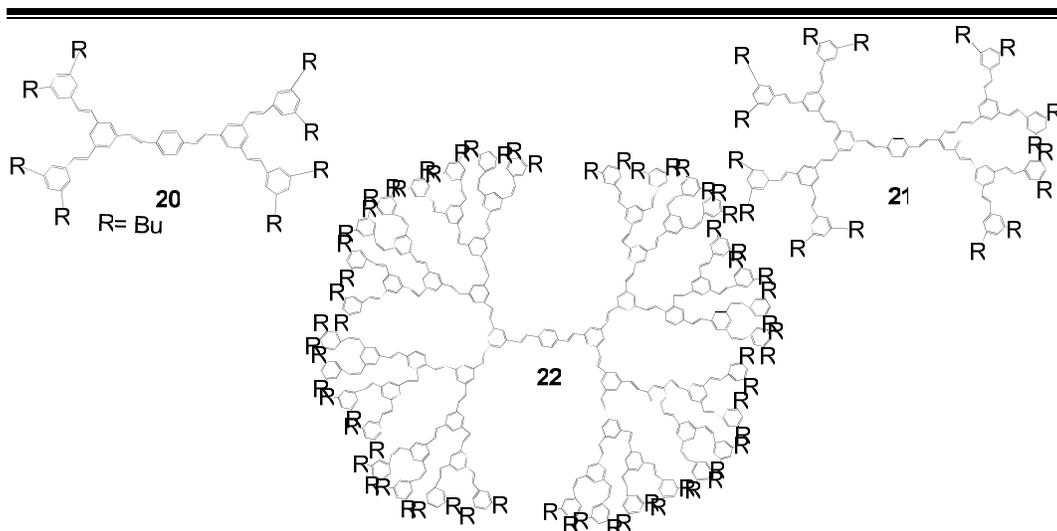
---

Esto es de gran importancia ya que, la presencia simultánea de grupos activos puede aumentar la actividad biológica, en comparación que cuando se tiene un solo grupo activo del mismo tipo, esta idea se ilustra en la figura. 8, en la imagen (a) se muestra que una molécula pequeña interactúa típicamente con un solo receptor en una superficie biológica, sin embargo en la imagen (b) el tamaño y la naturaleza polivalente del dendrímero, puede interactuar en múltiples receptores de manera simultánea.



**Figura 8.** (a) Una pequeña molécula corresponderá a un solo receptor, (b) dendrímero polivalente interactuando con múltiples receptores.

Los dendrímeros que poseen brazos dendríticos con sistemas  $\pi$ -conjugados en su estructura han encontrado aplicación como materiales opto-electrónicos con propiedades fluorescentes y fosforescentes.<sup>24</sup> Dendrímeros a base de oligofenilenvinileno, han sido empleados como capas emisoras de luz, en la fabricación de dispositivos orgánicos emisores de luz (OLEDs).<sup>25</sup> Los dendrímeros **20**, **21**, **22** (Figura 9), de 3 diferentes generaciones son capaces de emitir luz azul y los mejores resultados fueron obtenidos con el dendrímero **21** de segunda generación.



**Figura 9.** Dendrímeros **20**, **21**, **22** con sistemas  $\pi$ -conjugados en los brazos dendríticos

Por otra parte una de las moléculas que despertó el interés de los investigadores desde su descubrimiento fue el fullereno  $C_{60}$  no solo por su forma tan peculiar que asemeja una pelota de fútbol sino también por sus propiedades físico-químicas, ahora se conocen una gran variedad de estos compuestos de los cuales al inicio solo se tenían dos análogos el diamante y el grafito.

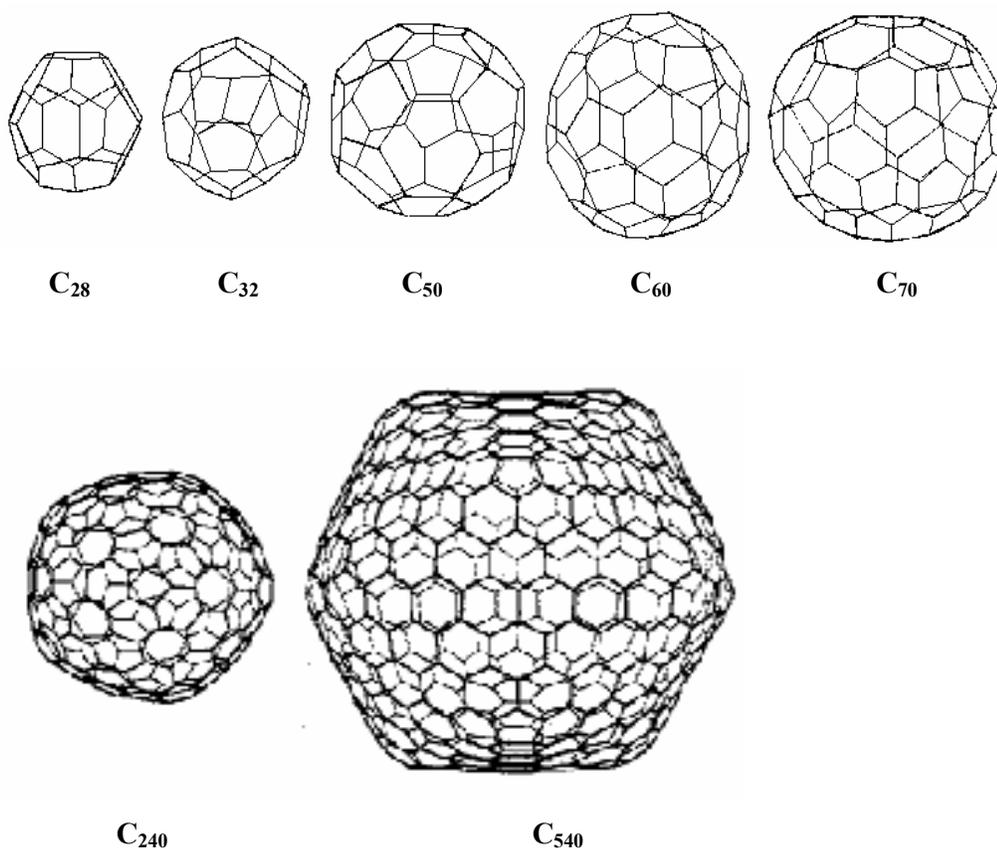
#### 1.4. Fullerenos

El descubrimiento de los fullerenos es reciente, pero la posibilidad de que existirían compuestos con la estructura del fullereno  $C_{60}$ , fue propuesta desde los años setenta en el Japón.<sup>26,27</sup> Su descubrimiento y caracterización no se realizó si no hasta 1985.<sup>28</sup> Particularmente destaca la geometría tridimensional altamente simétrica de estas moléculas. En concreto, la estructura más representativa de ellas, es el fullereno  $C_{60}$ , que posee una geometría idéntica a la de un balón de fútbol. Kroto propuso la estructura de un icosaedro truncado, para poder explicar la excepcional estabilidad de ión molecular constituido por 60 átomos de carbono, el fullereno  $C_{60}$  está compuesto por 32 caras, de las cuales 12 son pentagonales y 20 son hexagonales,<sup>29</sup> y su estructura es análoga a un balón de fútbol soccer y parecido a un domo geodésico de los que construyó el arquitecto BuckminsterFuller, con motivo de la exposición universal de 1967, de tal manera que el  $C_{60}$  es también denominado Buckminsterfullereno<sup>30</sup> o simplemente fullereno.

---

Los fulerenos se obtuvieron por primera vez de forma casual al irradiar una superficie de grafito con un láser. Cuando el vapor resultante se mezcló mediante una corriente de helio, se formó un residuo cristalizado cuyo estudio reveló la existencia de moléculas formadas por sesenta átomos de carbono.

Los fulerenos se sintetizaron en cantidades significativas por primera vez en 1990 mediante una descarga en arco, utilizando electrodos de carbono y en atmósfera de un gas noble. Generalmente, los fulerenos se preparan mediante vaporización de grafito y posterior extracción con disolventes orgánicos. Para separar en las diferentes moléculas de fulereno ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ) se emplearon técnicas cromatografías. En la actualidad se conocen fulerenos de diferentes pesos moleculares desde el fulereno  $C_{28}$  hasta el fulereno  $C_{540}$ <sup>31</sup> (Figura 10).



**Figura 10.** Familia de los fulerenos

---

---

#### 1.4.1. Propiedades físicas

Físicamente, los fulerenos son moléculas extremadamente estables, capaces de resistir grandes presiones, cualidades importantes a la hora de preparar nuevos materiales. Al igual que el grafito, los fulerenos se pueden utilizar como lubricantes. Las propiedades eléctricas y ópticas de los fulerenos también los hacen candidatos para transmisores, memorias de bits, fotoconductores, diodos de túnel y sensores.

#### 1.4.2. Propiedades químicas

En general, los fulerenos son muy poco solubles en la mayoría de disolventes y especialmente insoluble en agua,<sup>32</sup> esto restringe muchas de sus aplicaciones a nivel tecnológico y biológico puesto que en dichas aplicaciones se necesitan en muchos casos que las moléculas sean solubles.<sup>33,34</sup> Este problema de solubilidad del fulerenos C<sub>60</sub> se ha evitado, a través de la funcionalización o derivatización química, que consiste en adicionar grupos activos a las superficies de los fulerenos para aumentar su reactividad. Usando diferentes métodos de funcionalización se han logrado sintetizar una gran variedad de fulerenos derivados,<sup>35</sup> algunos de los cuales tienen potencial aplicación en biología y ciencia de materiales.<sup>36</sup>

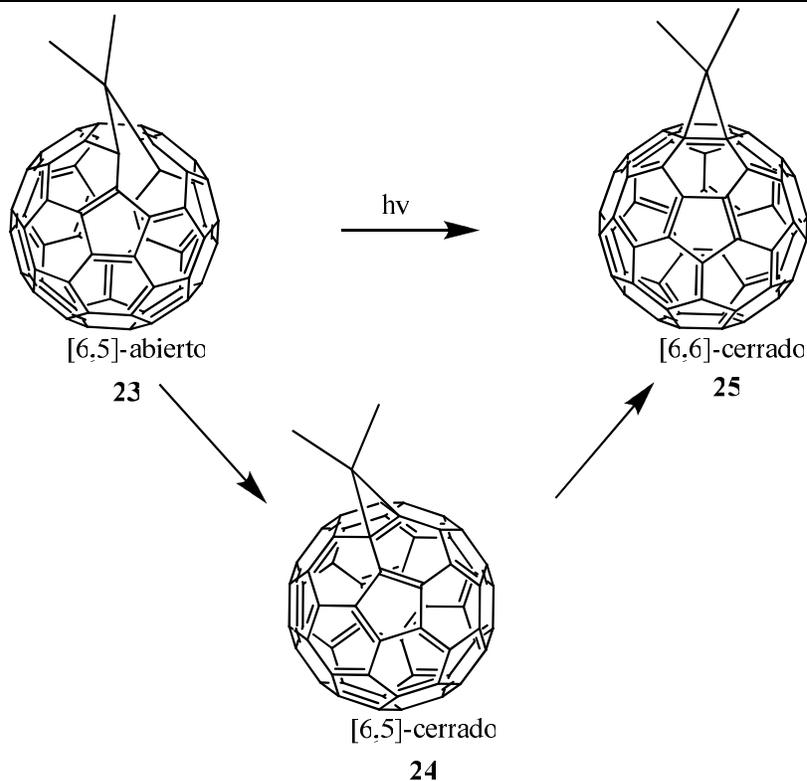
El fulereno C<sub>60</sub>, como un polieno que presenta un déficit de electrones, puede presentar reacciones de adición de diferentes tipos como por ejemplo; vía radicales,<sup>37</sup> reacciones de sustitución nucleofílica,<sup>38</sup> reacciones de oxidación, ciclopropanación etc.<sup>37</sup> De acuerdo con la afinidad electrónica del fulereno C<sub>60</sub>, este es capaz de participar en reacciones de cicloadición tipo [2+n] (donde n= 1, 2, 3, 4).

#### 1.5. Síntesis de derivados de los fulerenos

Las reacciones de cicloadición [2+1] pueden efectuarse por diferentes mecanismos, incluyendo adición de carbenos, trienos y carbaniones estables, etc. La ruta de síntesis para la obtención de metanofulerenos se divide en tres categorías:

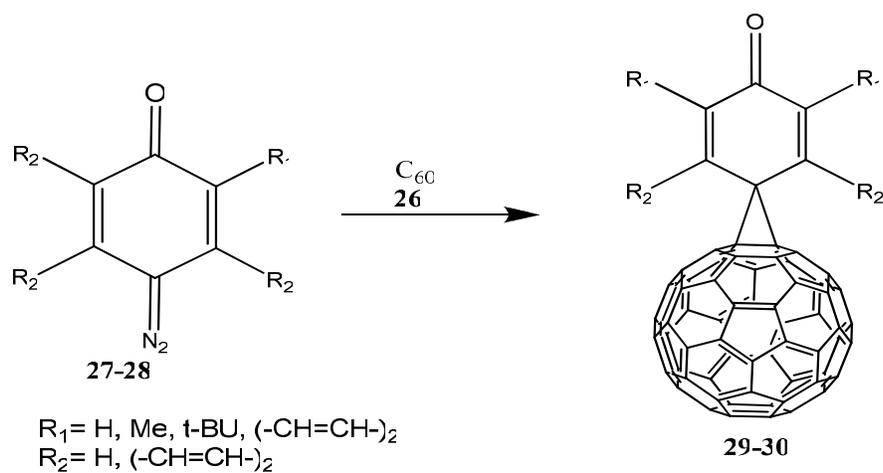
- 
- 
- a) Las reacciones con los carbaniones estables, a través de un mecanismo de adición-eliminación (reacción de Bingel).<sup>39</sup>
  - b) La adición de carbenos a fulerenos C<sub>60</sub>.<sup>40</sup>
  - c) La adición térmica de compuestos diazo.<sup>41</sup>

Los compuestos diazo son ampliamente empleados para realizar reacciones de adición, y el mecanismo de reacción por el cual ocurre la adición térmica presenta diferentes etapas en comparación con los carbenos singuletes, los cuales se obtienen por otros métodos. La adición térmica de un compuesto diazo pasa por la formación de una mezcla de cicloaductos isoméricos: [6,6]-cerrados o también denominados metanofulerenos, así como por la adición [6,5]-abierto también denominados fulleritos. Para la formación de estos dos isómeros se han propuesto dos posibles mecanismos de cicloadición térmica a fullereno C<sub>60</sub> con compuestos diazo: a) el primero está explicado por la disociación térmica de compuestos diazo con la formación de carbenos y posteriormente ocurre la adición sincronizada al doble enlace [6,6] de fullereno; b) el segundo está explicado en función de una cicloadición bipolar 1,3 del compuesto diazo al fullereno y posteriormente ocurre una expulsión del átomo de nitrógeno de la pirazolina intermediaria.<sup>42</sup> Existe la posibilidad de que un isómero se intercambie por el otro, también es posible la reconfiguración de la adición del diazo, del isómero [6,5]-abierto ó fullerito **24** a una estructura termodinámicamente más estable el isómero [6,6]-cerrado ó metanofullereno **25**. (Esquema 4)



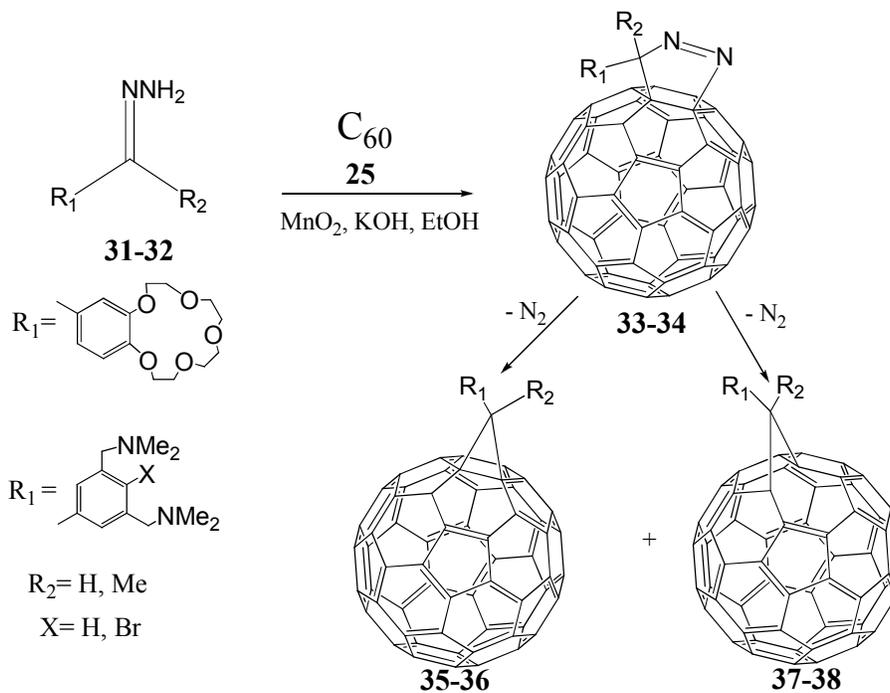
**Esquema 4.** Isómeros de los derivados de Fullereno  $C_{60}$

En la actualidad se han reportado la obtención de metanofulerenos, empleando como reactivos al  $C_{60}$  **26** y compuestos diazo quinoidales **27-28**. La reacción se efectuó en solución de *o*-diclorobenceno calentando ó por radiación de UV en atmósfera de nitrógeno<sup>43</sup> (Esquema 5).



**Esquema 5.** Obtención de los metanofulerenos **29-30**

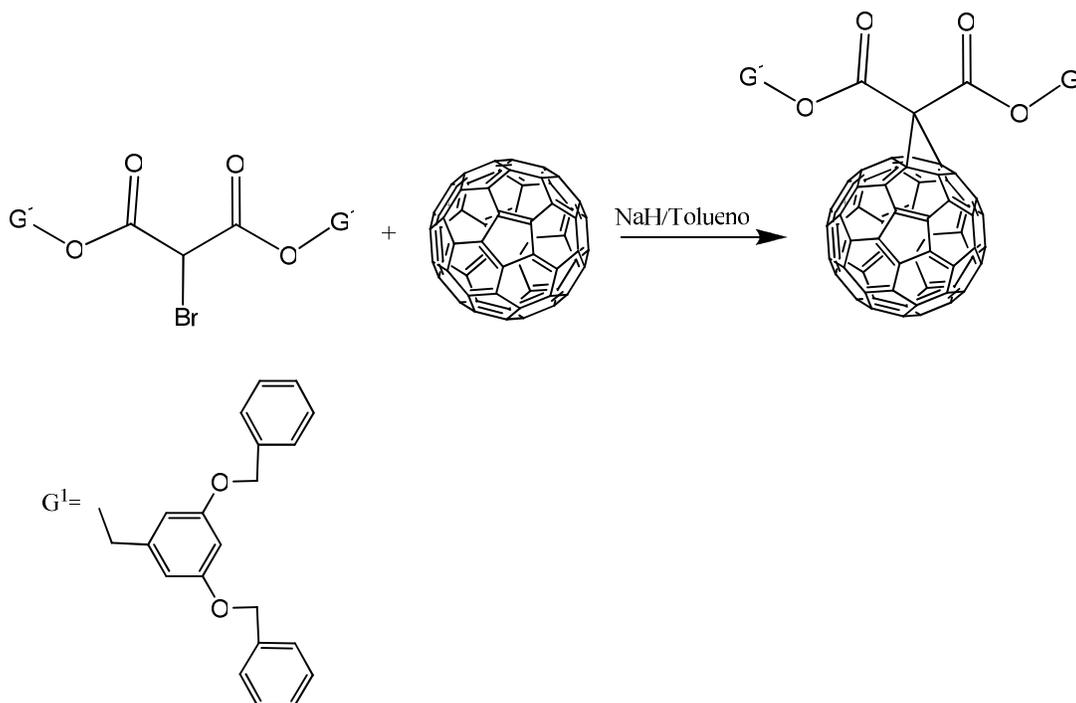
Para generar compuestos diazo inestables *in situ* se usan hidrazonas estables o sus derivados seguida de una oxidación con  $\text{MnO}_2$ .<sup>41,42</sup> Shevlin Ph. B. y col. propusieron que el proceso de ciclopropanación primero pasa por la cicloadición 1,3-dipolar del compuesto diazo al fullereno  $\text{C}_{60}$  con la expulsión seguida de nitrógeno de la pirazolina intermediaria.<sup>128</sup> Como resultado de esta reacción se formó una mezcla de isómeros, el isómero [6,6]-cerrado ó metanofulereo y el isómero [6,5]-abierto ó fullerito. Este método fue empleado para unir el puente de metino con benzo-corona-éteres<sup>42</sup> y así como para obtener ligandos tipo pinza,<sup>44</sup> estos compuestos fueron empleados tanto como para realizar estudios de las propiedades físico-químicas de los nuevos derivados del fullereno  $\text{C}_{60}$  (Esquema 6), así como para la formación de complejos.



**Esquema 6.** Obtención de metanofulerenos  $\text{C}_{60}$  **37-38**

Por ejemplo, una aplicación de la reacción de Bingel es la ciclopropanación del fullereno  $\text{C}_{60}$  metanofulereo, descubierta por Bingel<sup>42</sup> en 1993. El fullereno  $\text{C}_{60}$  se colocó a reaccionar con el bromomalonato de dietilo, en presencia de una base como por ejemplo hidruro de sodio o DBU. En esta reacción, se utilizan enlaces dobles cortos localizados en la superficie del fullereno, en las uniones de un pentágono y un hexágono (enlaces 6-6).

La reacción de Bingel es una reacción de ciclopropanación [2+1] para producir metanofulerenos y en la cual se hace reaccionar al fullereno con un bromomalonato dietilo en presencia de una base como hidruro de sodio a través de un mecanismo de adición-eliminación (Esquema 7).



**Esquema 7.** Síntesis bromomalonato de dietilo

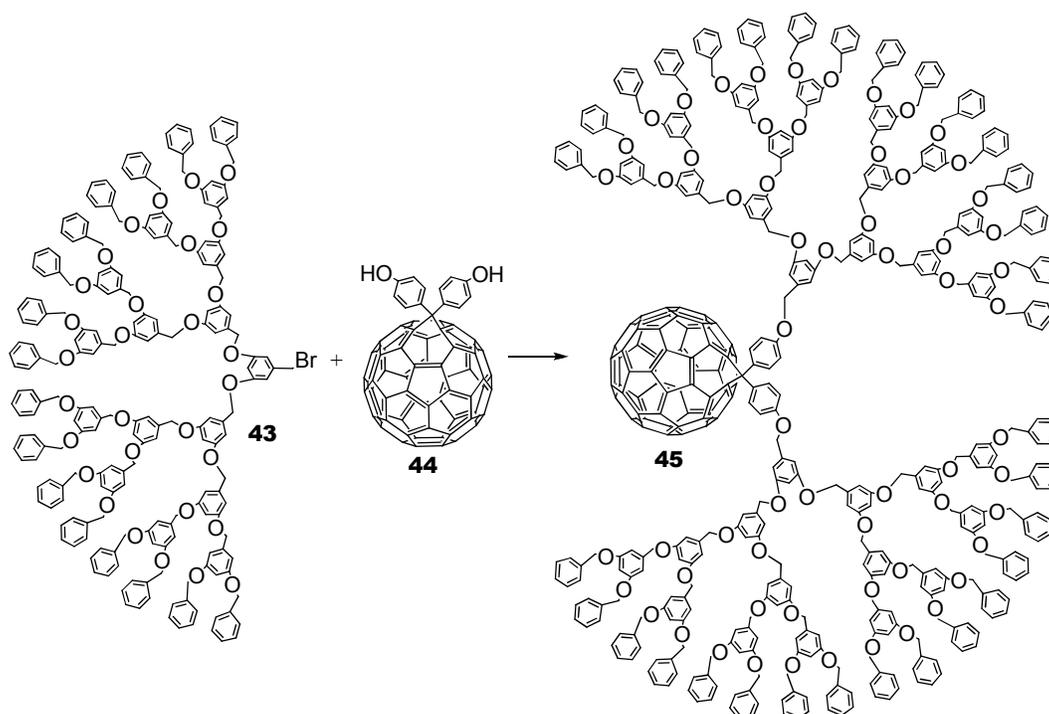
El fullereno C<sub>60</sub> ha sido empleado como un bloque para la construcción de dendrímeros que se denominan fuleren-dendrímeros. Los fulerenos pueden formar el centro del dendrímero o también estar presentes en los brazos dendríticos y estos nuevos materiales dendríticos pueden presentar propiedades muy interesantes.

### 1.5.1. Fuleren-dendrímeros

El fullereno C<sub>60</sub> puede ser usado como un bloque versátil para la construcción de dendrímeros que se denominan fuleren-dendrímeros, a continuación se presentan ejemplos de fuleren-dendrímeros.

---

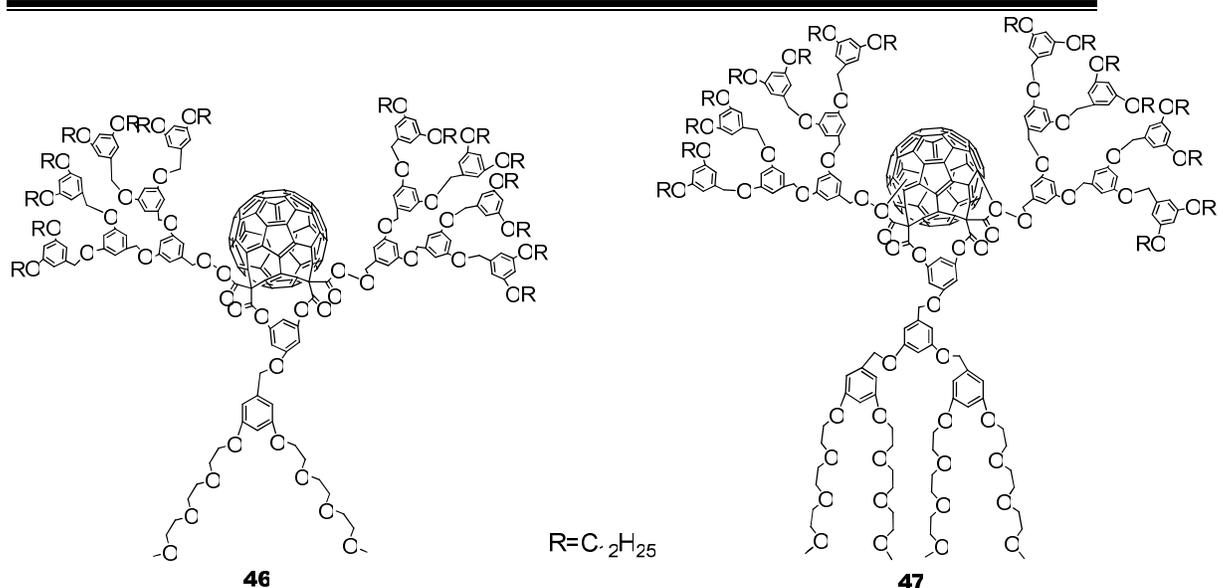
La adición al fulereno  $C_{60}$  de bis(para-metoxifenil)diazometano con una subsecuente hidrólisis de los grupos metoxi con  $BBr_3$ , conlleva a la formación de dos grupos fenólicos, la presencia de los grupos hidroxilo permite la funcionalización de los fulerenos para formar dendrímeros solubles en disolventes tales como  $CH_2Cl_2$ , acetato de etilo, hexano etc<sup>45</sup> (Esquema 8).



**Esquema 8.** Obtención de fuleren-dendrímtero **45**

La funcionalización del fulereno con diferentes tipos de dendrones significativamente mejora su solubilidad.<sup>46</sup>

Efectivamente, la funcionalización de fulereno  $C_{60}$  con un número determinado de dendrones, abrió nuevas rutas en el uso de esta forma alotrópica del carbono. Por ejemplo, los fuleren-dendrímteros globulares con dendrones de benciloxi en su estructura<sup>45</sup> presentan grupos terminales hidrofóbicos e hidrofílicos, lo que dio la posibilidad de formar películas de tipo Lagmuir-Blodget (Figura 11).

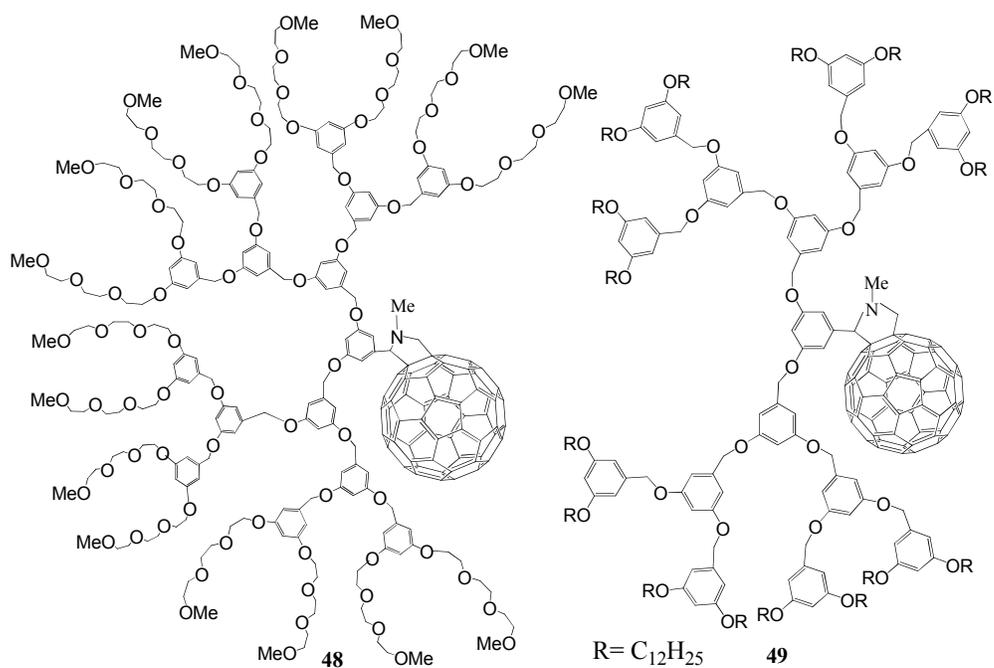


**Figura 11.** Fuleren-dendrimeros globulares **46** y **47**

### 1.5.2. Aplicaciones de los fulerenos

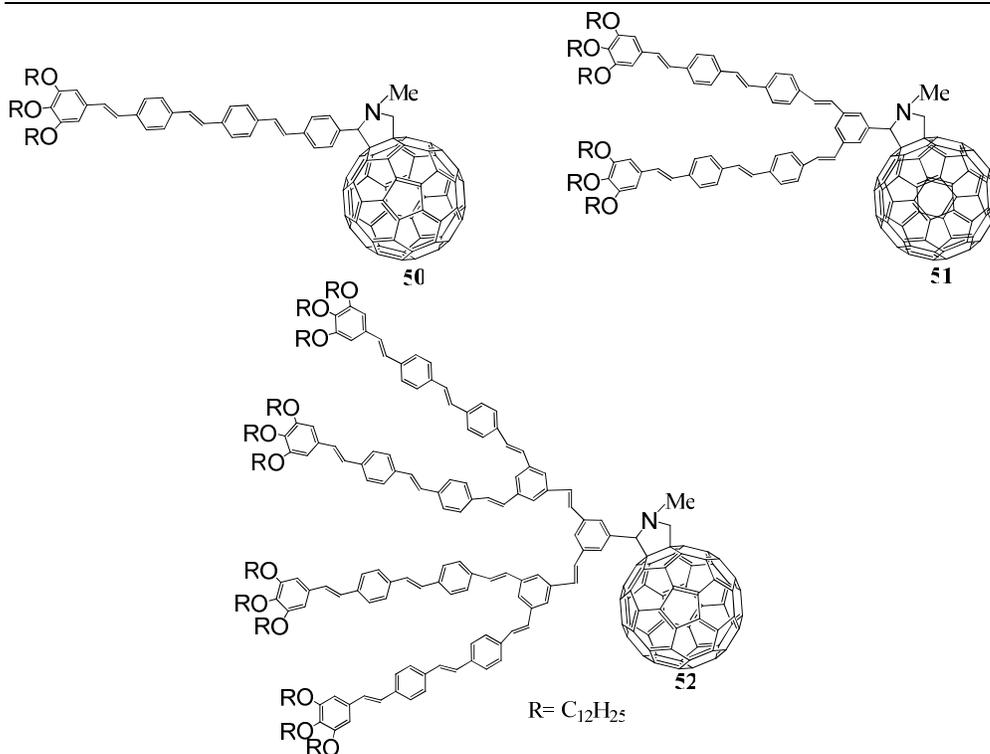
En la última década se han publicados un gran número de artículos en donde han encontrado aplicaciones a los derivados del fulereno como son: lubricantes,<sup>47</sup> superconductores,<sup>48</sup> fotoconductores,<sup>44</sup> catalizadores,<sup>41</sup> baterías solares,<sup>49</sup> luminiscencia,<sup>46</sup> dispositivos, productos farmacéuticos, etc.<sup>43</sup> Especialmente, dispositivos electrónicos y ópticos moleculares. Los fulerenos son materiales prometedores por sus propiedades electroquímicas y en fotofísica ya que actúan como un aceptor y sensibilizador.

Los fuleren-dendrimeros por sus propiedades fisico-químicas encontraron aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia, como por ejemplo, la ciencia de materiales, la química supramolecular, etc. El estudio de las propiedades ópticas de los fulerenos funcionalizados y fuleren-dendrimeros pueden ser aplicadas en la construcción de nuevos materiales, tales como dispositivos opto-electrónicos (Figura 12).



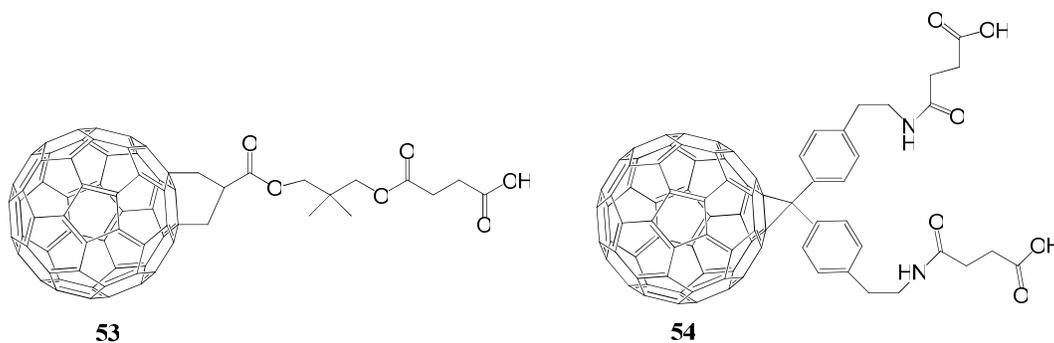
**Figura 12.** Fuleren-dendrimeros **48** y **49**

La síntesis de fuleren-dendrimeros, donde los brazos dendríticos con sistemas óptimamente activos han sido empleados como antenas recolectoras, en donde el flujo de electrones se dirige hacia el centro del sistema dendrítico, formado por el fulereno  $C_{60}$  (Figura 13).<sup>48</sup>



**Figura 13.** Fuleren-dendrimeros ópticamente activos **50-52**

El campo de la biomedicina también se ha visto beneficiada por el descubrimiento de los fulerenos. Destaca sin duda el estudio de las propiedades de ciertos derivados organometálicos de los fulerenos solubles en agua (Figura 14), que han mostrado una actividad significativa contra los virus de inmunodeficiencia que provocan la enfermedad del SIDA, VIH. También se analiza actualmente la posibilidad de incorporar fulereno en los procesos de fototerapia, que permitirían la destrucción de sistemas biológicos dañinos para los seres humanos.<sup>49</sup>



**Figura 14.** Ácidos mono-dicarboxílicos y que se utilizaron por primera vez en estudios de actividad biológica de fulerenos solubles en agua.

---

Con base en lo mencionado anteriormente sobre las propiedades físico-químicas de los fullerenos y de la importancia que tiene la síntesis controlada de nanomoléculas como son los dendrímeros es que en el presente trabajo de investigación, nosotros nos propusimos realizar la síntesis de dendrones de polibenciléter con una molécula de fullereno en los brazos dendríticos.

---

## 2. Planteamiento del problema

Con base en lo mencionado anteriormente y con el objetivo de contribuir en el conociendo científico sobre la síntesis de macroestructuras altamente ordenadas, en el presente trabajo de investigación se propone unir en una sola molécula, a el fullereno  $C_{60}$  y a los dendrones de polibenciléter por medio de una reacción de ciclopropanación, para obtener dendrones con una molécula de fullereno en los brazos dendríticos.

## 3. Objetivos

### Objetivo General

Sintetizar los dendrones de primera y segunda generación de polibenciléter unidos a través de bismalonatos y con una molécula de fullereno  $C_{60}$  en su estructura.

### Objetivos Particulares

Realizar la síntesis del 3,5-bis(octiloxi)benzil-(5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis (metileno)dimalonato de primera generación.

Obtener el 3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)benzil-(5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis (metileno)dimalonato de segunda generación.

Acoplar los dos compuestos mencionados arriba y el fullereno  $C_{60}$ .

Caracterizar los dendrones con técnicas espectroscópicas.

## 4. Hipótesis

La presencia de un fullereno  $C_{60}$  en los brazos dendríticos no solo debe permitir obtener nanomoléculas de alto peso molecular sino también aumentar la estabilidad de los dendrones y modificar sus propiedades físico-químicas.

---

---

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 5.1. Equipos e instrumentos

- **Resonancia Magnética Nuclear**

Espectrómetro Bruker Advance	200 MHz $^1\text{H}$ y 75 MHz $^{13}\text{C}$
Espectrómetro Varian Unity	200 MHz $^1\text{H}$ y 75 MHz $^{13}\text{C}$
Referencias	Tetrametilsilano ( $\text{Me}_4\text{Si}$ , 0.00 ppm)
	Cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ )
	a) RMN- $^1\text{H}$ 7.21 ppm
	b) RMN- $^{13}\text{C}$ 77.00 ppm

- **Espectrofotometría de UV-Vis**

Espectrofotómetro Shimadzu UV 160 U

- **Espectrofotometría de Infrarrojo**

Espectrofotómetro FT-IR Magna 700

- **Espectrometría de Masas**

Espectrómetro de Masas Jeol JMS AX505HA ( $\text{IE}^+$ )

Espectrómetro de Masas Jeol JMS AX102A ( $\text{FAB}^+$ )

Espectrómetro de Electrospray Bruker Daltonic, Esquire 6000

- **Análisis Elemental**

Laboratorios Galbraith, INC Knoxville

---

---

## 5.2. Reactivos y disolventes

Acetona \*

Hexano \*

Acetato de etilo \*

Diclorometano \*

Tolueno

Celita

Silica gel (70-230)

Carbonato de potasio 99 % (Aldrich)

Alcohol 3,5-dihidroxibencílico 99 % (Aldrich)

1-Bromooctano 99 % (Aldrich)

2-Dimetil-1,3-dioxano-4, 6-diona 98 % (Aldrich)

Tetrabromuro de carbono 99 % (Aldrich)

Trifenilfosfina 99 % (Aldrich)

THF 99 % (Aldrich)

5-Hidroxiisofталato de dimetilo 98 % (Aldrich)

Cloruro de p- toluenosulfonilo 98 % (Aldrich)

4-Dimetilaminopiridina 99 % (Aldrich)

1,3- Diciclohexil carbodiimida 99 % (Aldrich)

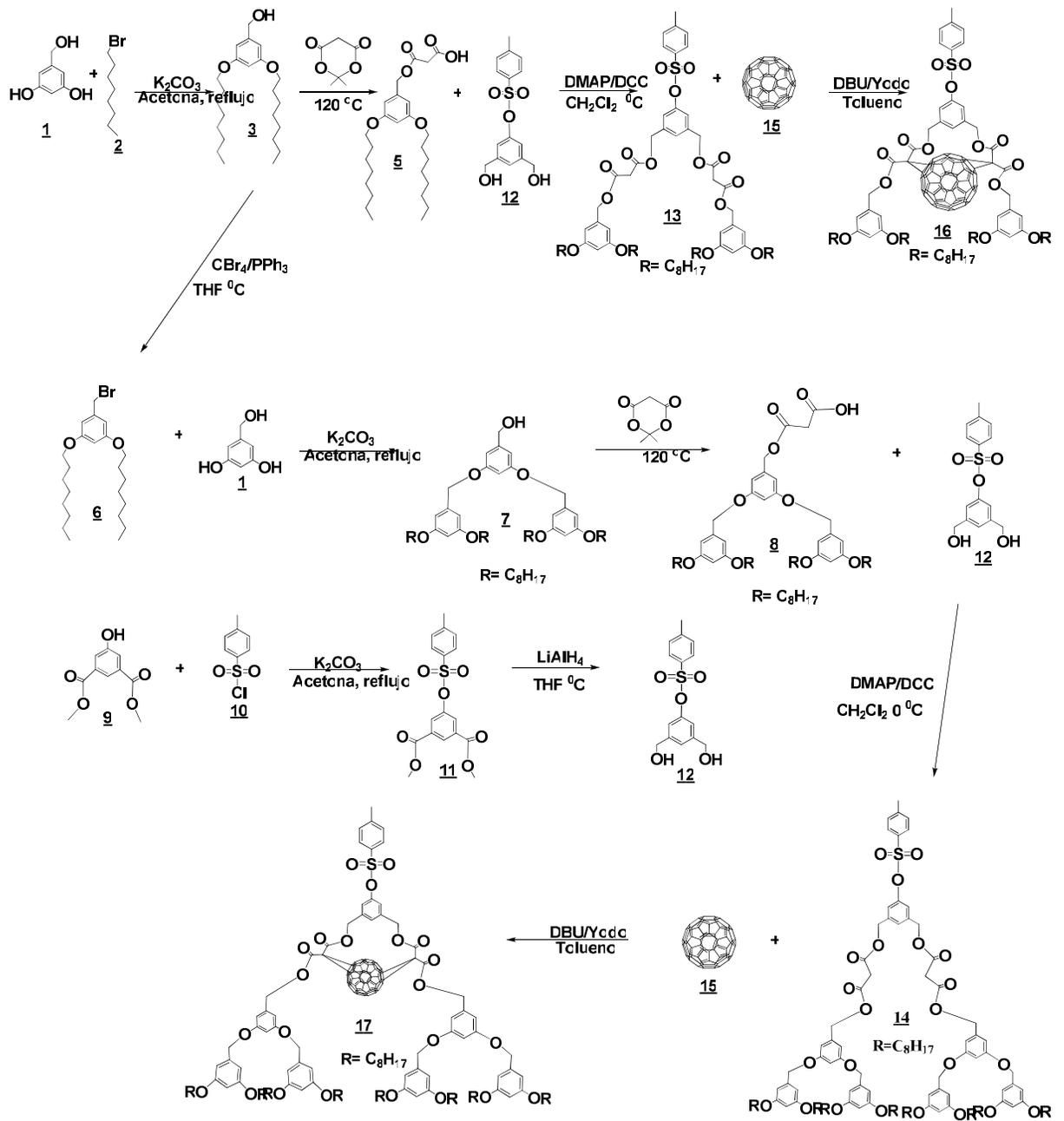
Yodo 99 % (Aldrich)

Fulereo 99 % (Merck)

1,8-Diazabicyclo [5.4.0]-undec-7-ene 98 % (Aldrich)

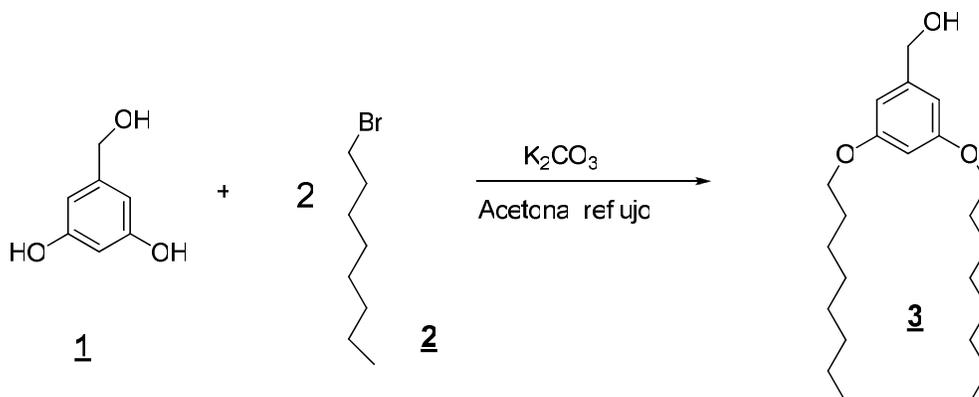
\*Nota. Estos disolventes no fueron adquiridos en Aldrich, por lo que fueron purificados por medio de destilación simple, empleando lentejas de hidróxido de sodio o potasio (para el hexano) carbonato de sodio (para el acetato de etilo) o cloruro de calcio (diclorometano, acetona) para eliminar el agua residual.

### 5.3 Diagrama de flujo



## 5.4. Síntesis de dendrones de primera generación

### 5.4.1. Síntesis del (3,5-bis(octiloxi)fenil) metanol (**3**)



Esquema 1

Se disolvieron 5 g (35.6 mmol) del alcohol 3,5 dihidroxibencílico **1**, en 200 mL de acetona destilada, a esta disolución se le adicionaron 14 g (72.4 mmol) de 1-bromo octano **2**. Posteriormente se adicionaron 9.8 g (70.9 mmol) de carbonato de potasio. La mezcla de reacción se calentó a temperatura  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 48 horas. Con agitación constante y en atmósfera de  $N_2$ . La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina una vez que se observó la ausencia de uno de los reactantes se consideró concluida la reacción, la mezcla de reacción se filtró sobre celita. Se destiló el disolvente y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre silica gel mezcla 90:10 de hexano- $CH_2Cl_2$ . Obteniéndose 10.1 g (27.7 mmol) de un compuesto aceitoso amarillo con un rendimiento del 77.0 %.

#### Caracterización:

**RMN  $^1\text{H}$  ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta_H$ , (ppm):** 0.88 (t, 6H,  $CH_3$ ,  $J= 5.7$  Hz), 1.28 (s, 2H,  $CH_2$ ), 1.74 (m, 4H,  $CH_2$ ), 3.89 (t, 4H,  $CH_2\text{-O}$ ,  $J= 5.6$  Hz), 4.55 (d, 2H,  $CH_2\text{-OH}$ ,  $J= 5.6$  Hz), 6.34 (t, 1H, Ar,  $J= 2.4$  Hz), 6.45 (d, 2H, Ar,  $J= 2.4$  Hz) (Espectro 1).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz)  $\delta_C$ , (ppm):** 14.0 ( $CH_3$ ), 22.5 ( $CH_2$ ), 26.0 ( $CH_2$ ), 29.3 ( $CH_2$ ), 31.7 ( $CH_2$ ), 65.3 ( $CH_2\text{-O}$ ), 67.9 ( $CH_2\text{-O}$ ), 100.9 (Ar), 104.9 (Ar), 143.1 ( $Ar_{ipso}$ ), 160.4 (Ar-O) (Espectro 2).

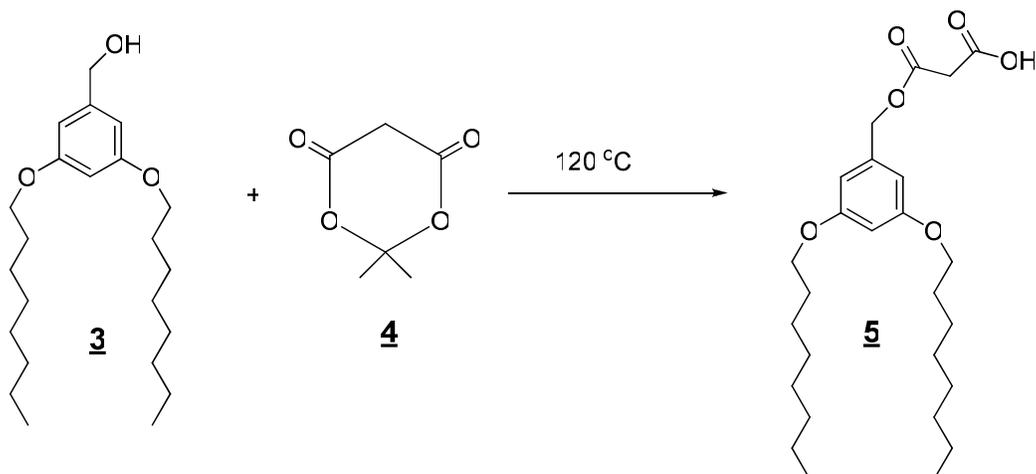
**IR película ( $cm^{-1}$ ):** 3343, 2927, 2856, 1599, 1459, 1164, 1056, 833 (Espectro 3).

**UV  $\lambda_{max}$  (nm):** 234, 283 (Espectro 4).

**EM (IE) m/z:** 364. (Espectro 5).

**Análisis elemental calc.**  $C_{23}H_{40}O_3$ ; C 75.77, H 11.06 %.

#### 5.4.2. Síntesis del ácido 3-(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico (5)



Esquema 2

Se adicionó a un matraz de 250 mL, 5.3 g (14.5 mmol) de compuesto **3** y de 2.08 g (14.4 mmol) de 2,2-dimetil-1,3-dioxano-4, 6-diona (ácido de Meldrúm) en atmósfera de nitrógeno, la mezcla de reacción se dejó en agitación constante a 120 °C durante 48 horas. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina una vez que se observó la ausencia de uno de los reactantes se consideró concluida la reacción. El producto se purificó por cromatografía en columna empleando sílica gel una mezcla 80:20 hexano-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Obteniéndose 4.5 g (10 mmol) del compuesto **5** como un líquido amarillento con un rendimiento del 69.2 %.

#### Caracterización:

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ<sub>H</sub>, (ppm):** 0.88 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, *J*= 6.8 Hz), 1.28 (an, 20H, CH<sub>2</sub>), 1.71 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.49 (s, 2H, C-CH<sub>2</sub>-C), 3.92 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 5.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.41 (t, 1H, Ar, *J*= 2.3 Hz), 6.46 (d, 2H, Ar, *J*= 2.2 Hz), 10.28 (s, 1H, OH) (Espectro 6).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ<sub>C</sub>, (ppm):** 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 40.7 (CH<sub>2</sub>), 67.3 (CH<sub>2</sub>-O), 67.9 (CH<sub>2</sub>-O), 101.1 (Ar), 106.3 (Ar), 136.9 (Ar<sub>ipso</sub>), 160.0 (Ar-O), 166.4 (C=O), 171.0 (C=O) (Espectro 7).

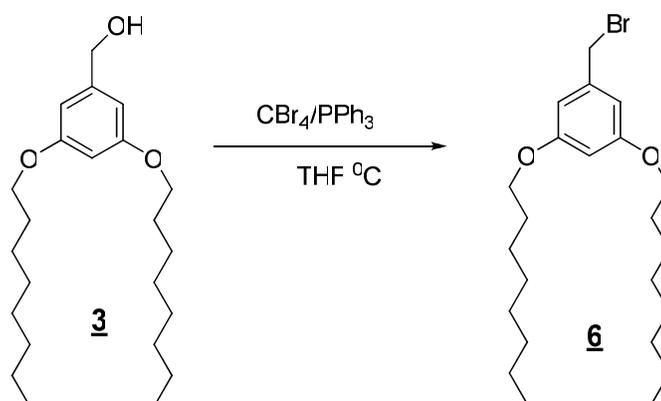
**IR (película) (cm<sup>-1</sup>):** 3210, 2927, 2856, 1751, 1600, 1460, 1166, 1065, 843. (Espectro 8).

**UV λ<sub>max</sub> (nm):** 235, 283 (Espectro 9).

**EM (IE) m/z:** 450 (Espectro 10).

**Análisis elemental calc.** C<sub>26</sub> H<sub>42</sub> O<sub>6</sub>; C 69.30, H 9.39 %.

### 5.4.3. Síntesis del 1-(bromometil)-3,5-bis(octiloxi) benceno (6)



Esquema 3

Se colocaron 4.0 g (10.98 mmol) del compuesto **3**, 6.3 g (19 mmol) de tetrabromuro de carbono en 100 mL de tetrahidrofurano. Posteriormente se adicionaron 4.9 g (19 mmol) de trifenilfosfina. La reacción se dejó en baño de hielo, bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante durante 8 horas, se monitoreó por cromatografía en capa fina. Una vez que se observó la ausencia de uno de los reactantes se consideró concluida la reacción, la mezcla se filtró sobre celita. Después se destiló el disolvente, el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre silica gel. Empleando como disolventes una mezcla 60:40 hexano- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Obteniéndose 1.75 g (4.1 mmol) del compuesto **6** un líquido transparente con un rendimiento del 37.3 %.

#### Caracterización:

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ , (ppm):** 0.88 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J= 5.6$  Hz), 1.29 (an, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.92 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $J= 6.6$  Hz), 4.40 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Br}$ ), 6.37 (t, 1H, Ar,  $J= 2.3$  Hz), 6.48 (d, 2H, Ar,  $J= 2.4$  Hz) (Espectro 11).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta_{\text{C}}$ , (ppm):** 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 26.0 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2\text{-Br}$ ), 68.1 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 101.4 (Ar), 107.3 (Ar), 139.5 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 160.4 (Ar-O) (Espectro 12).

**IR (película) ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2953, 2926, 2855, 1596, 1462, 1169, 1057, 833, 629 (Espectro 13).

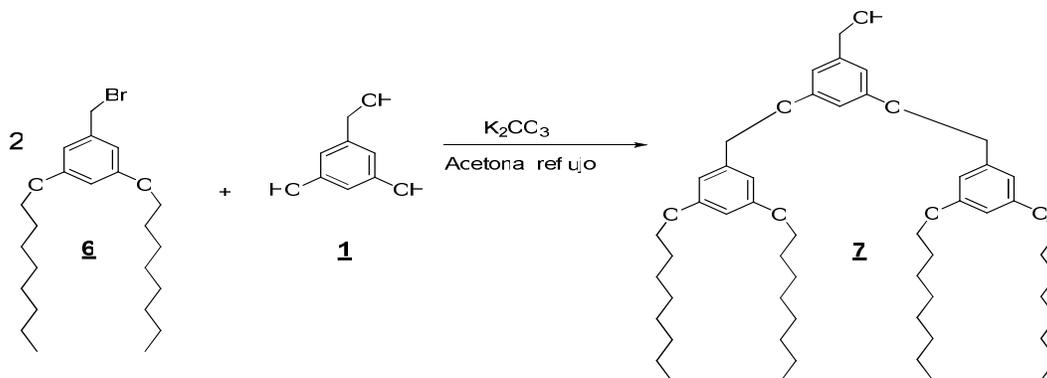
**UV  $\lambda_{\text{max}}$  (nm):** 248, 291 (Espectro 14).

**EM (IE) m/z:** 426 (Espectro 15).

**Análisis elemental calc.**  $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{Br}$ ; C 64.63, H 9.20 %.

## 5.5. Síntesis de dendrones de segunda generación

### 5.5.1. Síntesis del (3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)fenil) metanol (7)



Esquema 4

En un matraz de 50 mL se colocaron 1.4 g (3.28 mmol) del compuesto **6** en 25 mL de acetona y se adicionaron 0.19 g (1.35 mmol) del alcohol 3,5 dihidroxibencílico (**1**). Una vez disueltos, se adicionaron 0.8 g (5.78 mmol) del  $K_2CO_3$ , la mezcla de reacción se dejó a reflujo por 48 horas, se monitoreó por cromatografía en capa fina. Una vez que se observó la ausencia de uno de los reactantes se consideró concluida la reacción, posteriormente se procedió a filtrar en celita. Después se destiló el disolvente, el líquido se purificó por cromatografía en columna sobre silica gel, empleando una mezcla de disolventes 70:30 hexano- $CH_2Cl_2$ . Obteniéndose 0.9 g (1.08 mmol) del compuesto **7**, un líquido viscoso transparente con un rendimiento del 32.9 %.

#### Caracterización:

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta_H$ , (ppm):** 0.88 (t, 12H,  $CH_3$ ,  $J= 5.6$  Hz), 1.28 (an, 41H,  $CH_2$ ), 1.77 (m, 8H,  $CH_2$ ), 3.92 (t, 8H,  $CH_2-O$ ,  $J= 6.6$  Hz), 4.62 (s, 2H,  $CH_2-OH$ ), 4.94 (s, 4H,  $CH_2-O$ ), 6.39 (t, 2H, Ar,  $J= 2.2$  Hz), 6.45 (m, 1H, Ar), 6.55 (d, 4H, Ar,  $J= 2.2$  Hz), 6.60 (d, 2H, Ar,  $J= 2.2$  Hz) (Espectro 16).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz)  $\delta_C$ , (ppm):** 14.0 ( $CH_3$ ), 22.6 ( $CH_2$ ), 26.0 ( $CH_2$ ), 29.2 ( $CH_2$ ), 29.3 ( $CH_2$ ), 29.6 ( $CH_2$ ), 31.8 ( $CH_2$ ), 65.3 ( $CH_2-OH$ ), 68.0 ( $CH_2-O$ ), 70.0 (Ar- $CH_2-O$ ), 100.7 (Ar), 101.3 (Ar), 105.6 (Ar), 138.9 ( $Ar_{ipso}$ ), 143.3 ( $Ar_{ipso}$ ), 160.1 (Ar-O), 160.4 (Ar-O) (Espectro 17).

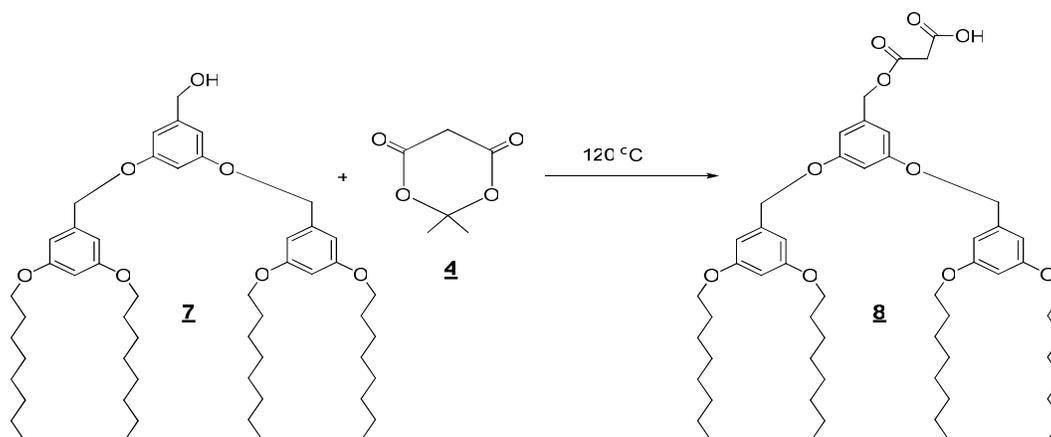
**IR (película) ( $cm^{-1}$ ):** 3398, 2926, 2856, 1598, 1459, 1166, 1056, 832 (Espectro 18).

**UV  $\lambda_{max}$  (nm):** 232, 282 (Espectro 19).

**EM ( $FAB^+$ )  $m/z$ :** 832 (Espectro 20).

**Análisis elemental calc.**  $C_{53}H_{84}O_7$ ; C 76.40, H 10.16 %.

### 5.5.2. Síntesis del ácido 3-(3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico (**8**)



Esquema 5

Se colocaron 0.8 g (0.96 mmol) del compuesto **7** y 0.14 g (0.95 mmol) del 2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (ácido de Meldrúm) en atmósfera de nitrógeno la mezcla de reacción se calentó a 120 °C en agitación constante durante 48 horas. El curso de la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina. Una vez que se observó la ausencia de uno de los reactantes se consideró concluida la reacción, se filtró sobre celita. El disolvente se destiló, el producto se purificó por cromatografía en columna sobre silica gel, empleando una mezcla hexano-acetato de etilo 80:20. Obteniéndose 0.45 g (0.49 mmol) el compuesto **8** un líquido viscoso transparente con un rendimiento del 56.2 %.

#### Caracterización:

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ<sub>H</sub>, (ppm):** 0.88 (t, 12H, CH<sub>3</sub>, *J*= 5.7 Hz), 1.28 (an, 40H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.49 (s, 2H, C-CH<sub>2</sub>-C), 3.92 (t, 8H, CH<sub>2</sub>-O, *J*= 6.5Hz), 4.90 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 5.11 (s, 2H CH<sub>2</sub>-O), 6.38 (t, 2H, Ar, *J*= 2.3 Hz), 6.53 (d, 4H, Ar, *J*= 2.0 Hz), 6.55 (s, 1H, Ar), 6.57 (d, 2H, Ar, *J*= 1.6 Hz), 8.02 (s, 1H, OH) (Espectro 21).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ<sub>C</sub>, (ppm):** 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 26.0 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 41.4 (CH<sub>2</sub>), 67.0 (CH<sub>2</sub>-O), 68.0 (CH<sub>2</sub>-O), 70.0 (CH<sub>2</sub>-O), 100.7 (Ar), 101.9 (Ar), 105.6 (Ar), 106.8 (Ar), 137.3 (Ar<sub>ipso</sub>), 138.7 (Ar<sub>ipso</sub>), 160.0 (Ar-O), 160.4 (Ar-O), 166.4 (C=O) (Espectro 22).

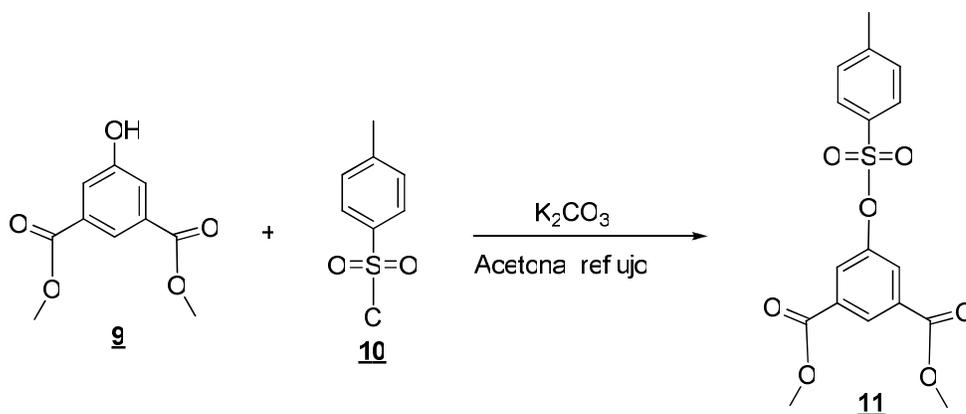
**IR (película) (cm<sup>-1</sup>):** 2926, 2856, 1599, 1455, 1165, 1057, 832, 683 (Espectro 23).

**UV λ<sub>max</sub> (nm):** 242, 282 (Espectro 24).

**EM (FAB<sup>+</sup>) m/z:** 918 (Espectro 25).

**Análisis elemental calc.** C<sub>56</sub> H<sub>86</sub> O<sub>10</sub>; C 73.17, H 9.43 %.

### 5.5.3. Síntesis del 5-(tosiloxi)isofталato de dimetilo (11)



Esquema 6

Se colocaron 5 g (23.8 mmol) de compuesto **9** en un matraz bola de 500 mL, 4.5 g (23.6 mmol) del compuesto **10**, en 200 mL de acetona, y 8 g (57.8 mmol) de  $K_2CO_3$ . La reacción se dejó en agitación y calentamiento a reflujo por 24 horas. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina. Una vez que se observó la ausencia de uno de los reactantes se consideró concluida la reacción, se filtró la mezcla sobre celita. Se destiló el disolvente, y el producto se purificó con lavados de hexano. Obteniéndose 8.3 g (22.80 mmol) del compuesto **11**, un sólido blanco con un rendimiento del 95.8 %.

#### Caracterización:

**Punto de fusión:** 110- 112 °C.

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta_H$ , (ppm):** 2.46 (s, 3H,  $CH_3$ ), 3.92 (s, 6H,  $CH_3$ ), 7.35 (d, 2H, Ar,  $J= 8.2$  Hz), 7.72 (d, 2H, Ar,  $J= 8.4$  Hz), 7.84 (d, 2H, Ar,  $J= 12$  Hz), 8.56 (s, 1H, Ar) (Espectro 26).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz)  $\delta_C$ , (ppm):** 21.5 ( $CH_3$ ), 52.5 ( $CH_3-O$ ), 127.4, (Ar), 128.2, 128.9, 129.8, 131.6 ( $Ar_{ipso}$ ), 132.1 ( $Ar_{ipso}$ ), 145.8 ( $Ar_{ipso}$ ), 149.3 ( $Ar_{ipso}$ ), 164.6 ( $C=O$ ) (Espectro 27).

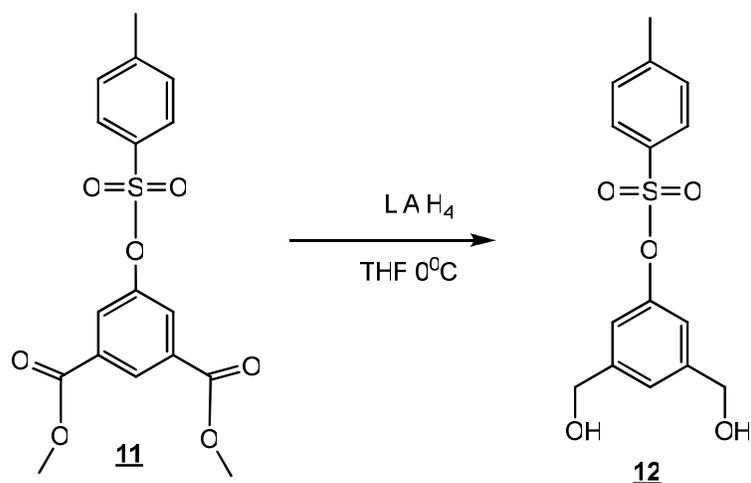
**IR ( $KBr$ ,  $cm^{-1}$ ):** 3427, 2957, 1725, 1594, 1318, 1096, 920, 664 (espectro 28).

**UV  $\lambda_{max}$  (nm):** 234, 290 (Espectro 29).

**EM ( $FAB^+$ ) m/z:** 364 (Espectro 30).

**Análisis elemental calc.**  $C_{17}H_{16}O_7S$ ; C 56.04, H 4.43 %.

#### 5.5.4. Síntesis del -4-metilfenilsulfonato de 3,5-bis(hidroximetil) fenilo (12)



**Esquema 7**

Una solución de 5 g (13.7 mmol) del compuesto **11** en 40 mL de THF, se le adicionó gota a gota a una suspensión de 1.3 g (34.2 mmol) de  $\text{LiAlH}_4$  en 100 mL THF. La reacción se dejó en agitación y en atmósfera de nitrógeno durante 24 horas a temperatura ambiente. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina. Una vez que se observó la ausencia de uno de los reactantes se consideró concluida la reacción, se adicionaron unas gotas de agua. La mezcla resultante fue filtrada sobre celita lavando el precipitado con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Obteniéndose 2.5 g (8.11 mmol) del compuesto **12**, un sólido amarillo con un rendimiento del 59.10 %.

#### **Caracterización:**

**Punto de Fusión:** 100- 102 °C.

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ , (ppm):** 2.44 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.60 (an, 2H, OH), 4.54 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 6.90 (s, 2H, Ar), 7.24 (s, 1H, Ar), 7.30 (d, 2H, Ar,  $J= 8.2$  Hz), 7.70 (d, 2H, Ar,  $J= 8.2$  Hz) (Espectro 31).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta_{\text{C}}$ , (ppm):** 21.3 ( $\text{CH}_3$ ), 63.2 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 118.5 (Ar), 123.0 (Ar), 128.0 (Ar), 129.4 (Ar), 132.1 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 143.7 (Ar), 145.0 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 149.3 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ) (Espectro 32).

**IR ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3281, 1595, 1449, 1282, 1022, 884, 767, 549 (Espectro 33).

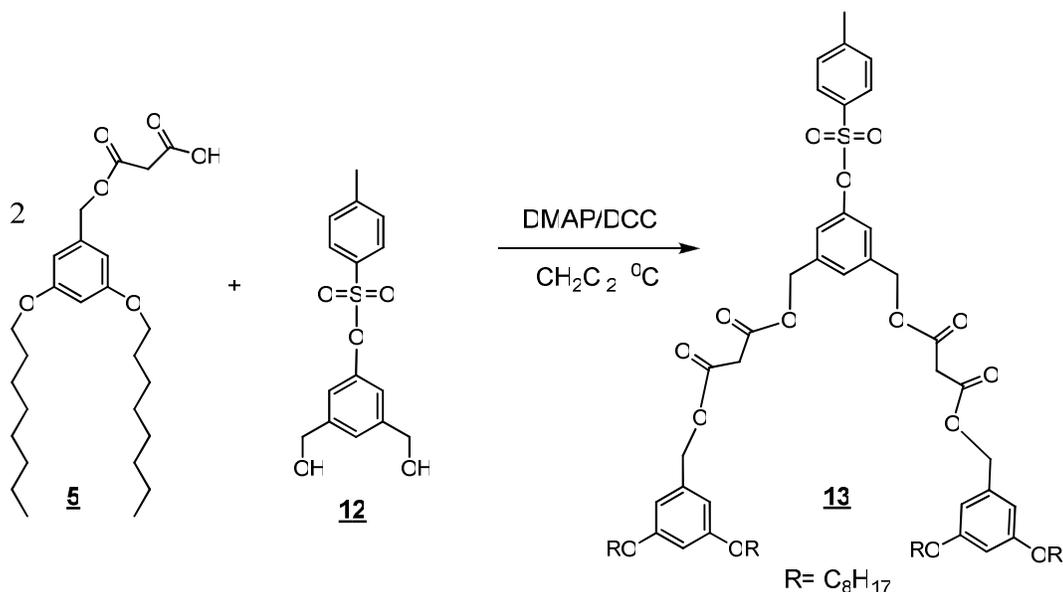
**UV  $\lambda_{\text{max}}$  (nm):** 228, 263 (Espectro 34).

**EM (IE)  $m/z$ :** 308 (Espectro 35).

**Análisis elemental calc.**  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}$ ; C 58.43, H 5.23 %.

## 5.6. Síntesis de bismalonatos de primera y segunda generación

### 5.6.1. Síntesis del 3,5-bis(octiloxi)fenilo-metilo(5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato (**13**)



Esquema 8

Se adicionó 1,3-diciclohexilcarbodiimida, (DCC) 2.05 g (9.9 mmol), a una disolución de compuesto **12**, 1.1 g (3.6 mmol), compuesto **5**, 5g (11.1mmol), y 4-dimetilaminopiridina (DMAP), 1.2 g (9.8 mmol), en 85 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . La disolución resultante se mantuvo en agitación durante 36 horas. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina. Una vez que se observó la ausencia de uno de los reactantes se consideró concluida la reacción, posteriormente la mezcla fue filtrada sobre celita y el disolvente se destiló. Finalmente el producto crudo fue purificado por cromatografía en columna de silica gel empleando una mezcla hexano-acetato de etilo 40:60. Obteniéndose 4.5 g (3.83 mmol) del compuesto **13**, un líquido incoloro con un rendimiento del 34.5 %.

#### Caracterización:

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ , (ppm):** 0.88 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 5.6$  Hz), 1.28 (an, 40H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.43 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.44 (s, 4H, C- $\text{CH}_2$ -C), 3.90 (t, 8H,  $\text{CH}_2$ -O,  $J = 6.4$  Hz), 4.58 (d, 4H,  $\text{CH}_2$ -O,  $J = 5.0$  Hz), 5.07 (d, 4H,  $\text{CH}_2$ -O,  $J = 3.6$  Hz), 6.39 (t, 2H, Ar,  $J = 6.4$  Hz), 6.45 (d, 4H, Ar,  $J = 6.2$  Hz), 6.84 (an, 1H, Ar), 6.98 (an, 2H, Ar), 7.30 (d, 2H, Ar,  $J = 8$  Hz), 7.69 (d, 2H, Ar,  $J = 8.4$  Hz) (Espectro 36).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ<sub>C</sub>, (ppm):** 14.0 (CH<sub>3</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 41.4 (CH<sub>2</sub>-C=O), 67.1 (CH<sub>2</sub>-O), 67.9 (CH<sub>2</sub>-O), 101.0 (Ar), 106.3 (Ar), 121.5 (Ar), 125.6 (Ar), 128.4 (Ar), 129.7 (Ar), 132.1 (Ar<sub>ipso</sub>), 137.0 (Ar<sub>ipso</sub>), 137.6 (Ar<sub>ipso</sub>), 145.4 (Ar<sub>ipso</sub>), 149.7 (Ar<sub>ipso</sub>), 160.4 (Ar-O), 165.9 (C=O), 166.1 (C=O) (Espectro 37).

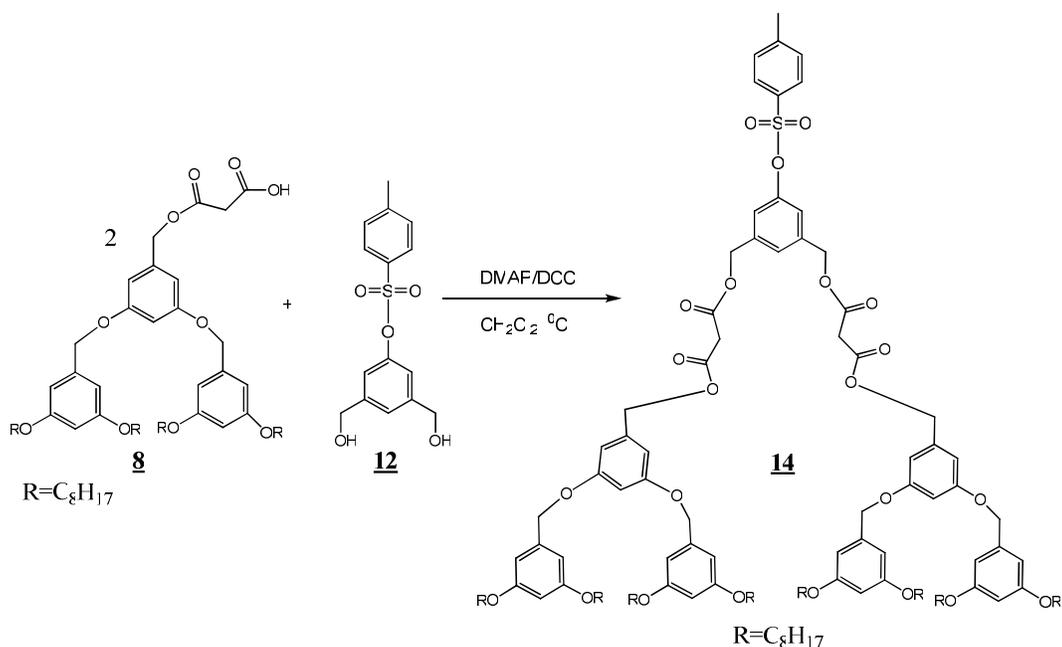
**IR (película) (cm<sup>-1</sup>):** 3324, 2928, 2857, 2119, 1743, 1600, 1166, 1065, 834 (Espectro 38).

**UV λ<sub>max</sub> (nm):** 231, 282 (Espectro 39).

**EM (FAB<sup>+</sup>) m/z:** 1172 (Espectro 40).

**Análisis elemental calc.** C<sub>67</sub> H<sub>96</sub> O<sub>15</sub> S; C 68.57, H 8.25 %.

### 5.6.2. Síntesis del 3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)benzil-5(-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato (**14**)



#### Esquema 9

Se adicionó 1,3-diciclohexilcarbodiimida (DCC), 0.3 g (1.4 mmol), a una disolución de compuesto **12**, 0.17 g (0.5 mmol), compuesto **8**, 0.8 g (0.8 mmol), y 4-dimetilaminopiridina (DMAP), 0.2 g (1.6 mmol), en 35 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en atmósfera de N<sub>2</sub>. La disolución resultante se mantuvo en agitación durante 36 horas. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina. Una vez que se observó la ausencia de uno de los reactantes se consideró concluida la reacción posteriormente la mezcla fue filtrada sobre celita y el disolvente se destiló. Finalmente el producto crudo fue purificado por cromatografía en columna de sílica gel.

---

---

Empleando una mezcla hexano-acetato de etilo 50:50. Obteniéndose 0.4 g (0.18 mmol) el compuesto **14**, un líquido incoloro transparente con un rendimiento del 22.2 %

**Caracterización:**

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ<sub>H</sub>, (ppm):** 0.88 (t, 24H, CH<sub>3</sub>, *J*= 5.4 Hz), 1.28 (an, 80H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.46 (s, 4H, C-CH<sub>2</sub>-C), 3.92 (t, 16H, CH<sub>2</sub>-O, *J*= 6.6), 4.56 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 4.91 (s, 8H, CH<sub>2</sub>-O), 5.12 (s, 6H, CH<sub>2</sub>-O), 6.40 (t, 4H, Ar, *J*= 2.1 Hz), 6.54 (t, 12H, Ar, *J*= 3.3 Hz), 6.85 (an, 1H, Ar), 6.97 (an, 2H, Ar), 7.32 (d, 2H, Ar, *J*= 12 Hz), 7.69 (d, 2H, Ar, *J*= 10.8 Hz) (Espectro 41).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ<sub>C</sub>, (ppm):** 14.0 (CH<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 26.0 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 41.3 (CH<sub>2</sub>-C=O), 63.9 (CH<sub>2</sub>-O), 66.0 (CH<sub>2</sub>-O), 68.0 (CH<sub>2</sub>-O), 70.0 (CH<sub>2</sub>-O), 100.7 (Ar), 101.8 (Ar), 105.7 (Ar), 106.9 (Ar), 120.3 (Ar), 124.4 (Ar), 128.4 (Ar), 129.7 (Ar), 132.2 (Ar<sub>ipso</sub>), 137.2 (Ar<sub>ipso</sub>), 138.7 (Ar<sub>ipso</sub>), 143.6 (Ar), 145.4 (Ar<sub>ipso</sub>), 149.6 (Ar<sub>ipso</sub>), 159.9 (Ar-O), 160.4 (Ar-O), 166.1 (C=O), 171.1 (C=O) (Espectro 42).

**IR (película) (cm<sup>-1</sup>):** 3400, 2927, 2856, 1738, 1598, 1458, 1166, 1058, 833 (Espectro 43).

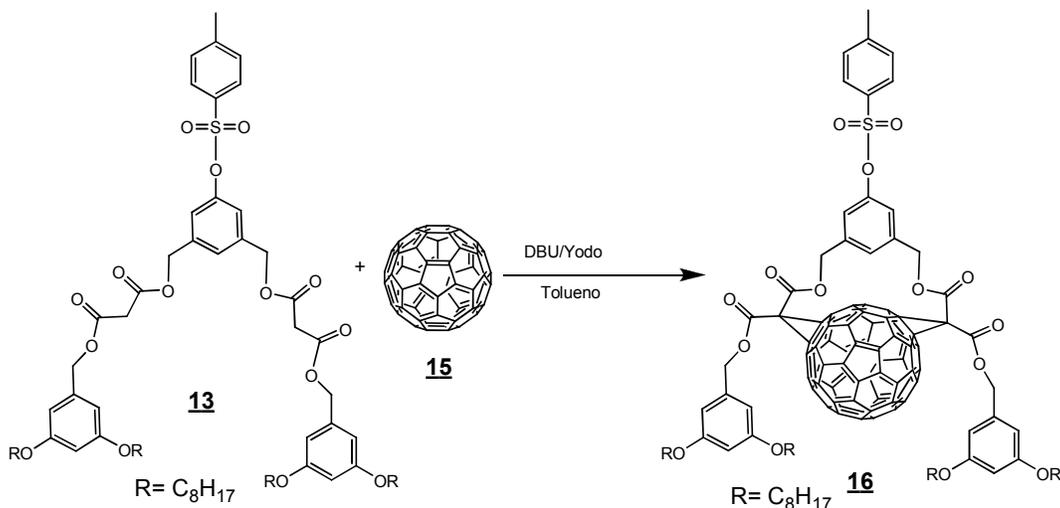
**UV λ<sub>max</sub> (nm):** 231, 282 (Espectro 44).

**EM (Electrospray) m/z:** 2109 (Espectro 45).

**Análisis elemental calc.** C<sub>127</sub> H<sub>184</sub> O<sub>23</sub>S; C 72.26, H 8.79 %.

## 5.7. Síntesis de dendrón de primera y segunda generación

### 5.7.1. Síntesis del dendrón de primera generación compuesto (16)



Esquema 10

Se disolvió 0.6 g (0.9 mmol) de fulereno C<sub>60</sub> **15** en 640 mL de tolueno la disolución se colocó a reflujo y en agitación constante durante 2 h. Después la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó el compuesto **13**, 1 g (0.8 mmol), yodo 0.4 g (1.7 mmol), posteriormente se adicionó DBU, 6.4 g (42.63 mmol). La disolución resultante se mantuvo en agitación durante 120 horas. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina. Una vez que se observó la ausencia de uno de los reactantes se consideró concluida la reacción. Posteriormente la mezcla fue filtrada sobre celita y el disolvente evaporado. La mezcla fue purificada en columna cromatografía, usando como eluyente 40:60 hexano/acetato de etilo. Obteniéndose 0.6 g (0.31 mmol) el compuesto **16**, un sólido de color café con un rendimiento del 37.2 %.

#### Caracterización:

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ<sub>H</sub>, (ppm):** 0.87 (t, 12H, CH<sub>3</sub>, *J*= 5.6 Hz), 1.27 (an, 40H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (an, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.91 (an, 8H, C-CH<sub>2</sub>-C), 4.62 (t, 4H CH<sub>2</sub>-O, *J*= 7.7 Hz), 5.08 (an, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 6.40 (an, 6H, Ar), 70.7 (an, 1H, Ar), 7.11 (an, 2H, Ar), 7.22 (d, 2H, Ar, *J*= 5.3 Hz), 7.67 (an, 2H, Ar) (Espectro 46).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ<sub>C</sub>, (ppm):** 14.0 (CH<sub>3</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 65.1 (CH<sub>2</sub>-O), 68.0 (CH<sub>2</sub>-O), 70.0 (CH<sub>2</sub>-O), 101.2 (Ar), 101.8 (Ar), 105.7 (Ar), 106.3 (Ar), 112.5 (C<sub>60</sub>), 115.9 (C<sub>60</sub>), 120.3 (Ar), 124.4 (Ar), 128.4 (Ar), 129.7 (Ar), 132.2 (Ar<sub>ipso</sub>), 134.3 (C<sub>60</sub>), 135.7 (C<sub>60</sub>), 136.1 (C<sub>60</sub>),

---

136.5 (C<sub>60</sub>), 137.2 (C<sub>60</sub>), 137.7 (C<sub>60</sub>), 138.2 (C<sub>60</sub>), 138.7 (C<sub>60</sub>), 140.0 (C<sub>60</sub>), 141.0 (C<sub>60</sub>), 141.1 (C<sub>60</sub>), 142.2 (C<sub>60</sub>), 142.6 (C<sub>60</sub>), 143.1 (C<sub>60</sub>), 143.5 (C<sub>60</sub>), 143.6 (C<sub>60</sub>), 143.7 (C<sub>60</sub>), 143.9 (C<sub>60</sub>), 144.1 (C<sub>60</sub>), 144.3(C<sub>60</sub>), 144.9 (C<sub>60</sub>), 144.9 (C<sub>60</sub>), 145.1 (C<sub>60</sub>), 145.3 (C<sub>60</sub>), 145.4 (Ar<sub>ipso</sub>), 144.5 (C<sub>60</sub>), 145.5 (C<sub>60</sub>), 145.7 (C<sub>60</sub>), 146.0 (C<sub>60</sub>), 147.2 (C<sub>60</sub>), 147.4 (C<sub>60</sub>), 148.5 (C<sub>60</sub>), 149.6 (Ar<sub>ipso</sub>), 157.9 (C<sub>60</sub>), 159.9 (Ar-O), 160.4 (Ar-O), 166.1 (C=O), 171.1 (C=O) (Espectro 47).

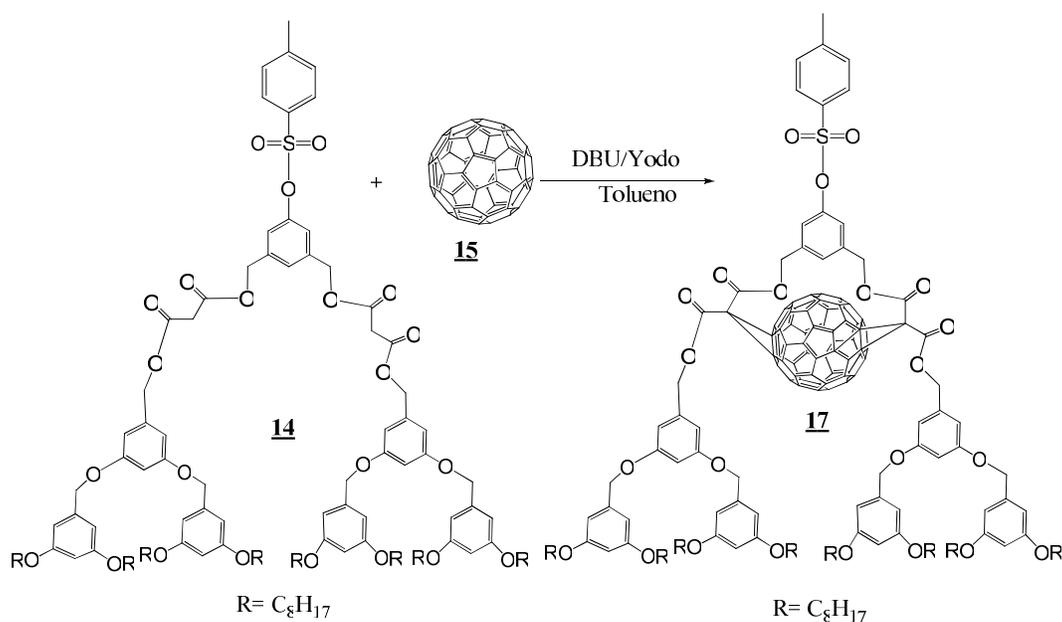
**IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>):** 3443, 2927, 2855, 1747, 1599, 1457, 1378, 1164, 1066 (Espectro 48).

**UV λ<sub>max</sub> (nm):** 233 (Espectro 49).

**EM (Electrospray) m/z:** 1888 (Espectro 50).

**Análisis elemental calc.** C<sub>127</sub> H<sub>92</sub> O<sub>15</sub>S; C 80.70, H 4.91 %.

### 5.7.2. Síntesis del dendrón de segunda generación compuesto (17)



Se disolvió 0.06 g (0.08 mmol) de fullereno  $C_{60}$  **15** en 65 mL de tolueno la disolución se colocó a reflujo y en agitación constante durante 1 h. Después la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se adicionó el compuesto **14**, 0.18 g (0.08 mmol), yodo 0.04 g (0.17 mmol), posteriormente se adicionó DBU, 0.06 g (0.42 mmol). La disolución resultante se mantuvo en agitación durante 144 horas. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de **14** se detuvo la reacción, posteriormente la mezcla fue filtrada sobre celita y el disolvente evaporado. La mezcla fue purificada en columna cromatografía, usando como eluyente 50:50 hexano-acetato de etilo. Obteniéndose 0.08 g (0.02 mmol) del compuesto **17**, sólido de color café con un rendimiento del 33.3 %.

#### Caracterización:

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta_H$ , (ppm):** 0.88 (t, 24H,  $CH_3$ ,  $J= 6.4$  Hz), 1.27(an, 80H,  $CH_2$ ), 1.83 (m, 16H,  $CH_2$ ), 2.41 (s, 3H,  $CH_3$ ), 3.92 (an, 16H,  $CH_2-O$ ), 4.86 (an, 16H,  $CH_2-O$ ), 6.40 (an, 4H, Ar), 6.52 (an, 12H, Ar), 6.80 (s, 2H, Ar), 7.08 (s, 3H, Ar), 7.67 (an, 4H, Ar) (Espectro 51).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz)  $\delta_C$ , (ppm):** 14.0 ( $CH_3$ ), 21.5 ( $CH_3$ ), 22.6 ( $CH_2$ ), 24.0 ( $CH_2$ ), 29.2 ( $CH_2$ ), 29.3 ( $CH_2$ ), 31.7 ( $CH_2$ ), 65.1 ( $CH_2-O$ ), 68.0 ( $CH_2-O$ ), 101.2 (Ar), 101.8 (Ar), 105.7 (Ar), 106.3 (Ar), 112.5 ( $C_{60}$ ), 115.9 ( $C_{60}$ ), 120.3 (Ar), 124.4 (Ar),

---

---

128.4 (Ar), 129.7 (Ar), 132.2 (Ar<sub>ipso</sub>), 134.3 (C<sub>60</sub>), 135.7 (C<sub>60</sub>), 136.1 (C<sub>60</sub>), 136.5 (C<sub>60</sub>), 137.2 (C<sub>60</sub>), 37.7 (C<sub>60</sub>), 138.2 (C<sub>60</sub>), 138.4 (C<sub>60</sub>), 138.5 (C<sub>60</sub>), 136.6 (C<sub>60</sub>), 138.4 (C<sub>60</sub>), 138.5 (C<sub>60</sub>), 138.7 (C<sub>60</sub>), 140.0 (C<sub>60</sub>), 141.0 (C<sub>60</sub>), 141.1 (C<sub>60</sub>), 142.2 (C<sub>60</sub>), 142.6 (C<sub>60</sub>), 143.1 (C<sub>60</sub>), 143.5 (C<sub>60</sub>), 143.6 (C<sub>60</sub>), 143.7 (C<sub>60</sub>), 143.9 (C<sub>60</sub>), 144.1 (C<sub>60</sub>), 144.3(C<sub>60</sub>) , 144.9 (C<sub>60</sub>), 144.9 (C<sub>60</sub>), 145.1 (C<sub>60</sub>), 145.3 (C<sub>60</sub>), 145.4 (Ar<sub>ipso</sub>), 144.5 (C<sub>60</sub>), 145.5 (C<sub>60</sub>), 145.7 (C<sub>60</sub>), 146.0 (C<sub>60</sub>), 147.2 (C<sub>60</sub>), 147.4 (C<sub>60</sub>), 148.5 (C<sub>60</sub>), 149.6 (Ar<sub>ipso</sub>), 157.9 (C<sub>60</sub>), 159.9 (Ar-O), 160.3 (Ar-O), 166.0 (C=O), 167.1 (C=O) (Espectro 52).

**IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>):** 3423, 2928, 1718, 1597, 1454, 1376, 1165, 1058, 837 (Espectro 53).

**UV λ<sub>max</sub> (nm):** 232 (Espectro 54).

**EM (Electrospray) m/z:** 2825 (Espectro 55).

**Análisis elemental calc.** C<sub>187</sub> H<sub>180</sub> O<sub>23</sub>S; C 79.43, H 6.42 %.

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

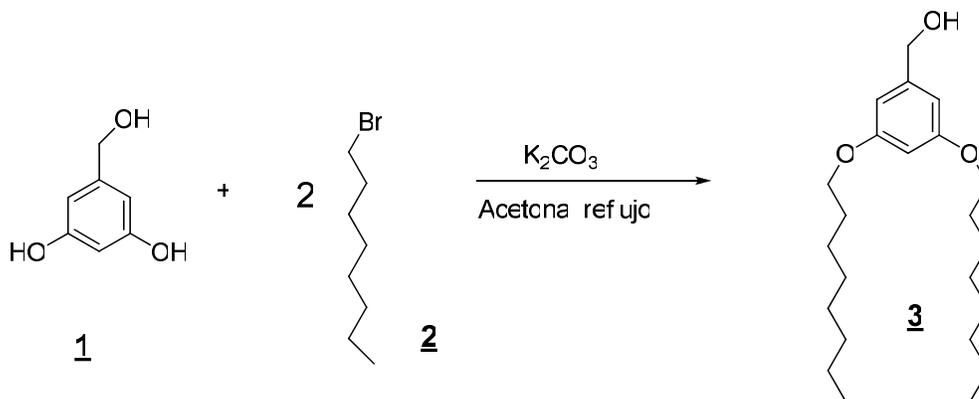
### 6.1. Síntesis de dendrones de primera generación

En los últimos años los requerimientos de macromoléculas cada vez más precisas en su tamaño y arquitectura, así como en el control de sus propiedades fisicoquímicas, ha ido en aumento. Inicialmente los polímeros cubrían en gran medida estos requerimientos, sin embargo, los polímeros carecen de un orden definido en su estructura, y aunque en general la forma de los polímeros es lineal, circular o hiperramificada, no hay un control durante su síntesis, haciendo que durante el proceso de polimerización no se tenga un control exacto del tamaño del polímero obtenido.

Los dendrímeros son un grupo de macromoléculas que presentan una perfección en su arquitectura, sin dejar un solo sitio sin reaccionar, a diferencia de los polímeros en los que se pueden encontrar sitios no reaccionantes, por el control que se ejerce durante su síntesis, ya que esta se realiza etapa por etapa sin dejar sitios sin reaccionar. En el presente trabajo de investigación se realizó la síntesis de dendrones que en los brazos dendríticos presentara una molécula de fulereno  $C_{60}$ .

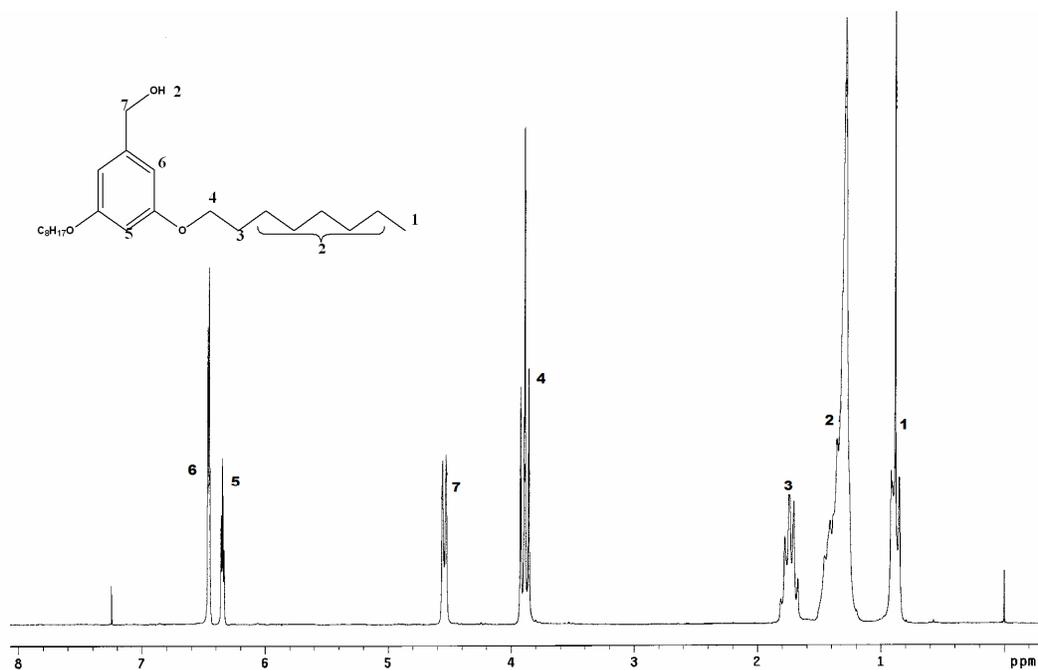
#### 6.1.1. Síntesis del (3,5-bis(octiloxi)fenil) metanol (3)

Inicialmente se realizó la síntesis del (3,5-bis(octiloxi)fenil) metanol **3**, partiendo del alcohol 3,5-dihidroxibencílico **1** mediante la síntesis de reacción de Williamson con el 1-bromooctano **2**. El cual se adicionó carbonato de potasio y acetona. La mezcla de reacción se dejó a reflujo por 48 h. con agitación constante en atmósfera de nitrógeno (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis del (3,5-bis(octiloxi)fenil) metanol (3)

Este compuesto fue inicialmente caracterizado por resonancia magnética nuclear de protones RMN  $^1\text{H}$  (Figura 1), en donde se puede observar a  $\delta_{\text{H}}$  0.88 una señal triple correspondiente a los grupos  $\text{CH}_3$  de las cadenas alifáticas, de igual manera se observa una señal ancha a  $\delta_{\text{H}}$  1.28 correspondiente a los grupos  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática. Una señal múltiple a  $\delta_{\text{H}}$  1.74 correspondiente a los grupos  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática. La señal del hidrógeno del grupo OH se encuentra traslapada en la señal ancha de los grupos  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática. Una señal triple a  $\delta_{\text{H}}$  3.89 correspondiente a los grupos  $\text{CH}_2\text{-O}$  de las cadenas alifáticas, con una constante de acoplamiento  $J= 5.6$  Hz, a  $\delta_{\text{H}}$  4.55 se observa una señal doble correspondiente al grupo  $\text{CH}_2\text{-O}$ , a  $\delta_{\text{H}}$  6.34 se observa una señal triple correspondiente al protón del grupo aromático, con una constante de acoplamiento  $J= 2.4$  Hz, en posición *para*, a  $\delta_{\text{H}}$  6.48 una señal doble que corresponde a los protones aromáticos, con una constante de acoplamiento  $J= 2.4$  Hz, en posición *orto*.

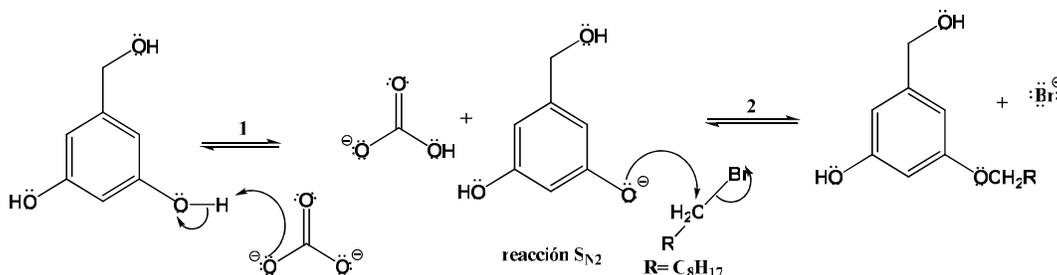


**Figura 1.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 3

En el espectro de IR. Se observó una banda a  $3343\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones del grupo OH. Mientras tanto en el espectro de masas se observa un ion molecular a  $364\text{ m/z}$  correspondientes a la masa del compuesto 3.

### 6.1.2. Mecanismo de la reacción de Williamson

En el (Esquema 2), se describe el mecanismo de reacción por el que ocurre la reacción de Williamson, como se puede observar que en un medio básico el carbonato de potasio abstrae el protón de uno de los grupos fenólicos y da lugar a la formación de un anión feniloxi y al bicarbonato (carbonato monoácido) de potasio. Posteriormente, ocurre el ataque nucleofílico (anión feniloxi) al metileno unido al metileno unido a bromo del bromuro de alquilo, mediante una sustitución nucleofílica de segundo orden ( $S_N2$ ), como se muestra en el segundo paso, para formar el derivado monosustituido. La repetición de los pasos 1 y 2 (esquema 2) sobre el grupo hidroxilo restante, forman el derivado disustituido.

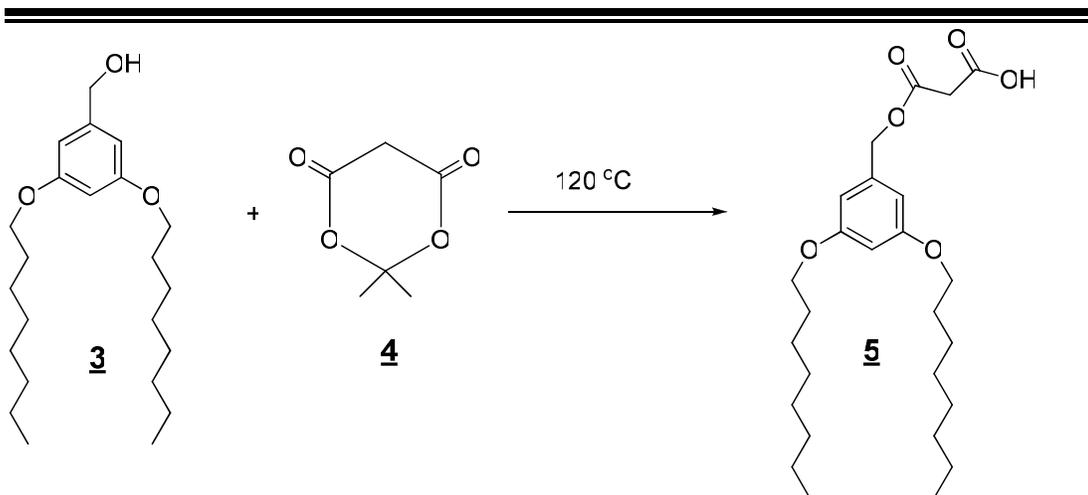


**Esquema 2.** Mecanismo de la reacción tipo Williamson

Una vez caracterizado el compuesto **3** se procedió a realizar una reacción de esterificación con el ácido de Meldrúm para obtener el ácido oxopropanoico **5**.

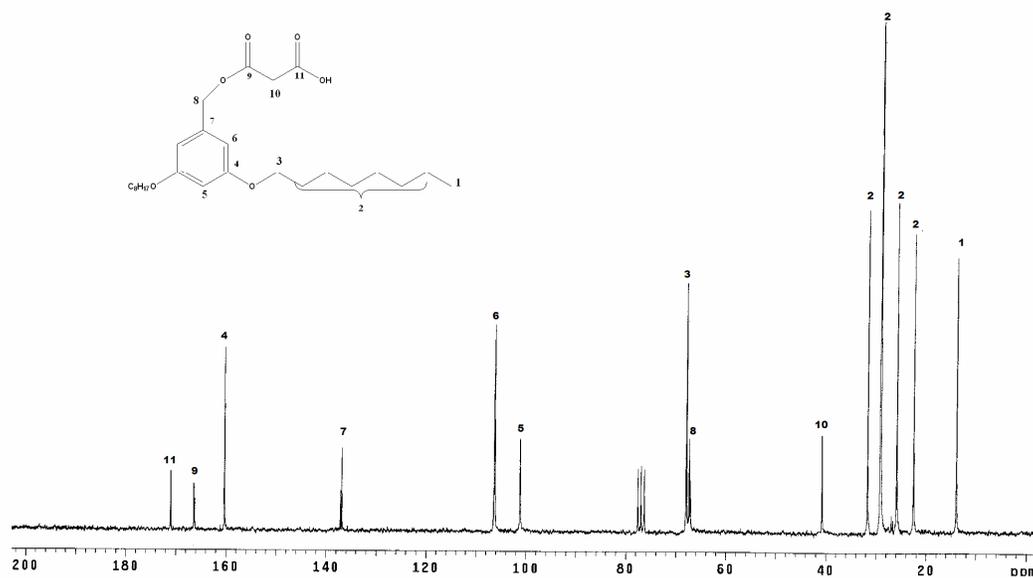
### 6.1.3. Síntesis del ácido 3-(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico **5**

Para la síntesis del intermediario del dendrón de primera generación, se emplearon el (3,5-bis(octiloxi)fenil) metanol **3** y el 2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (ácido de Meldrúm) **4** en atmósfera de nitrógeno, la mezcla de reacción se dejó en agitación constante y a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante 48 horas (Esquema 3).



**Esquema 3.** Síntesis del ácido 3-(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico **5**

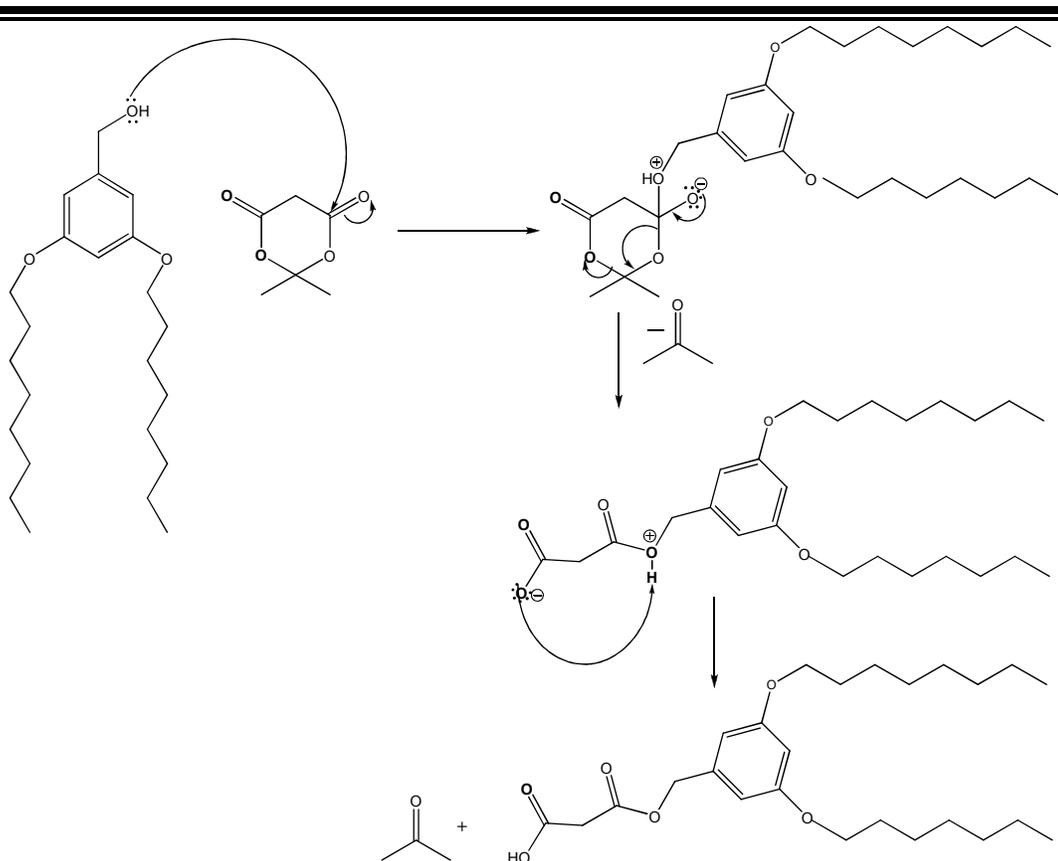
El ácido 3-(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico **5** fue caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$ , en el (Figura 2) se pueden observar las siguientes señales: a  $\delta_{\text{C}}$  14.0 una señal asignada al carbono del grupo metilo, a  $\delta_{\text{C}}$  22.5,  $\delta_{\text{C}}$  25.9,  $\delta_{\text{C}}$  29.2,  $\delta_{\text{C}}$  31.7 las señales asignadas a los carbonos de los grupos  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática, a  $\delta_{\text{C}}$  40.7 la señal asignada a los carbonos del grupo  $\text{CH}_2$  unido a los grupos carbonilos, a  $\delta_{\text{C}}$  67.3 y a  $\delta_{\text{C}}$  67.9 las señales asignadas a los carbonos de los grupos  $\text{CH}_2\text{-O}$ , a  $\delta_{\text{C}}$  101.1, 106.3 las señales asignadas carbonos de anillo aromático, a  $\delta_{\text{C}}$  136.9 la señal asignada a carbono  $\text{C}_{\text{ipso}}$  del anillo aromático, a  $\delta_{\text{C}}$  160.3 la señal asignada al carbono del anillo aromático unido a oxígeno y finalmente a  $\delta_{\text{C}}$  166.4, y 171.0 las señales asignadas a los carbonos de los grupos de ácido carboxilos. La formación del compuesto **5** fue confirmada por espectrometría de IR se observó una banda a  $3210\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones del grupo ácido carboxílico. Mientras tanto en el espectro de masas se observa un ión molecular a  $450\text{ m/z}$  correspondientes a la masa del compuesto **5**.



**Figura 2.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **5**

#### **6.1.4. Mecanismo de reacción esterificación con ácido de Meldrum**

En el (Esquema 4), se describe el mecanismo de reacción por el que ocurre la reacción de esterificación, el primer paso es el ataque del oxígeno hacia el grupo carbonilo posteriormente se forma el anión correspondiente, después el mismo anión mete sus pares de electrones donde se lleva acabo en un solo paso y se forma el ión malonato y acetona para después el ión malonato ataca al hidrógeno para formar el ácido oxopropanoico y acetona.



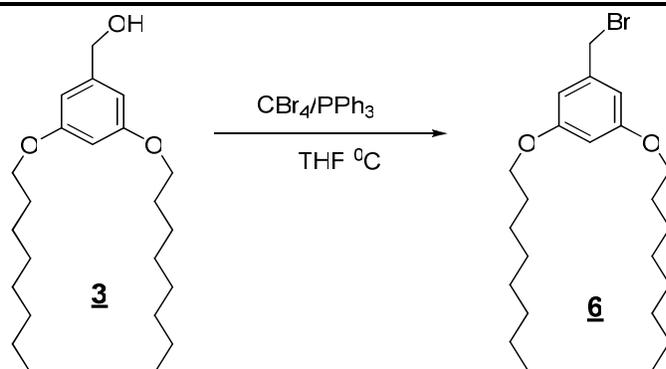
**Esquema 4.** Mecanismo de reacción de esterificación con el ácido de Meldrúm

Como se mencionó anteriormente, el crecimiento de los dendrones implica reacciones sucesivas de activación y acoplamiento, así que la siguiente etapa fue la conversión del alcohol **3** en el compuesto halogenado **6** con la finalidad de activar al dendrón de 1<sup>a</sup> generación para la siguiente etapa.

Una vez caracterizado el compuesto **3** en su totalidad por las técnicas espectroscópicas (RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, IR, UV, espectrometría de masas), se procedió a realizar una reacción de halogenación para obtener el compuesto **6**.

#### 6.1.5. Síntesis del 1-(bromometil)-3,5-bis(octiloxi) benceno **6**

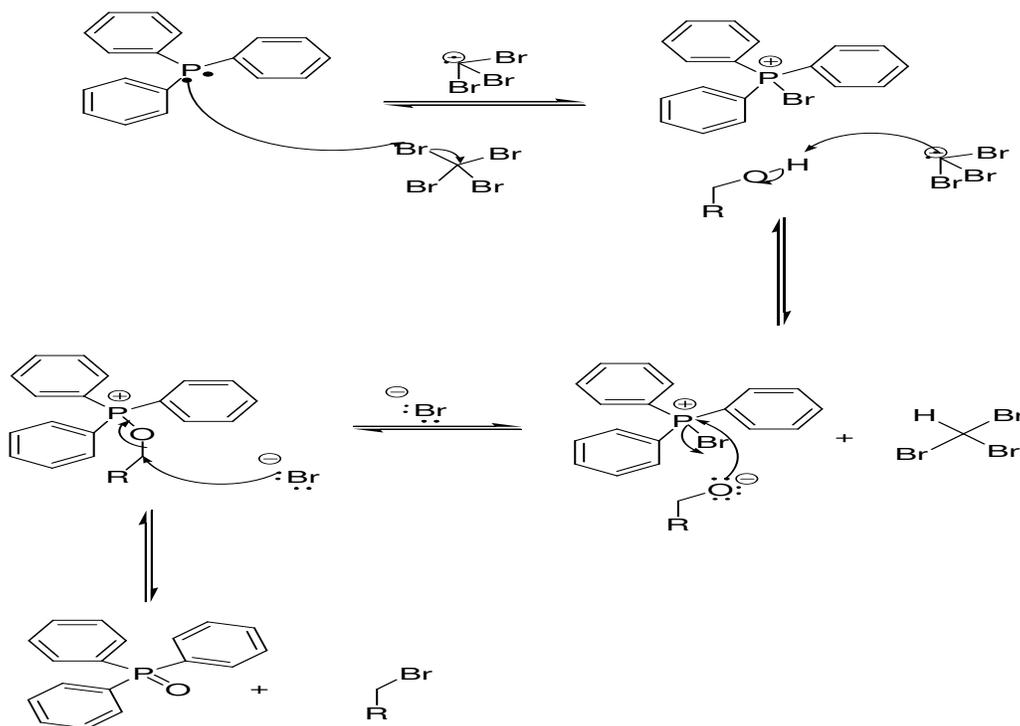
El compuesto **3** fue tratado con tetrabromuro de carbono en THF y trifenilfosfina. La reacción se dejó en un baño de hielo, bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante durante 8 h (Esquema 5).



**Esquema 5.** Síntesis del 1-(bromometil)-3,5-bis(octiloxi) benceno **6**

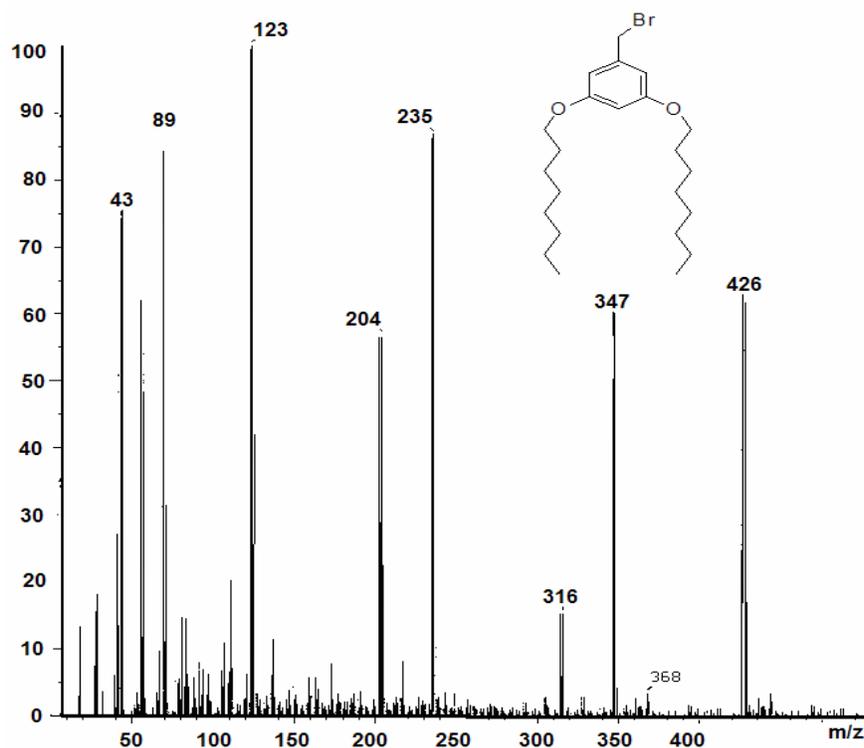
### 6.1.6. Mecanismo de reacción de bromación con trifenilfosfina y $\text{CBr}_4$

En el (Esquema 6), se describe el mecanismo de reacción de bromación, el par de electrones libres del fósforo de la trifenilfosfina, ataca al bromo del tetrabromuro de carbono, el cual da un catión bromotrifenílfosfonio y el anión tribromo metiluro. Este último extrae el protón del alcohol primario formando bromoformo y el oxígeno del anión generado, ataca al fósforo y desplaza el ion bromuro. Para posteriormente el ion bromuro ataca al metileno unido a oxígeno para formando oxido de trifenilfosfina y el bromuro de alquilo.



**Esquema 6.** Mecanismo de reacción de bromación con trifenilfosfina y  $\text{CBr}_4$

El compuesto 1-(bromometil)-3,5-bis(octiloxi) benceno **6** fue caracterizado por espectrometría de masas por impacto electrónico, en el espectro (Figura 3) se puede observar el ion molecular a 426 m/z unidades de masa atómica correspondiente al compuesto **6**. En el espectro de masas también se pueden observar un pico a 347 m/z correspondiente a la pérdida del bromo. Por otro lado en su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se observa una señal triple a  $\delta_{\text{H}}$  0.88 correspondiente a los grupos  $\text{CH}_3$  de las cadenas alifáticas, de igual manera se observa una señal ancha a  $\delta_{\text{H}}$  1.29 correspondiente a los grupos  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática. Una señal múltiple a  $\delta_{\text{H}}$  1.76 correspondiente a los grupos  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática. Un triple a  $\delta_{\text{H}}$  3.92 correspondiente a los grupos  $\text{CH}_2\text{-O}$  de las cadenas alifáticas, con una constante de acoplamiento  $J= 6.6$  Hz, a  $\delta_{\text{H}}$  4.40 se observa una señal simple correspondiente al grupo  $\text{CH}_2\text{-Br}$ , a  $\delta_{\text{H}}$  6.37 se observa una señal triple correspondiente al protón del grupo aromático, con una constante de acoplamiento  $J= 2.3$  Hz, en posición *para*, a  $\delta_{\text{H}}$  6.48 una señal doble que corresponde a los protones aromáticos, con una constante de acoplamiento  $J= 2.4$  Hz, en posición *orto*. En el espectro de IR no se observa la banda característica correspondientes a la vibraciones del grupo OH.



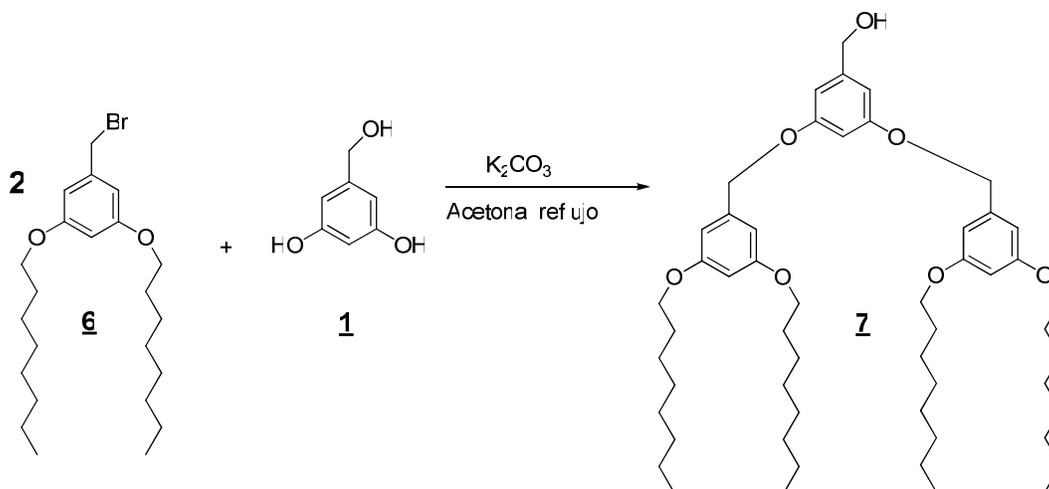
**Figura 3.** Espectro de masas del compuesto **6**

Como se mencionó anteriormente, el crecimiento de los dendrones implica reacciones sucesivas de activación y acoplamiento, así que la siguiente etapa fue el realizar una reacción de acoplamiento. Este caso, para el acoplamiento del dendrón activado de primera generación compuesto **6**, se hizo reaccionar el alcohol 3,5-dihidroxibencílico en presencia de carbonato de potasio como catalizador, obteniéndose el éter correspondiente.

## 6.2. Síntesis de dendrones de segunda generación

### 6.2.1. Síntesis del (3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)fenil) metanol **7**

El dendrón de segunda generación se obtuvo mediante una reacción tipo Williamson, para lo cual el compuesto **6** fue tratado con el alcohol 3,5-dihidroxibencílico con carbonato de potasio en acetona. La mezcla de reacción se calentó a temperatura de 80 °C en reflujo por 48 horas (Esquema 7).

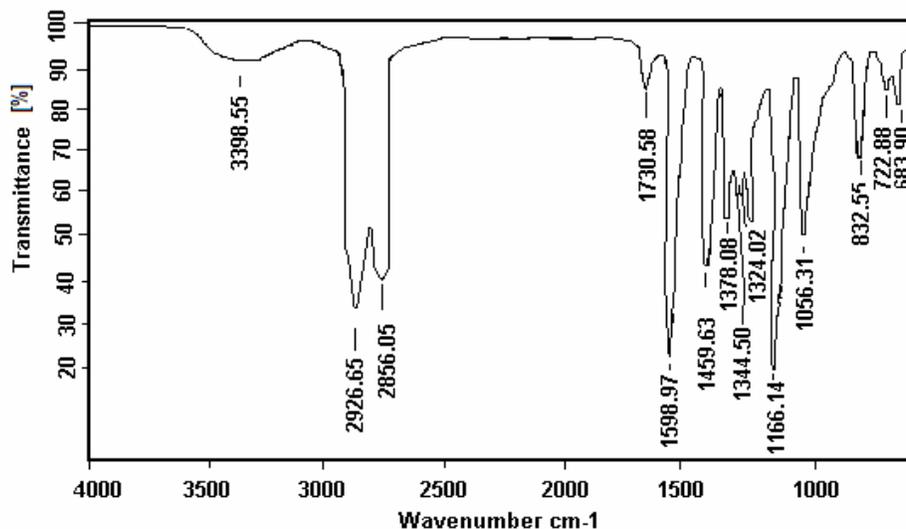


**Esquema 7.** Síntesis del (3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)fenil) metanol **7**

El compuesto **7** fue caracterizado por espectroscopía en el Infrarrojo FTIR (Figura 4), en donde se pueden observar tres bandas características: la primera a 3398 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones del grupo hidroxilo, la segunda banda a 2856 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones del enlace O-CH<sub>2</sub>, la tercera banda 1378 cm<sup>-1</sup> corresponde a

la vibración del enlace O-Ar. La presencia de estas bandas permitió confirmar la presencia de los grupos funcionales más representativos en la estructura del

compuesto **7**. La formación del (3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)fenil) metanol **7** Se confirmó por espectrometría de masas, empleando la técnica FAB<sup>+</sup> en donde se observó un ion molecular a 832 m/z correspondiente al peso del compuesto **7**, fue caracterizado por RMN <sup>13</sup>C en el (Espectro 20) se pueden observar las siguientes señales: a  $\delta_C$  14.0 una señal asignada al carbono del grupo metilo, a  $\delta_C$  22.6,  $\delta_C$  26.0,  $\delta_C$  29.2,  $\delta_C$  29.3,  $\delta_C$  31.8 las señales asignadas a los carbonos de los grupos CH<sub>2</sub> de la cadena alifática, a  $\delta_C$  65.3,  $\delta_C$  70.0, las señales asignadas a los carbonos del grupo CH<sub>2</sub>-O, a  $\delta_C$  100.7,  $\delta_C$  105.6 las señales asignadas a los carbonos de los anillos aromáticos a  $\delta_C$  138.9, 143.3 las señales asignadas a carbono C<sub>ipso</sub> del anillo aromático, a  $\delta_C$  160.1,  $\delta_C$  160.4, la señal asignada al carbono del anillo aromático unido a oxígeno.



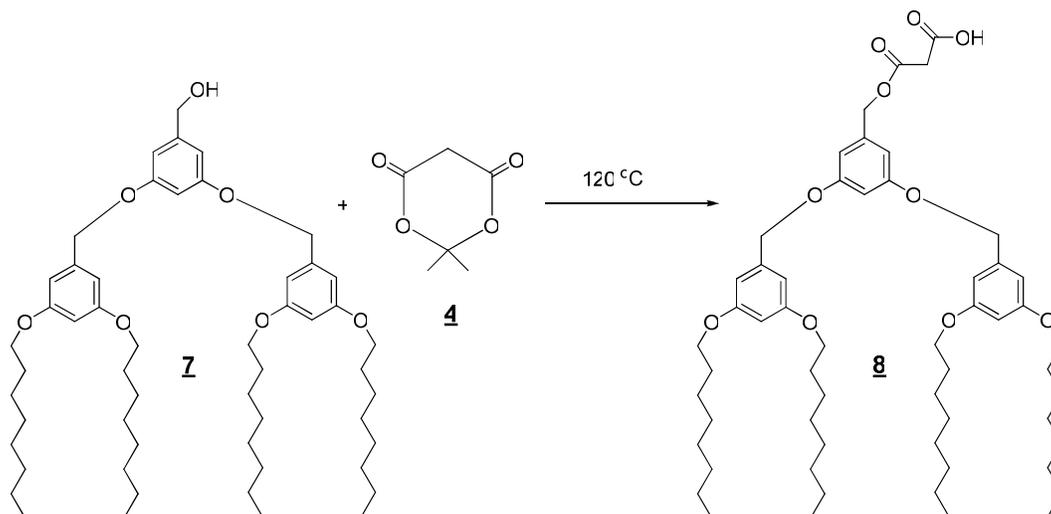
**Figura 4.** Espectro de IR del compuesto **7**

Una vez caracterizado el compuesto **7** se procedió a realizar una reacción de esterificación con el ácido de Meldrúm para obtener el ácido oxopropanoico **8**

### 6.2.2. Síntesis del ácido 3-(3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico **8**

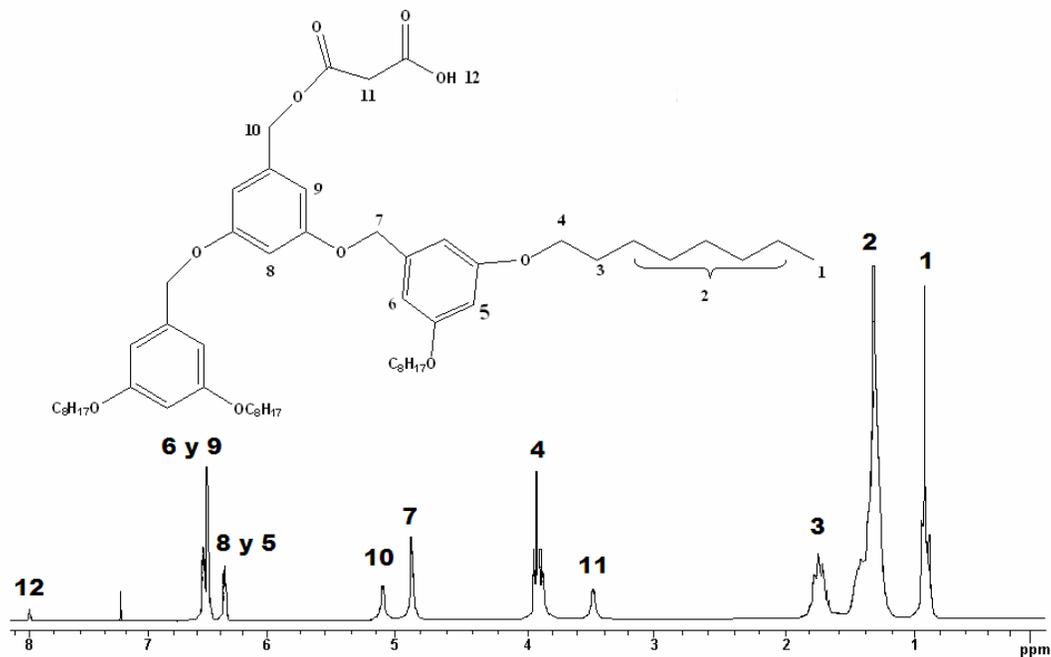
Una vez realizada la purificación y la caracterización del compuesto **7**, se procedió a realizar la esterificación, haciendo reaccionar el compuesto **7** con el 2-dimetil-1,3-

dioxano-4,6-diona (ácido de Meldrúm) en atmósfera de nitrógeno, la mezcla de reacción se dejó en agitación constante a 120 °C durante 48 h (Esquema 6).



**Esquema 6.** Síntesis del ácido 3-(3,5-bis(3,5- bis(octiloxi)benziloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico **8**

El compuesto **8** se caracterizó inicialmente por resonancia magnética nuclear de protones RMN  $^1\text{H}$  (Figura 5), en donde se puede observar a  $\delta_{\text{H}}$  0.88 una señal triple correspondiente a los grupos  $\text{CH}_3$  de las cadenas alifáticas, de igual manera se observaron dos señales anchas a  $\delta_{\text{H}}$  1.28 y a  $\delta_{\text{H}}$  1.75 correspondientes a los grupos  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática. Una señal simple a  $\delta_{\text{H}}$  3.49 correspondiente al grupo  $\text{CH}_2\text{-O}$ . Se observó una señal triple a  $\delta_{\text{H}}$  3.92 correspondiente a los grupos  $\text{CH}_2\text{-O}$  de las cadenas alifáticas, con una constante de acoplamiento  $J= 6.5$  Hz. A  $\delta_{\text{H}}$  4.90 y a  $\delta_{\text{H}}$  5.11 se observan dos señales simples correspondientes a los grupos  $\text{CH}_2\text{-O}$ , finalmente se pueden observar; a  $\delta_{\text{H}}$  6.38,  $\delta_{\text{H}}$  6.53, a  $\delta_{\text{H}}$  6.55, a  $\delta_{\text{H}}$  6.57 las señales correspondientes a los protones de los anillos aromáticos y a  $\delta_{\text{H}}$  8.02 se observa una señal simple que corresponde a un protón del ácido carboxílico. La formación del ácido 3-(3,5-bis(3,5- bis(octiloxi)benziloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico **8** en el espectro de IR no se observó la banda característica correspondiente a los grupos carboxílicos esto se debe predominan los grupos aromáticos y sobre todo los alifáticos sobre el grupo carboxílicos esa banda no se observa. Se confirmó por espectrometría de masas, empleando la técnica  $\text{FAB}^+$  en donde se observó un ion molecular a 918  $m/z$  correspondiente al peso del compuesto **8**.

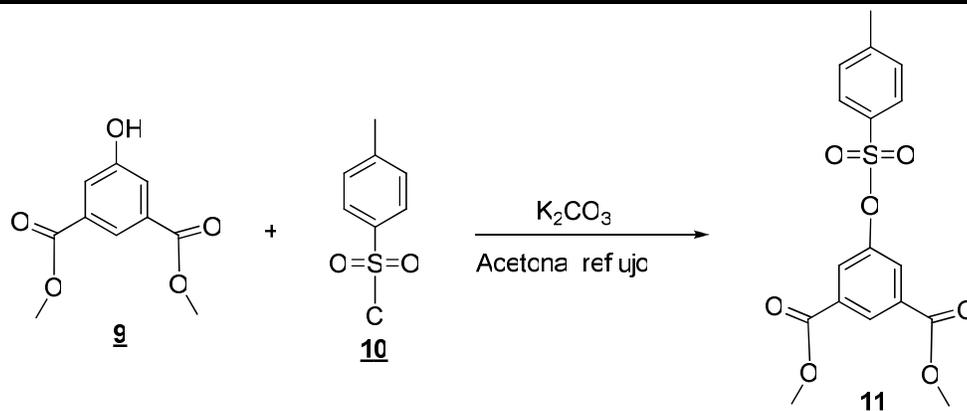


**Figura 5.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **8**

Una vez sintetizados y caracterizados los dendrones intermedios del ácido oxopropanoico **5** y **8** se procedió a realizar la síntesis del 4-metilfenilsulfonato de 3,5-bis(hidroxi metil) fenilo, para lo cual fue necesario realizar inicialmente una reacción de protección del grupo hidroxilo del 5-hidroxiisofталato de dimetilo **9**.

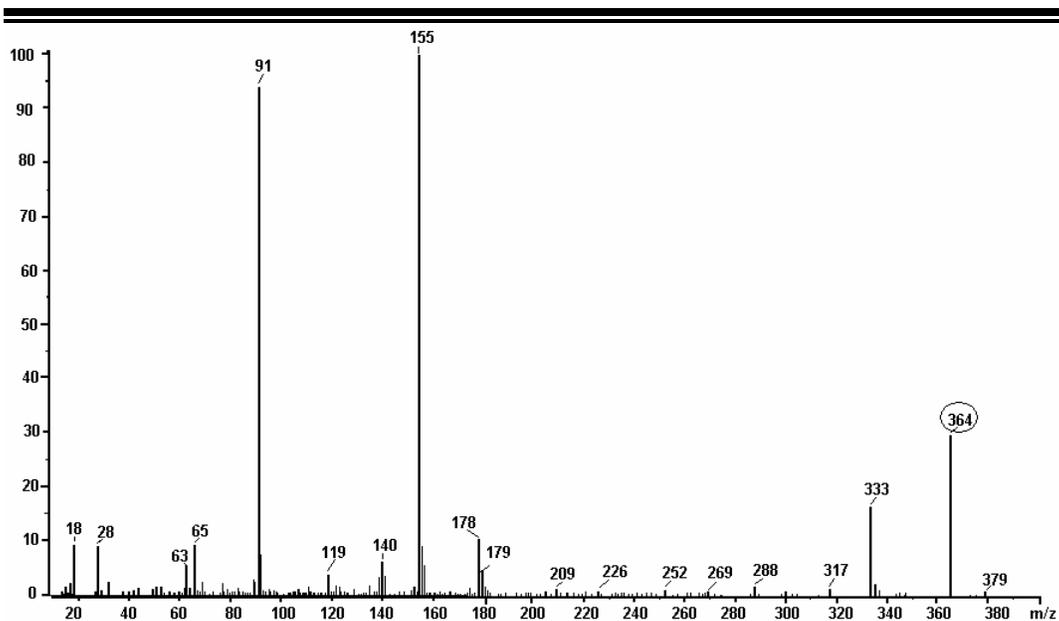
### 6.2.3 Síntesis del 5-(tosiloxi)isofталato de dimetilo **11**

Se protegió el grupo hidroxilo del 5-hidroxiisofталato de dimetilo **9** por medio de una reacción de esterificación con el cloruro de tosilo, carbonato de potasio en acetona a ebullición. La reacción se dejó en agitación constante y calentamiento a reflujo por 24 h (Esquema 7).



**Esquema 7.** Síntesis del 5-(tosiloxi)isofталato de dimetilo (**11**)

Este compuesto **11** fue caracterizado por espectrometría de masas utilizando la técnica de impacto electrónico. Mediante esta técnica se determinó la masa del compuesto, en el espectro de masas (Figura 6) se observa un pico correspondiente a una relación masa/carga de  $m/z = 364$ , que corresponde a la masa del compuesto **11**. En el espectro de IR se observó una banda a  $1725\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones del grupos esterés. La formación del dimetil 5-(tosiloxi)isofталato en donde se puede observar a  $\delta_{\text{H}}$  2.46 una señal simple correspondiente a los grupos CH<sub>3</sub> a  $\delta_{\text{H}}$  3.92 una señal simple correspondiente a los CH<sub>3</sub>-O, a  $\delta_{\text{H}}$  7.35 una señal doble correspondiente a los protones del los anillos aromáticos, con una constante de acoplamiento  $J = 8.2\text{ Hz}$ . a  $\delta_{\text{H}}$  7.72 una señal doble correspondiente a los protones del los anillos aromáticos, con una constante acoplamiento  $J = 8.4\text{ Hz}$ , a  $\delta_{\text{H}}$  7.84 una señal doble correspondiente a los protones del los anillos aromáticos, con una constante acoplamiento  $J = 12\text{ Hz}$ , a  $\delta_{\text{H}}$  8.56 una señal simple correspondientes al protón del anillo aromático.

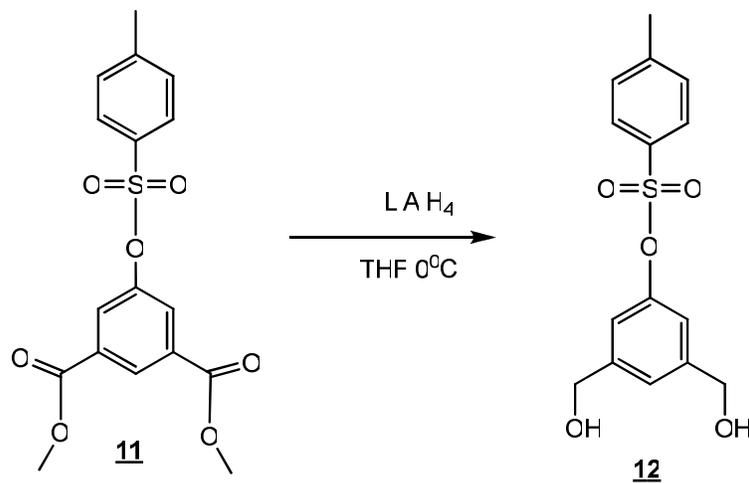


**Figura 6.** Espectro de masas del compuesto **11**

El rendimiento de la reacción de protección fue cuantitativo por lo que se procedió a la siguiente etapa del proyecto que fue la reducción de los grupos carboxilos.

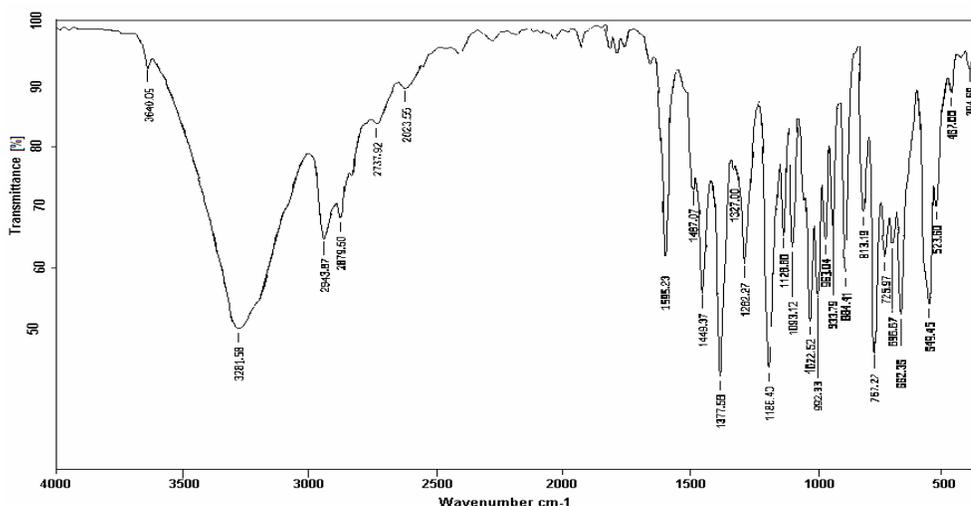
#### 6.2.4. Síntesis del 4-metilfenilsulfonato de 3,5-bis(hidroximetil) fenilo **12**

Una vez caracterizado el compuesto **11**, se procedió a efectuar la reducción para obtener el diol **12**. Para esto, el compuesto **11** fue tratado con hidruro de aluminio y litio en THF seco. La reacción se dejó en agitación y a temperatura ambiente, en atmósfera de nitrógeno durante 24 horas (Esquema 8).



**Esquema 8.** Síntesis del 4-metilfenilsulfonato de 3,5-bis(hidroximetil) fenilo **12**

La formación del compuesto **12** se confirmó por espectroscopía en el infrarrojo FTIR (Figura 7) en donde se puede observar una banda ancha a  $3281\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de los grupos hidroxilo. La formación del 4-metilfenilsulfonato de 3,5-bis(hidroxi)metil) fenilo **12** fue caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$  y en el (Espectro 32) se pueden observar las siguientes señales: a  $\delta_{\text{C}}$  23.1 una señal asignada al carbono del grupo metilo, a  $\delta_{\text{C}}$  63.2 una señal asignada al carbono del grupo  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  118.5,  $\delta_{\text{C}}$  123.0,  $\delta_{\text{C}}$  128.0,  $\delta_{\text{C}}$  143.7 las señales asignadas a los carbonos de los anillos aromáticos, a  $\delta_{\text{C}}$  132.1,  $\delta_{\text{C}}$  143.7,  $\delta_{\text{C}}$  145.0,  $\delta_{\text{C}}$  149.3, las señales asignadas a los carbonos  $\text{C}_{\text{ipso}}$  del anillo aromático. En el espectro de masas se observa un ion molecular a  $308\text{ m/z}$  correspondiente al compuesto **12**.



**Figura 7.** Espectro de IR del compuesto **12**

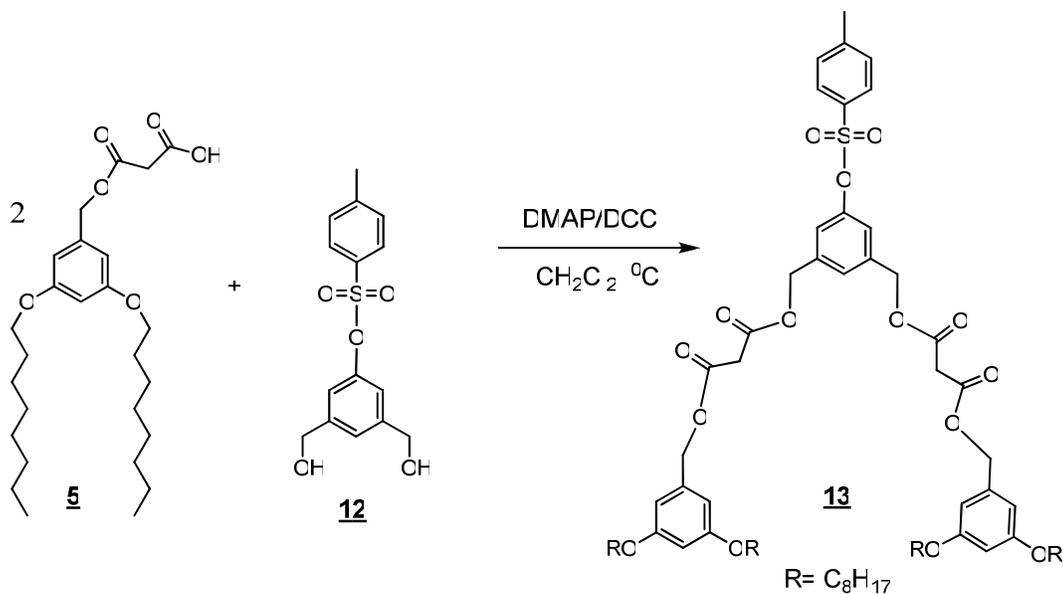
Una vez obtenido el diol **12** se procedió a realizar la reacción de acoplamiento con el intermediario activado de primera generación compuesto **5**.

### 6.3. Síntesis de bismalonatos de primera y segunda generación

#### 6.3.1. Síntesis del 3,5-bis(octiloxi)fenilo-metilo(5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato **13**

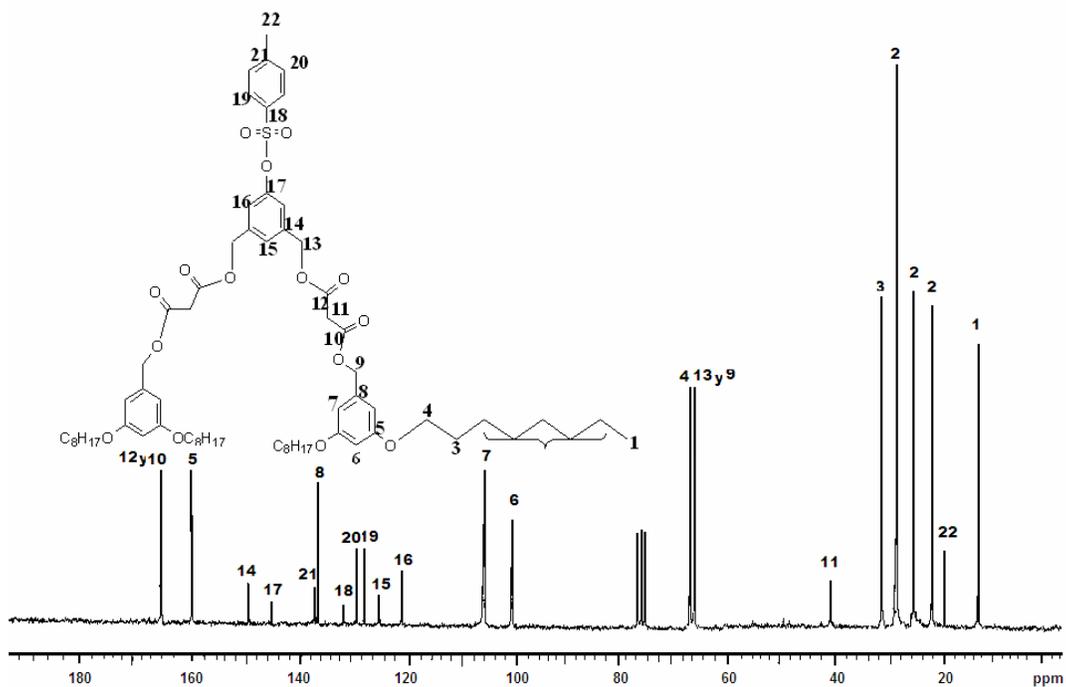
Para la obtención del bismalonato se realizó una reacción de acoplamiento entre el dendrón **5** con el compuesto **12** para obtener el bismalonato de primera generación. Para lo cual, se adicionó DCC y DMAP a una disolución que contiene los compuestos **5** y **12**

en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, la reacción se realizó en atmósfera de N<sub>2</sub> y agitación constante durante 36 horas (Esquema 9).



**Esquema. 9** Síntesis del 3,5-bis(octiloxi)fenilo-metilo(5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato **13**

El compuesto **13** fue caracterizado por RMN <sup>13</sup>C, en el (Figura 8) se pueden observar las siguientes señales; a  $\delta_C$  14.0, 21.6, 22.5, 25.9, 29.1, 29.2, y a 31.7 las señales asignadas a los carbonos de las cadenas alifáticas, a  $\delta_C$  41.4 la señal asignada a los carbonos del grupo CH<sub>2</sub> unido a los carbonilos, a  $\delta_C$  67.3, y a 67.9 las señales asignadas a los carbonos de los grupos CH<sub>2</sub>-O, a  $\delta_C$  101.1, 106.3, 121.5, 125.6, 128.4, 129.7 las señales asignadas a los carbonos de los anillos aromáticos, a  $\delta_C$  132.1, 137.0, 137.6, 145.4 las señales asignadas a los carbono C<sub>ipso</sub> de los anillos aromáticos, a  $\delta_C$  160.4 la señal asignada a los carbonos de los anillos aromáticos unidos a oxígeno y finalmente a  $\delta_C$  165.9, 166.1 las señales asignadas a los carbonos de los grupos carboxilos. En el espectro de IR se observó una banda a 2857 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la vibraciones del grupo CH<sub>2</sub>-O, también se observó una banda a 1743 correspondientes a la vibraciones del grupo ester. La formación del 3,5-bis(octiloxi)fenilo-metilo(5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato **13**. Se confirmó por espectrometría de masas, empleando la técnica en donde se observó un ion molecular a 1172 m/z correspondiente al peso del compuesto **13**.

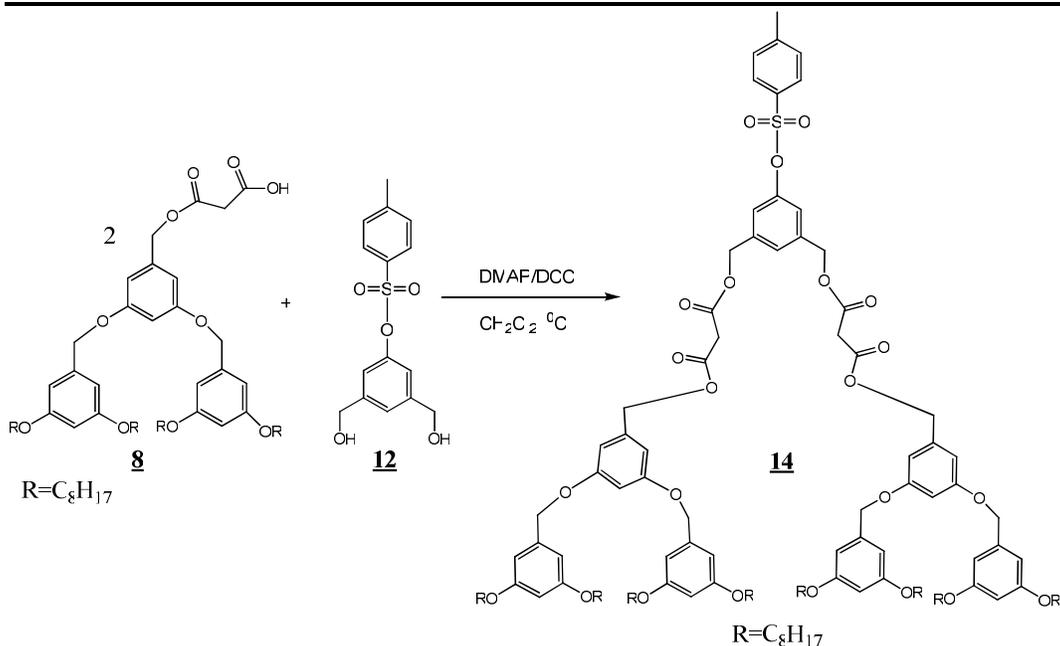


**Figura 8.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **13**

Empleando la misma metodología se realizó la síntesis del dendrón de segunda generación compuesto **14**.

### 6.3.2. Síntesis del 3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)benzil-5(-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato **14**

La síntesis del bismalonato se realizó mediante una reacción de acoplamiento entre el dendrón **8** y compuesto **12** para obtener el bismalonato de segunda generación. Se adicionaron DCC y DMAP a una disolución del compuesto **12** y el compuesto **8** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , la reacción se mantuvo en atmósfera de  $\text{N}_2$  y en agitación constante durante 36 horas (Esquema 10).

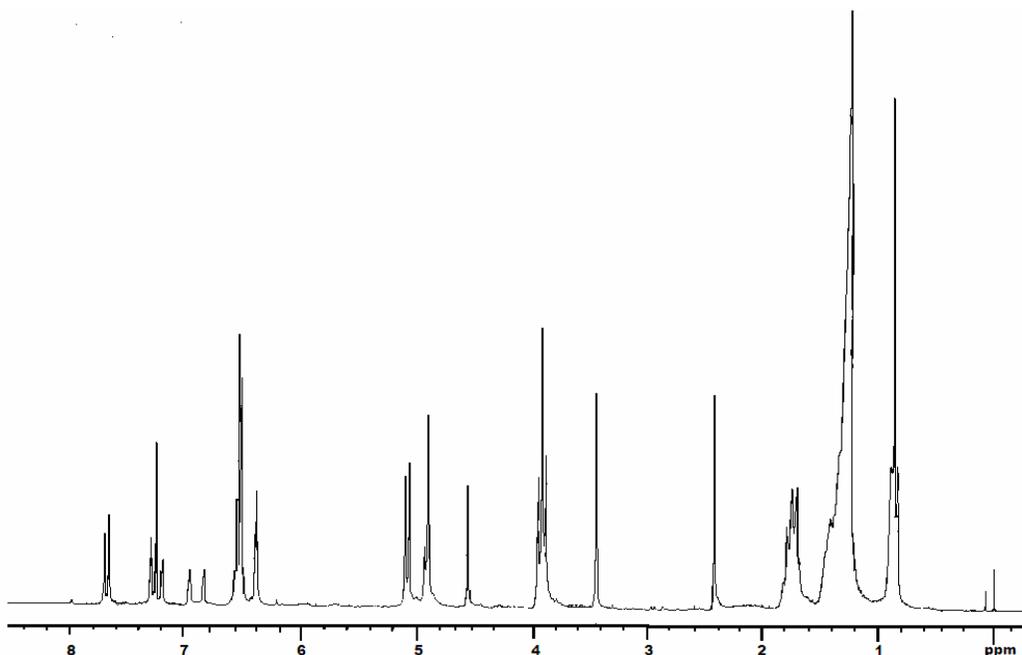


**Esquema. 10** Síntesis del 3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)benzil-5(-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato (**14**)

El compuesto **14** se caracterizó inicialmente por resonancia magnética nuclear de protones RMN  $^1\text{H}$  (Figura 9), en donde se pueden observar las siguientes señales; a  $\delta_{\text{H}}$  0.88 un triplete, señales anchas a  $\delta_{\text{H}}$  1.28, y a 1.75 correspondientes a los protones de la cadena alifática. Una señal simple a  $\delta_{\text{H}}$  2.42 correspondiente al grupo  $\text{CH}_3$  del tosilato. Una señal simple a  $\delta_{\text{H}}$  3.46 correspondiente al grupo  $\text{CH}_2$  del malonato. Se observó una señal triple a  $\delta_{\text{H}}$  3.92 correspondiente a los grupos  $\text{CH}_2\text{-O}$  de las cadenas alifáticas, con una constante de acoplamiento  $J= 6.6$  Hz. Una simple a  $\delta_{\text{H}}$  4.56 correspondientes a los grupos  $\text{CH}_2\text{-O}$ . Una señal simple a  $\delta_{\text{H}}$  4.91 correspondientes  $\text{CH}_2\text{-O}$ . A  $\delta_{\text{H}}$  5.12 se observa una señal simple asignado a los  $\text{CH}_2\text{-O}$ , a  $\delta_{\text{H}}$  6.40 se observa una señal triple correspondiente a cuatro protones de los anillos aromáticos, con una constante de acoplamiento  $J= 2.1$  Hz, a  $\delta_{\text{H}}$  6.54 se observa una señal triple que corresponde a doce protones de los anillos aromáticos, con una constante de acoplamiento  $J= 3.3$  Hz, a  $\delta_{\text{H}}$  6.85 se observa una señal ancha que corresponde a un protón del anillo aromático, a  $\delta_{\text{H}}$  6.97 una señal ancha que corresponde a dos protones del anillo aromático a  $\delta_{\text{H}}$  7.32, se observa un doblete que corresponde a dos protones del anillo aromático, con una constante de acoplamiento  $J= 12$  Hz y finalmente a  $\delta_{\text{H}}$  7.69 se observa una señal doble que corresponde a dos protones del anillo aromático, con una constante de acoplamiento  $J= 10.8$  Hz.

---

En el espectro de IR se observó una banda a  $2856\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibraciones del grupo  $\text{CH}_2\text{-O}$ , también se observó una banda a  $1738$  correspondientes a la vibraciones del grupo esteres. La formación del 3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)benzil-5(-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato. Se confirmó por espectrometría de masas, empleando la técnica  $\text{FAB}^+$  en donde se observó un ion molecular a  $2109\text{ m/z}$  correspondiente al peso del compuesto **14**.



**Figura 9.** Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  del compuesto **14**

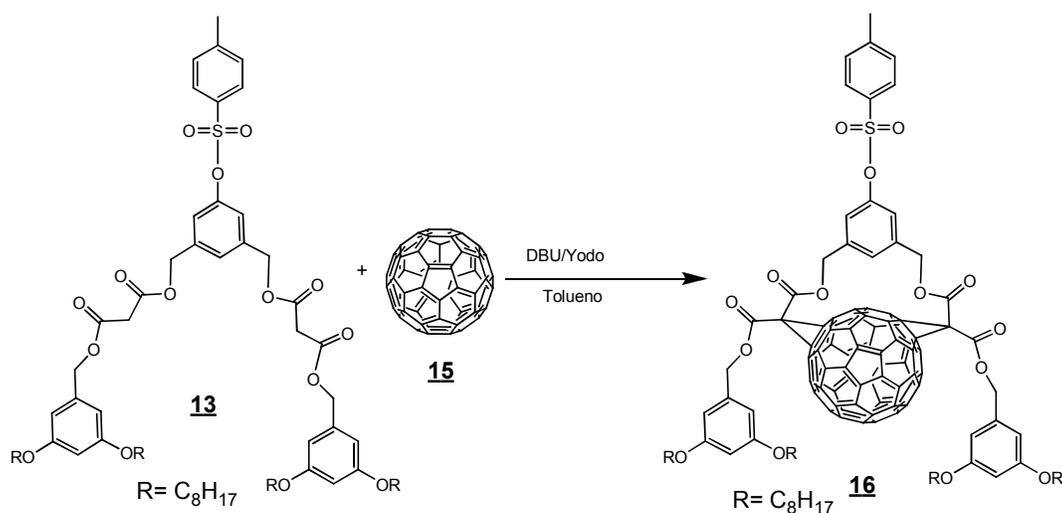
La última etapa del proyecto de investigación fue la reacción de ciclopropanación entre los bismalonatos **13** y **14** y el fulereno  $\text{C}_{60}$  **15**, para obtener los dendrones con una molécula de fulereno en los brazos dendríticos.

## **6.4. Síntesis de los dendrones de primera y segunda generación**

### **6.4.1. Síntesis del dendrón de primera generación compuesto 16**

La síntesis del dendrón de primera generación, se realizó empleando, el fulereno C<sub>60</sub> **15**, disuelto en 640 mL de tolueno a reflujo y agitación constante hasta que se disolvió totalmente lo cual ocurrió a las 2 horas.

Después se dejó que la mezcla de reacción se enfriara hasta temperatura ambiente, posteriormente se adicionaron el compuesto **13**, yodo (I<sub>2</sub>) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene (DBU). La disolución resultante se mantuvo en agitación constante durante 120 horas (Esquema 11).

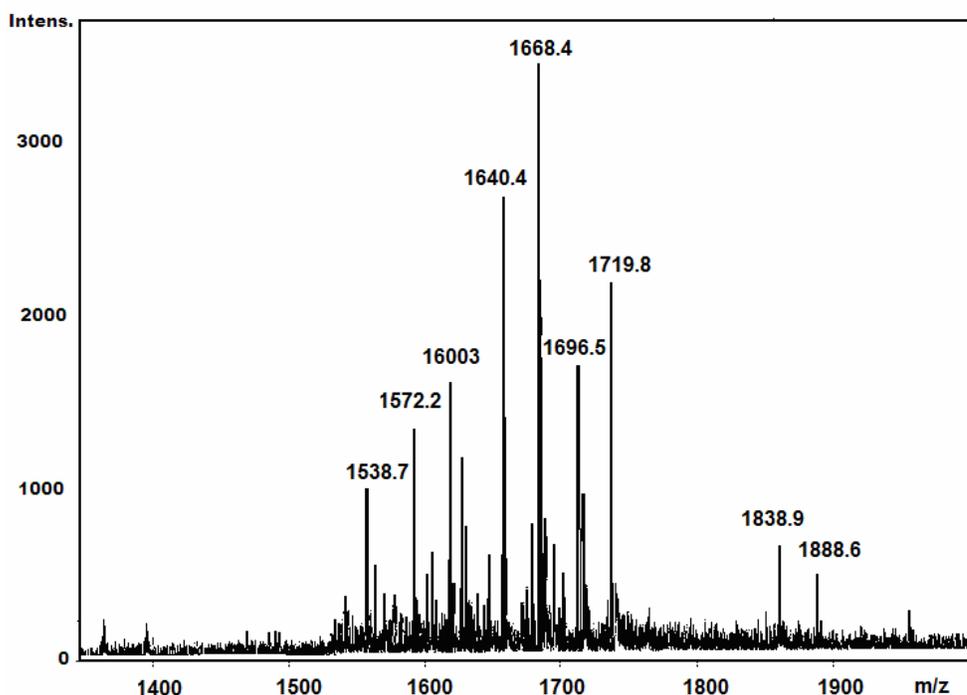


**Esquema 11.** Síntesis del dendrón de primera generación compuesto **16**

Este compuesto fue caracterizado por espectrometría de masas, mediante la técnica de electrospray, fue posible determinar la masa del compuesto y en el espectro de masas (Figura 10) se puede observar un pico correspondiente 1888 m/z que corresponde a la masa del compuesto **16**. La formación del compuesto **16** en donde se pueden observar las siguientes señales; a  $\delta_H$  0.87 una señal triple, señales anchas a  $\delta_H$  1.27, y a 1.72 correspondientes a los protones de la cadena alifática. Una señal simple a  $\delta_H$  2.34 correspondiente al grupo CH<sub>3</sub> del tosilato. Una señal ancha a  $\delta_H$  3.91 correspondiente al grupo CH<sub>2</sub> del malonato. Se observó una señal triple a  $\delta_H$  4.62 correspondiente a los grupos CH<sub>2</sub>-O de las cadenas alifáticas, con una constante de acoplamiento  $J= 7.7$  Hz. Una señal ancha a  $\delta_H$  5.08 correspondientes a los grupos CH<sub>2</sub>-O, a  $\delta_H$  6.40 se observa una señal ancha correspondiente a seis protones de los anillos aromáticos, a  $\delta_H$  7.07 se observa una señal ancha que corresponde a un protón del anillo aromático, a  $\delta_H$  7.11 se observa una señal ancha que corresponde a dos protones del anillo aromático, a  $\delta_H$  7.22 una señal ancha que corresponde a dos protones del anillo aromático a

$\delta_H$  7.32 , se observa un señal doble que corresponde a dos protones del anillo aromático, con una constante de acoplamiento  $J= 5.3$  Hz y finalmente a  $\delta_H$  7.67 se observa una señal doble que corresponde a dos protones del anillo aromático.

En el espectro de IR se observó una banda a  $2855\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibraciones del grupo  $\text{CH}_2\text{-O}$ , también se observó una banda a  $1747\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibraciones del grupo esteres. También se observó una banda a  $1164\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración del grupo Ar-H.



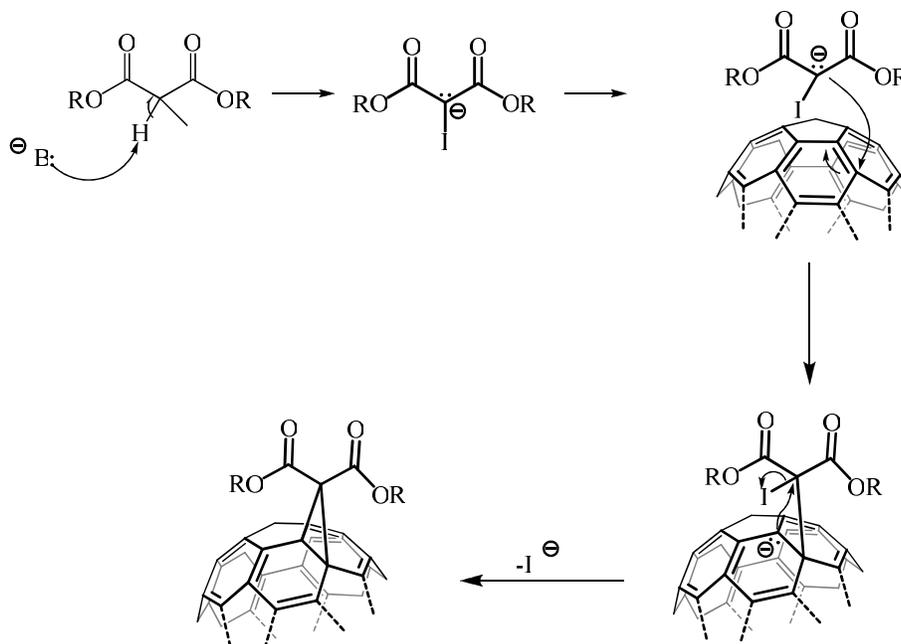
**Figura 10.** Espectro de masas del dendrón de primera generación compuesto **16**

#### 6.4.2. Mecanismo de reacción de Bingel

La reacción de Bingel es una reacción de ciclopropanación [2+1] para producir metanofulerenos y en la cual se hace reaccionar al fullereno con el bromomalonato de dietilo, en presencia de una base como hidruro de sodio o DBU a través de un mecanismo de sustitución (Esquema 12).

El mecanismo general de reacción consta primeramente de la desprotonación del malonato por acción de la base, creando así el carbanión del malonato el cual ataca

nucleofílicamente al enlace 5-6 del fulereno. El cierre del anillo de ciclopropano se da cuando el fulereno ataca intramolecularmente al malonato y eliminando al yodo en forma de yoduro.

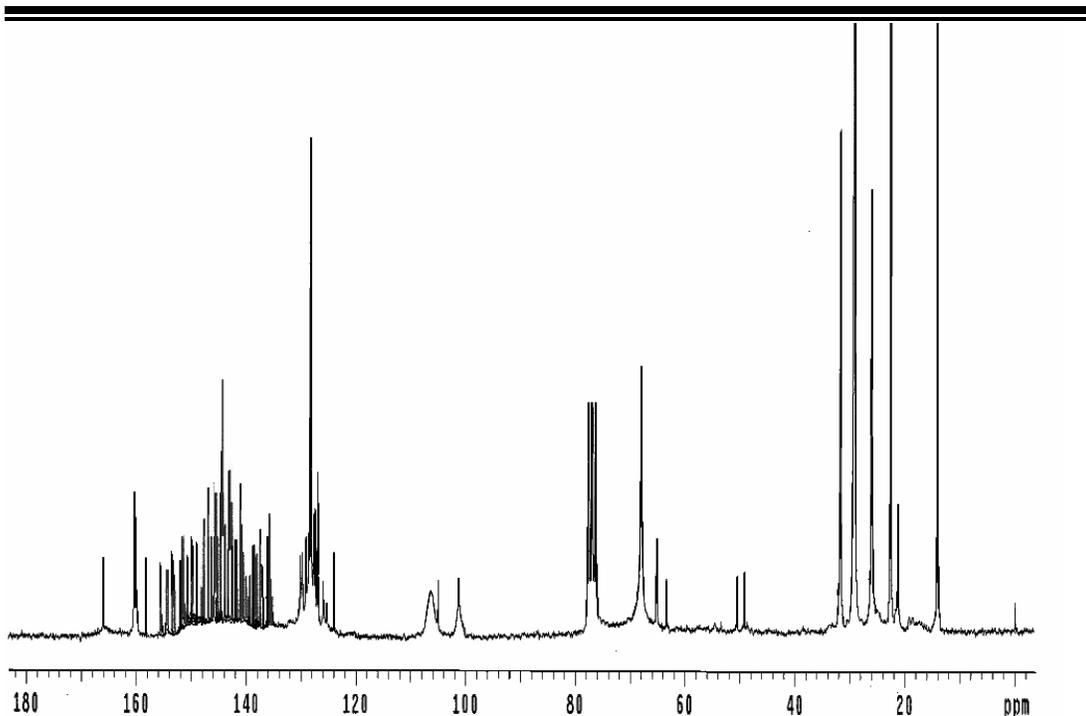


**Esquema 12.** Mecanismo de reacción de Bingel<sup>39</sup>

#### 6.4.3 Síntesis del dendrón de segunda generación compuesto 17

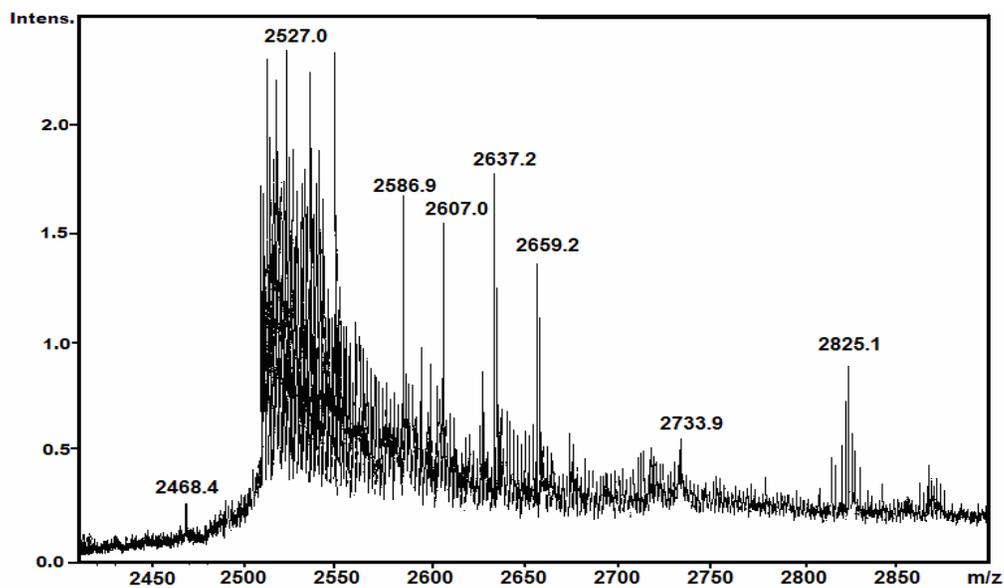
La síntesis del dendrón de segunda generación, se realizó empleando la misma metodología descrita en la parte superior. Se disolvió el fulereno C<sub>60</sub> **15**, en 65 mL de tolueno y se colocó en agitación constante y a reflujo hasta que disolvió completamente lo cual ocurrió después de 1 hora. Después la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se adicionaron el compuesto **14**, yodo (I<sub>2</sub>) y el 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene (DBU). La disolución resultante se mantuvo en agitación constante durante 144 horas (Esquema 13).





**Figura 11.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del dendrón de segunda generación compuesto (**17**)

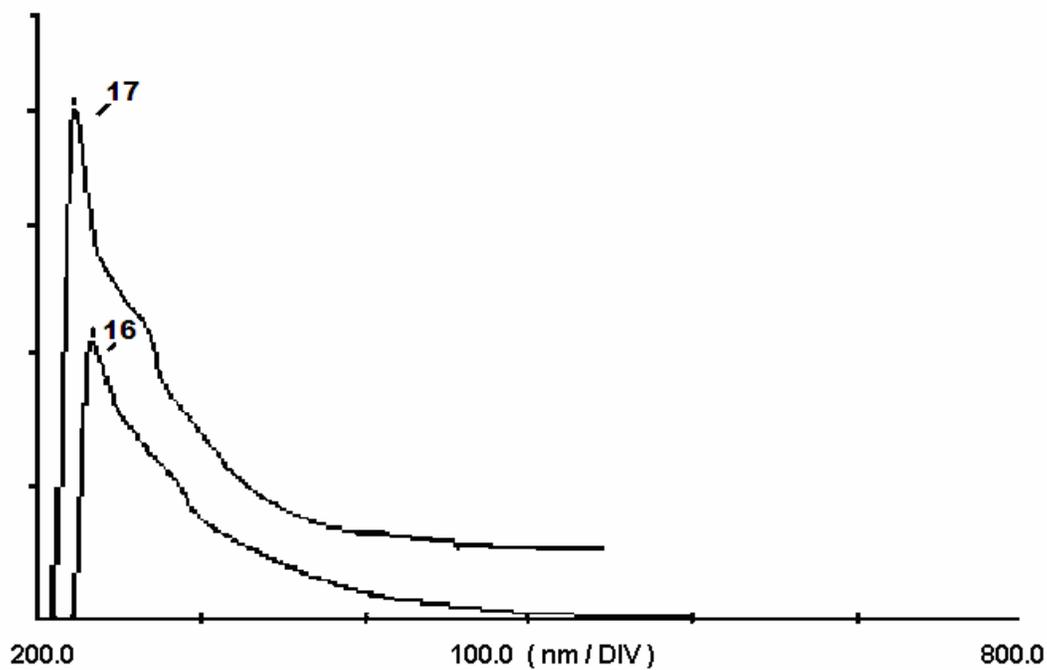
La formación del dendrón de segunda generación se confirmó por espectrometría de masas de electroespray, en el espectro de masas correspondiente (Figura 12) se observa un pico correspondiente a una relación de  $m/z$  2825, que corresponde a la masa del compuesto **17**.



**Figura 12.** Espectro de masas por electroespray del dendrón de segunda generación compuesto **17**

---

Una comparación en los espectros de absorción de los dendrones de primera y segunda generación se puede observar un aumento en la intensidad de la banda de absorción a 232 nm debido probablemente a la presencia de un número mayor de los anillos aromáticos en el dendrón de segunda generación.



**Figura 13.** Espectros de absorción de UV-vis de los dendrones de primera y segunda generación **16** y **17** (ver espectros 49 y 55).

---

---

## 7. CONCLUSIONES

Se sintetizaron los dendrones de primera y segunda generación, a partir del alcohol 3,5 dihidroxibencílico, con cadenas alifáticas de  $C_8H_{17}$ , empleando reacciones tipo Williamson, halogenaciones con altos rendimientos. Las cadenas alifáticas de n-octilo hicieron a los dendrones solubles en una gran cantidad de disolventes por ejemplo (hexano, acetato de etilo).

Se realizaron las reacciones de esterificación de los dendrones de primera y segunda generación con el ácido de Meldrum sin disolventes a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , obteniéndose los ácidos oxopropanoicos.

Se realizaron reacciones de protección y desprotección del 5-hidroxiisofalato de dimetilo para la obtención del 4-metilbenzenosulfonato de 3,5-bis(hidroxiometil)fenilo

Se realizó la reacción de acoplamiento entre los ácidos oxopropanoicos y el 4-metilbenzenosulfonato de 3,5-bis(hidroxiometil)fenilo para la obtención de los bismalonatos de primera, segunda generación.

Se realizó una reacción de ciclopropanación entre los bismalonatos y el fulereno  $C_{60}$  obteniéndose los dendrones con una molécula de fulereno  $C_{60}$  en brazos dendríticos con rendimientos del 33 %. Y en la resonancia magnética nuclear de carbono trece se observaron 35 señales en la región del fulereno lo que indicó que se rompió la simetría del fulereno

La formación de todos y cada uno de los compuestos obtenidos se confirmó por las técnicas espectroscópicas de RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , IR, UV, espectrometría de masas.

---

---

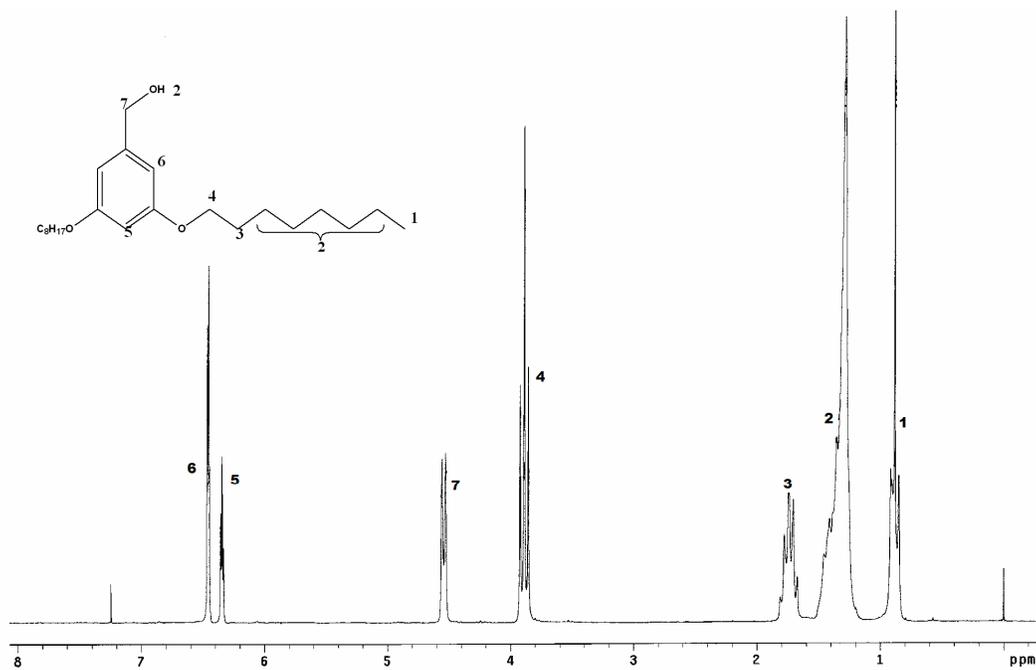
## 8. BIBLIOGRAFÍA

1. (a) Grimsdale, A. C.; Müllen, K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592. (b) Tomalia, D. A., *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 294.
2. Gibson, W.; Marand., H., *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 11.
3. Kato, T.; Fréchet, J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8533.
4. Cameron, J. F.; Fréchet, J. M. J., *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5919.
5. Staudinger, H.; *Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 1203.
6. Zeng, F.; Zimmerman, S. C., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681.
7. Astruc, D. C. R., *Chimie.* **2003**, *6*, 709.
8. Seteed, J. W.; Juneja R. K.; Atwood, J. L., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 2456.
9. Vögtle, F.; Gestermann, S.; Hesse, R.; Schwierz, H.; Windisch, B., *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 978-1041.
10. Craig, J.; Hawker, J. M.; Fréchet J., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647.
11. Grayson, S. M.; Fréchet, J. M. J., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3821- 3862.
12. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J. R.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P., *Polym. J.*, **1985**, *17*, 117-132.
13. Newkome, G. R.; Yao, Z. Q.; Baker, G. R.; Gupta, V. K., *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003-2006.
14. Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F., *Synthesis.* **1978**, 155.
15. Scott, M.; Grayson, S. M.; Fréchet, J.M.J., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819-3867.
16. Bossman, A.W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665.
17. Tomalia, D. A.; Dewald, J.; Hall, M.; Martin, S.; Smith, P., "Prepr. 1st SPSJ Int. Polym. Conf.", *Soc. Polym. Sci. Jpn. (Kyoto)*, **1978**, 155.
18. Hawker, C.; Fréchet, J. M. J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1998**, *112*, 7638.
19. Klanjert, B.; Bryszewska, M., *Acta Biochim. Pol.*, **2001**, *48*, 199.
20. a) Jayaraman, M. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12996-12997.; b) Grayson, S. M.; Jayaraman, M. J.; Fréchet, J. M. J., *Chem. Commun.* **1999**, 1329-1330.
21. Holman, K. T.; Orr, G. W.; Steed, J. W.; Atwood J. L., *Chem. Commun.*, **1998**, 2109.
22. Kawa, M.; Fréchet, J. M. J., *J. Am. Chem. Soc. Mater.*, **1998**, *10*, 286.
23. Saudan, C.; Balzani, V.; Gorka, M.; Lee, S. K.; Maestri, M.; Vicinelli, V.; Vögtle, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4424.
24. Meier, H.; Lehmann, M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 643.
25. Miller, T. M.; Neenan, T. X., *Chem. Mat.* **1990**, *2*, 346.

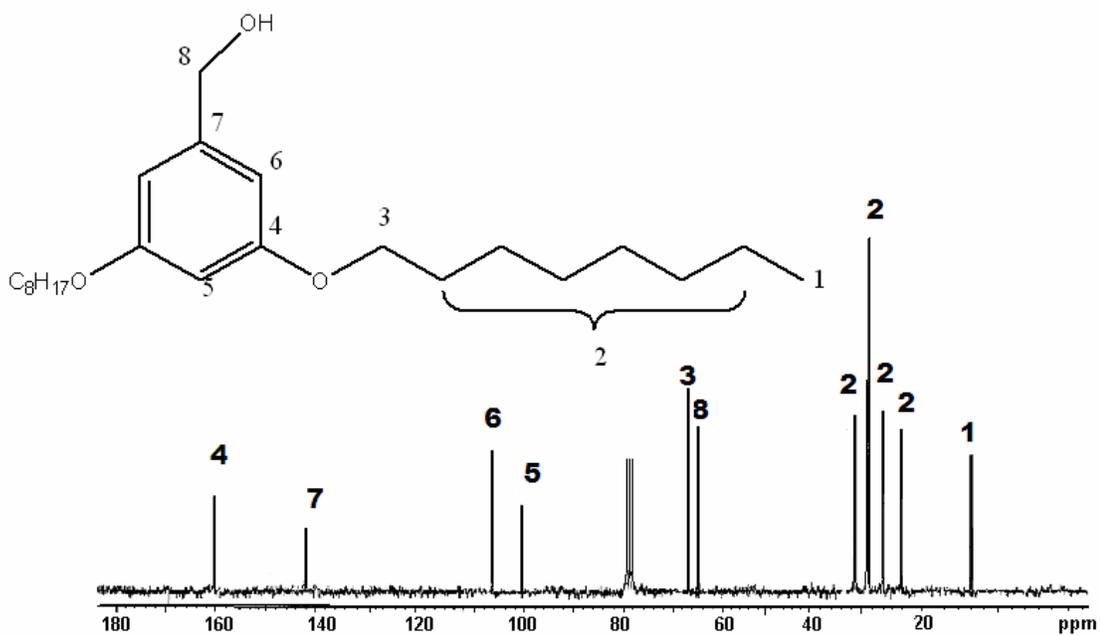
- 
26. Dresselhaus, M. S; Dresselhaus, G.; Eklund, P.C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, U.S.A. **1996**, 956.
27. Pisanty, A. *Educación Química*, **1991**, 2, 104.
28. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; Brien, S. C. O.; Curl R. F.; Smalley, R. E., *Nature*, **1985**, 138, 162.
29. Olah, G. A.; Bucsi, I.; Aniszter, R., *Carbón*, **1992**, 30 (8), 1203.
30. Cram, D. J.; Karbach, S.; Klim, H.; Knobler, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2547.
31. Kroto, H. P., *Appl. Chem.*, **1990**, 30, (8), 407-415.
32. Mashino, T. K.; Shimotohno, N.; Ikegami, D.; Nishikawa, K.; Takahashi, S.; Nakamura., *Bioorg. Med. Chem. Letter*. **2005**, 15, 1107.
33. Friedman, S. H.; Ganapathi, P. S.; Rubin, Y. G.; Kenyon L., *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 2424.
34. Hirsch, A., *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**; b) Hirsch,A., *Synthesis*. **1995**, 895; c) Diederich, F.; Thilgen, C., *Science*. **1996**, 271, 317.
35. Dierderich, F.; Gomez, M., *Chem. Soc Rev.* **1999**, 28, 263.
36. Beck, M. T.; Mandi, G., *Fullerene Sci. Technol.* **1997**, 5, 291.
37. a) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Hill, S. A.; Wasserman, E., *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 3576; b) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Hill S. A.; Wasserman E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5454; c) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Knight, L. B., *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 204, 481.
38. a) Hirsch, A.; Soi, A.; Karfunkel, H. R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31,766; b) Hirsch, A.; Grösser, T.; Skiebe, A.; Soi, A., *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1061.
39. a) Bingel, C. *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1957; b) Nicoud, J. F., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 7737;
40. a) Diederich, F.; Isaacs, L.; Philp, D., *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 243; b) Yamaguchi, H.; Murata, Sh.; Akasaka, T.; Suzuki T., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3529.
41. Osterdot, J.; Nieger, M.; Windscheif, P. M., Vogtle F, *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 2331.
42. a) Lie, Z.; Bouhadir, K. H.; Shevlin, Ph. B., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 4651, b) Hall, M. H.; Lu, H.; Shevlin, Ph. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1349.
43. Nierengarten, J. F.; Oswald, L.; Eckert, J. F.; Nicoud, J. F.; Armaroli, N., *Tetrahedron Letters*, **1999**, 40, 5681.
44. Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9836.

- 
45. a) Brettreich, M.; Hirsch, A., *Tetrahedron*, **1998**, *39*, 2731; b) Nakamura, E.; Tokuyama, H.; Yamago, S.; Shiraki, T.; Sugiura, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, *69*, 2143.
46. Zhang, S.; Rio, Y.; Cardinali, F.; Bourgogne, C.; Gallani, J. L.; Nierengarten, J. F., *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 9787.
47. Accorsi, G.; Armaroli, N.; Eckert, J. F.; Nierengarten, J. F., *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *12*, 256-265.
48. Leiner, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 853.
49. Eiichi, N.; Hiroyuki, I., *Acc. Chem. Res.*, **2003**, *36*, 807-815

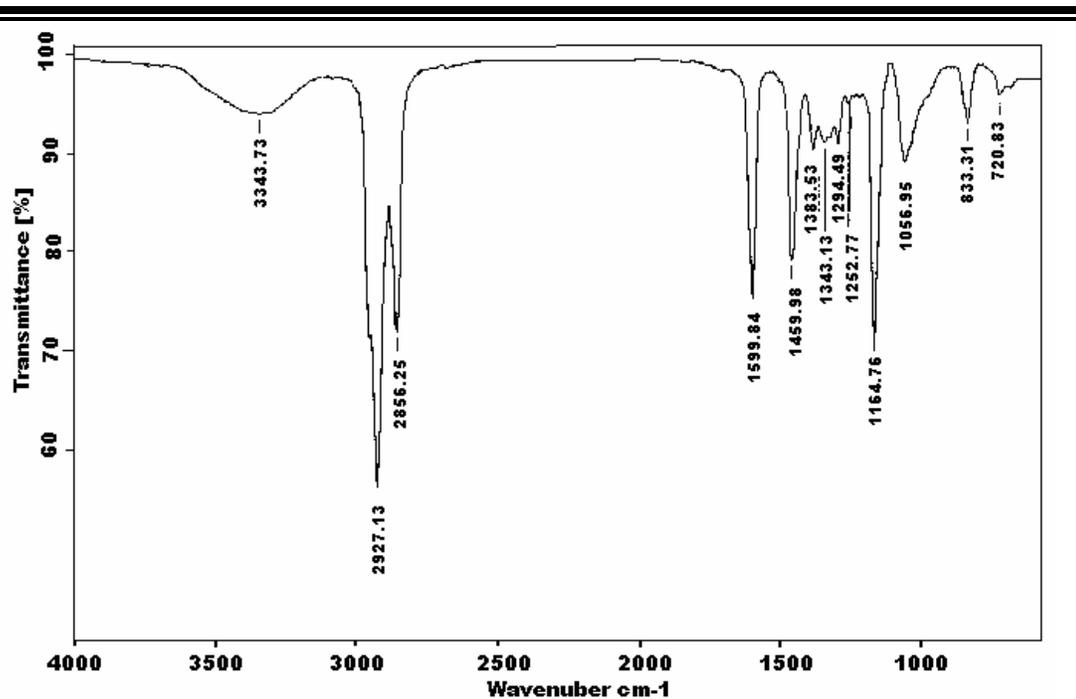
## 9. ANEXOS



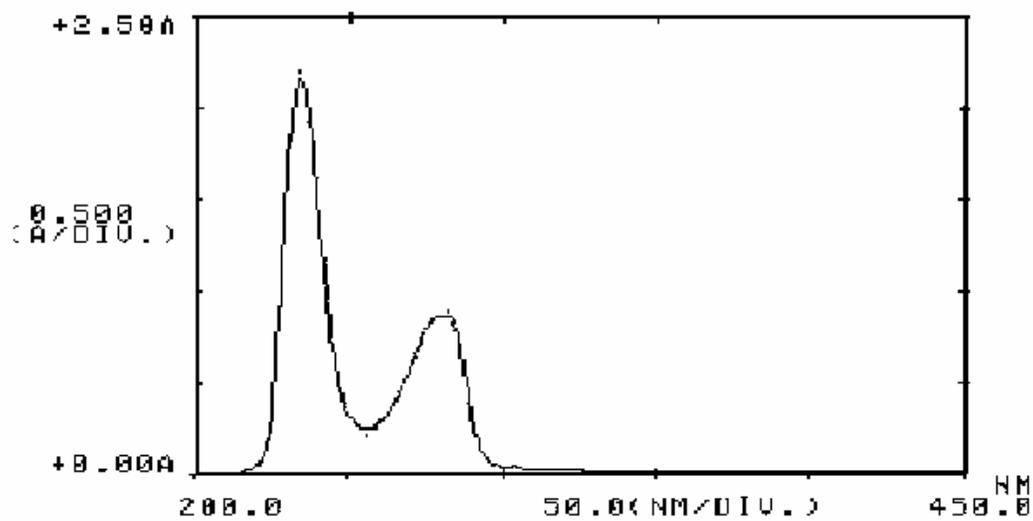
**Espectro 1.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H de (3,5-bis(octiloxi)fenil) metanol 3



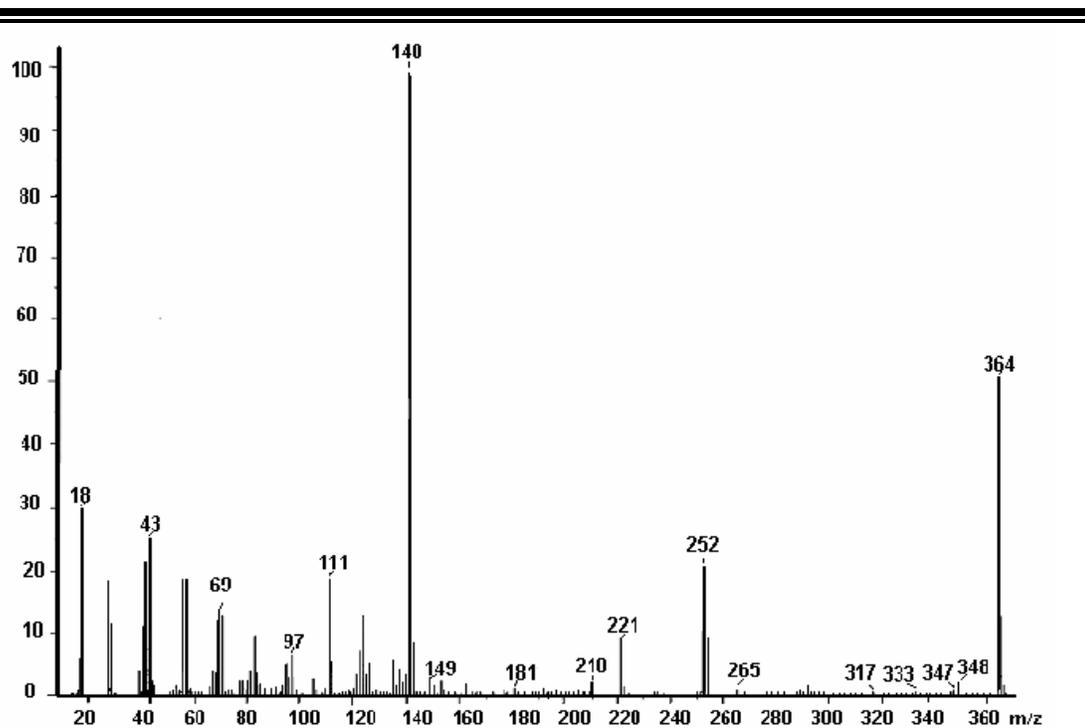
**Espectro 2.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C (3,5-bis(octiloxi)fenil)metanol 3



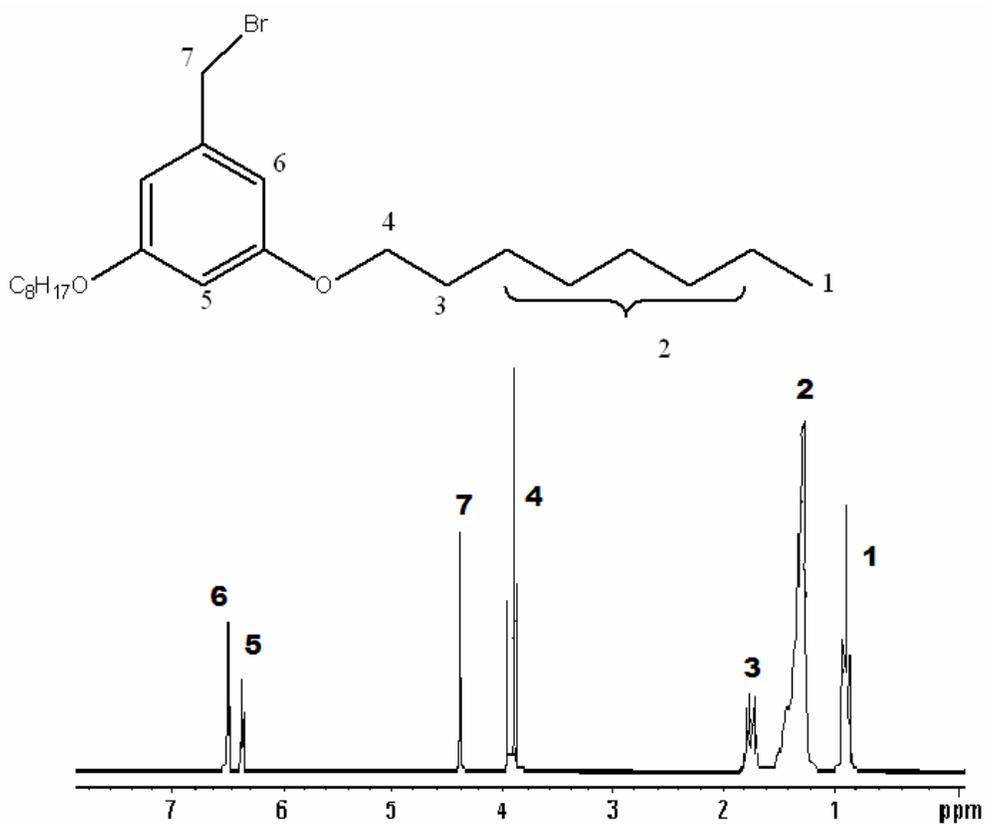
**Espectro 3.** Espectro de IR de (3,5-bis(octiloxi)fenil) metanol 3



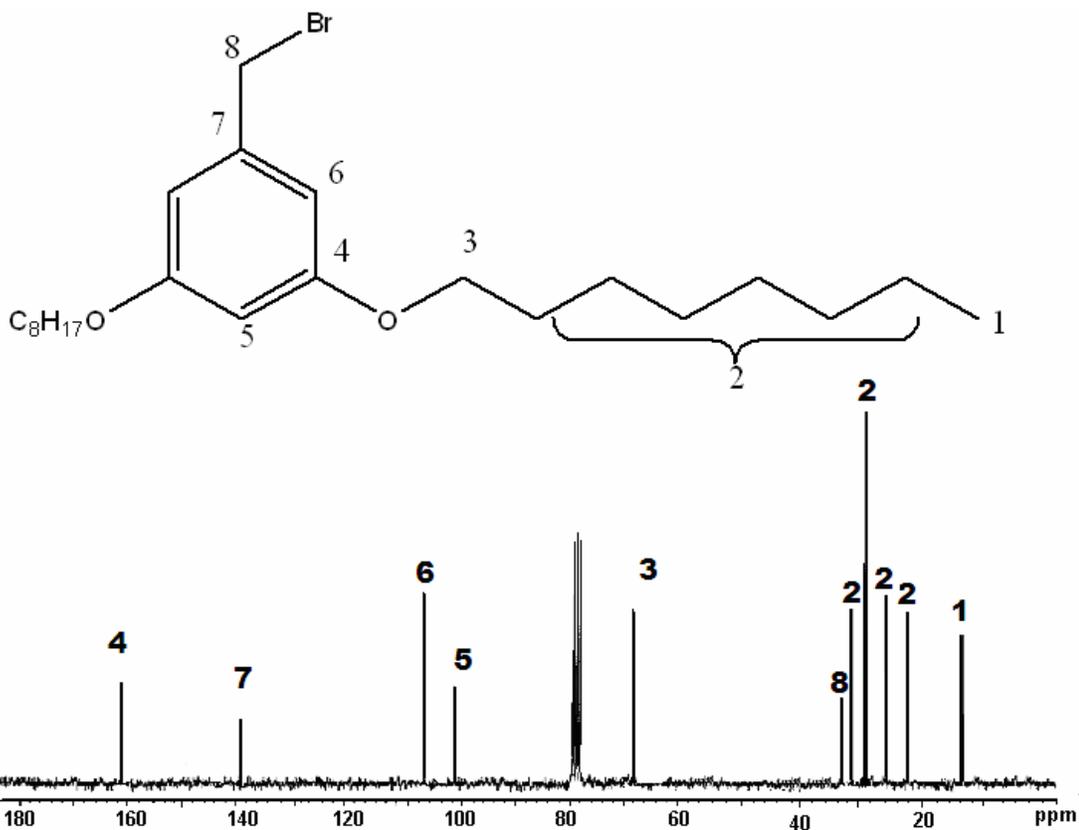
**Espectro 4.** Espectro de UV de (3,5-bis(octiloxi)fenil) metanol 3



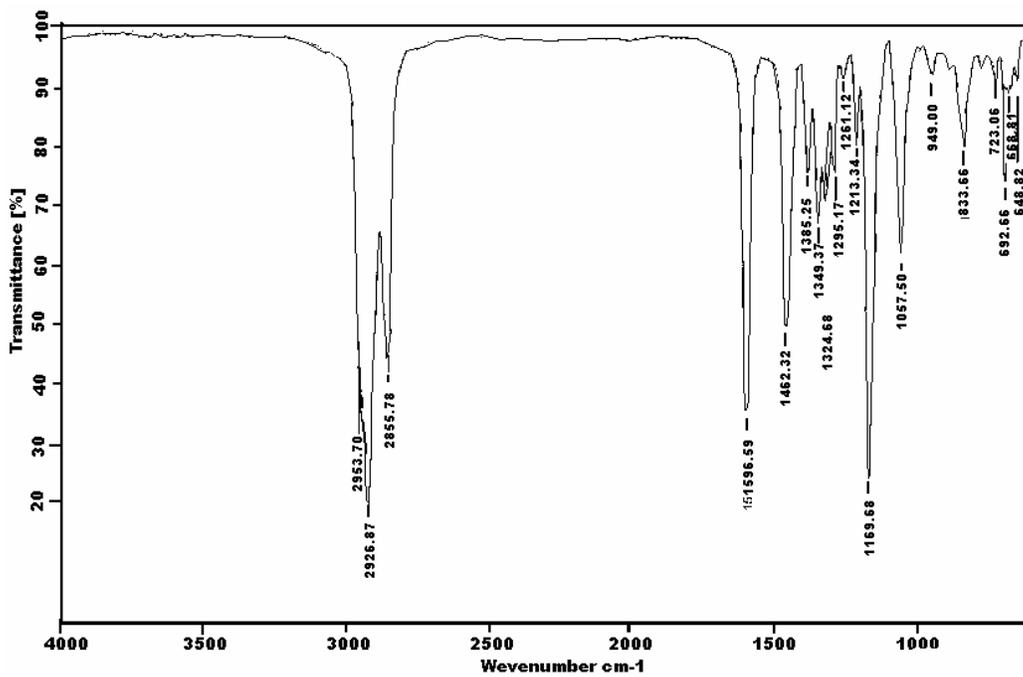
**Espectro 5.** Espectro de masas de (3,5-bis(octiloxi)fenil) metanol **3**



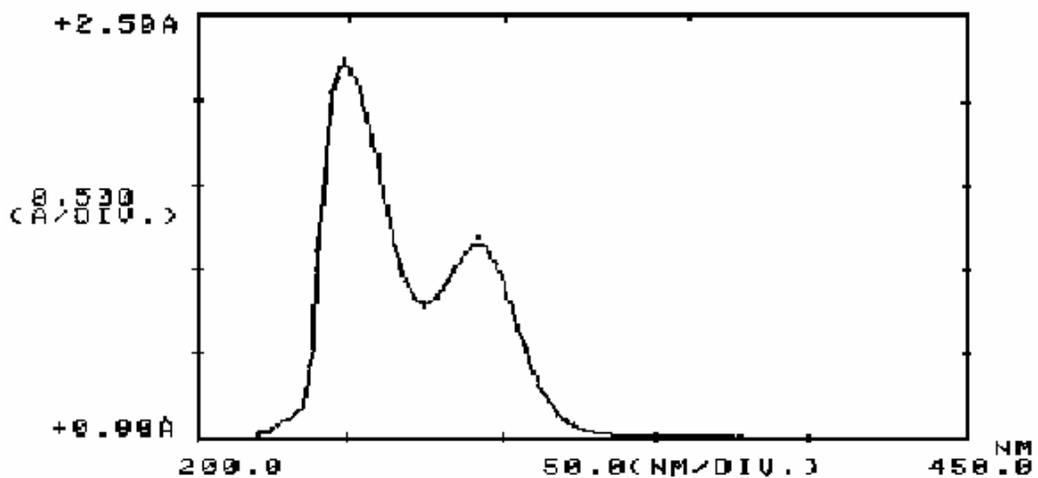
**Espectro 6.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H de 1-(bromometil)-3,5-bis(octiloxi) benceno **6**



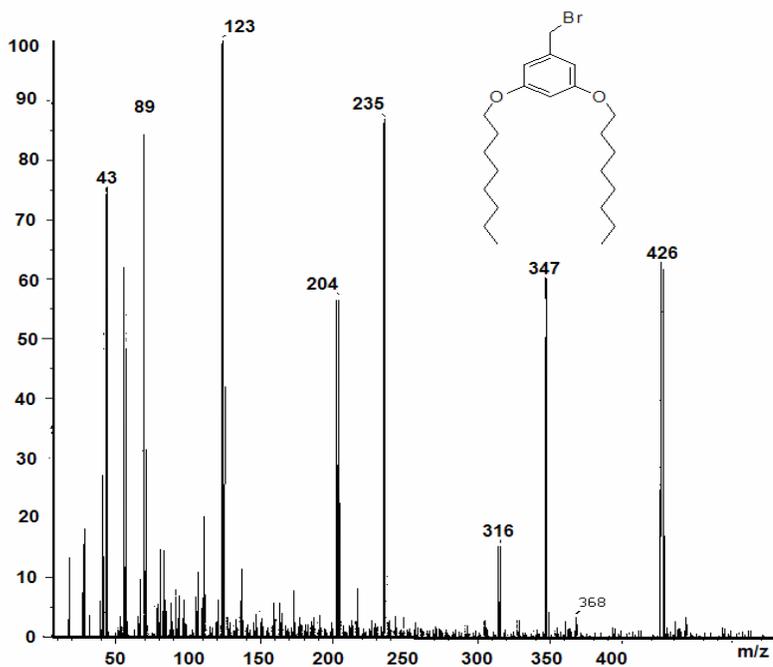
**Espectro 7.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de 1-(bromometil)-3,5-bis(octiloxi) benceno 6



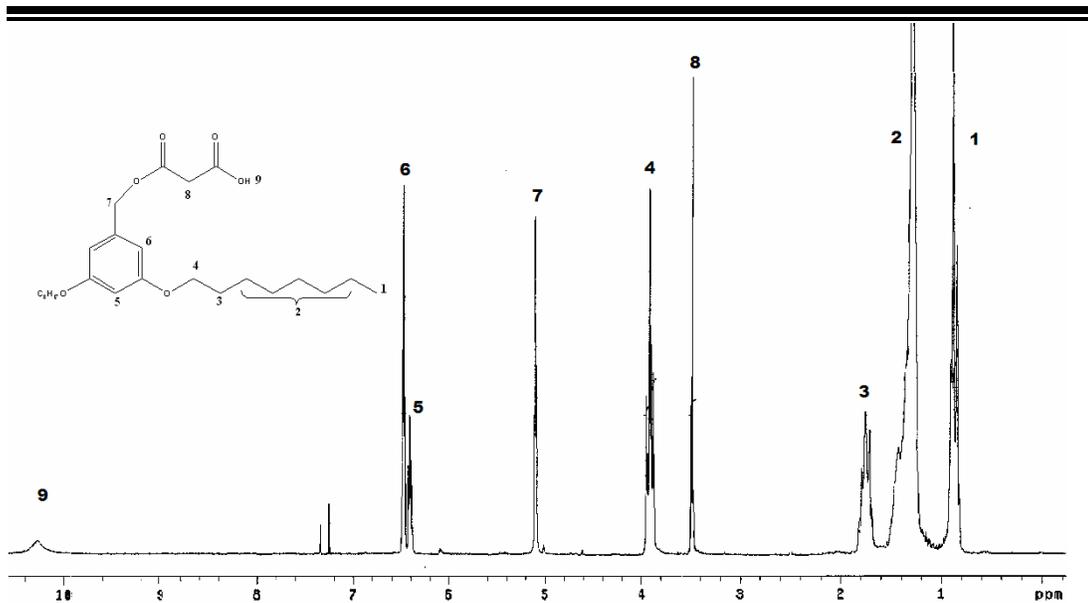
**Espectro 8.** Espectro de IR de 1-(bromometil)-3,5-bis(octiloxi) benceno 6



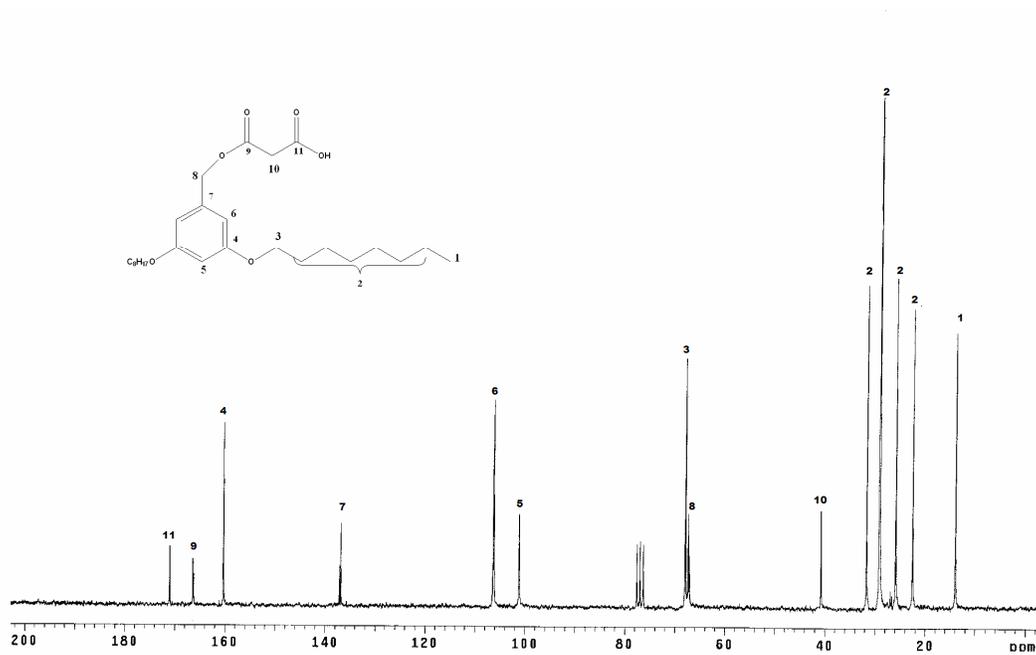
**Espectro 9.** Espectro de UV de 1-(bromometil)-3,5-bis(octiloxi) benceno 6



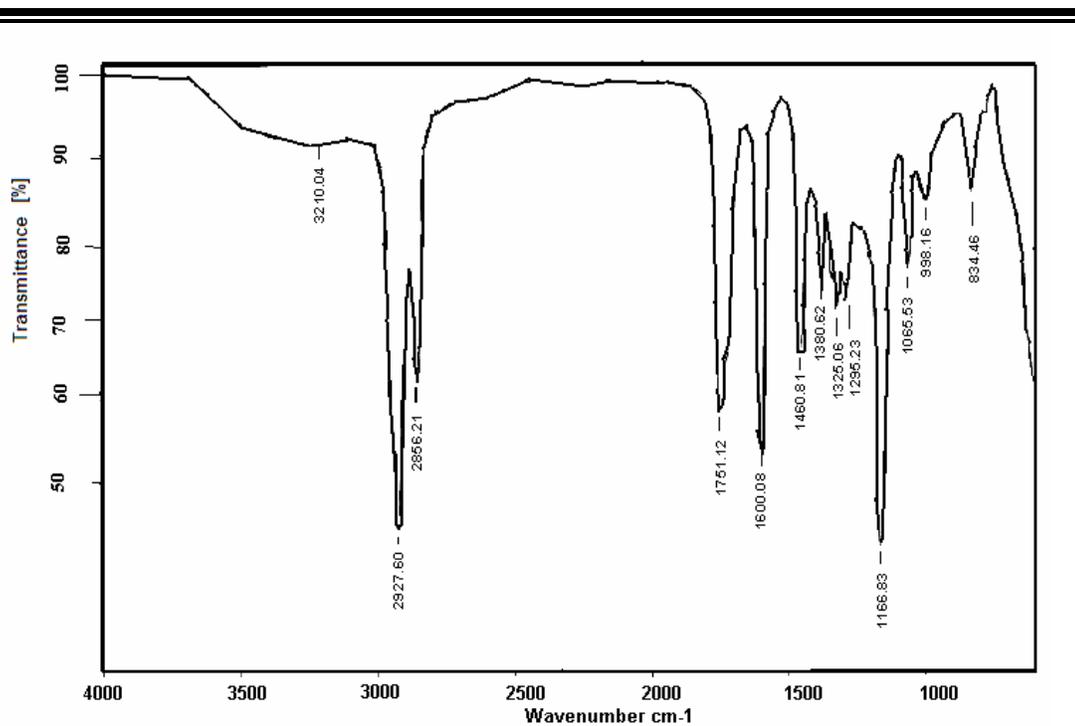
**Espectro 10.** Espectro de masas de 1-(bromometil)-3,5-bis(octiloxi) benceno 6



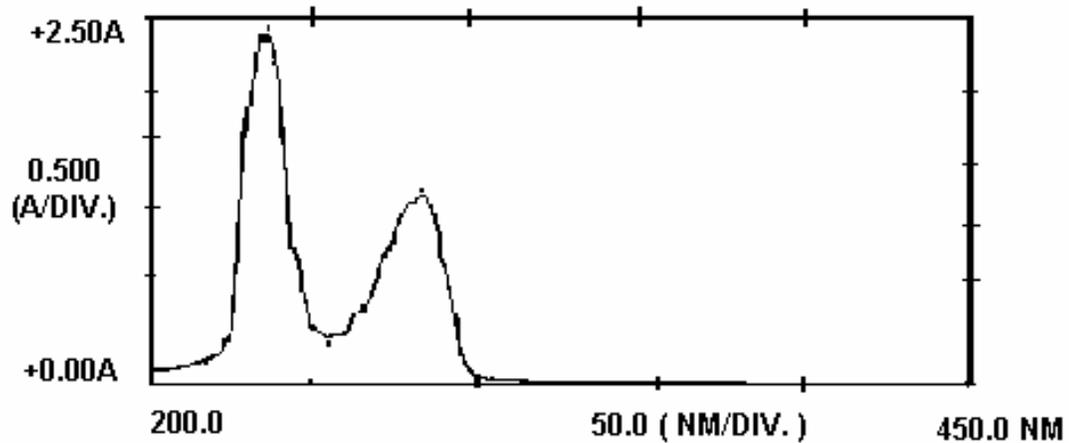
**Espectro 11.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ácido 3-(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico **5**



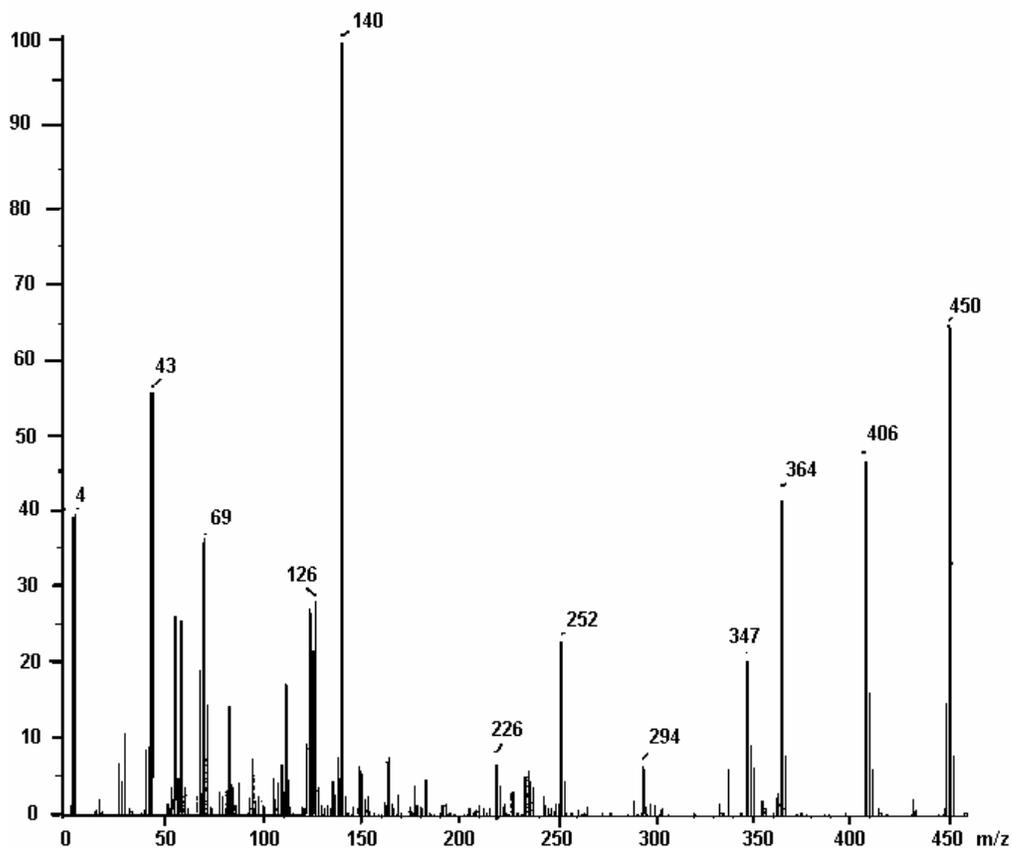
**Espectro 12.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del ácido 3-(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico **5**



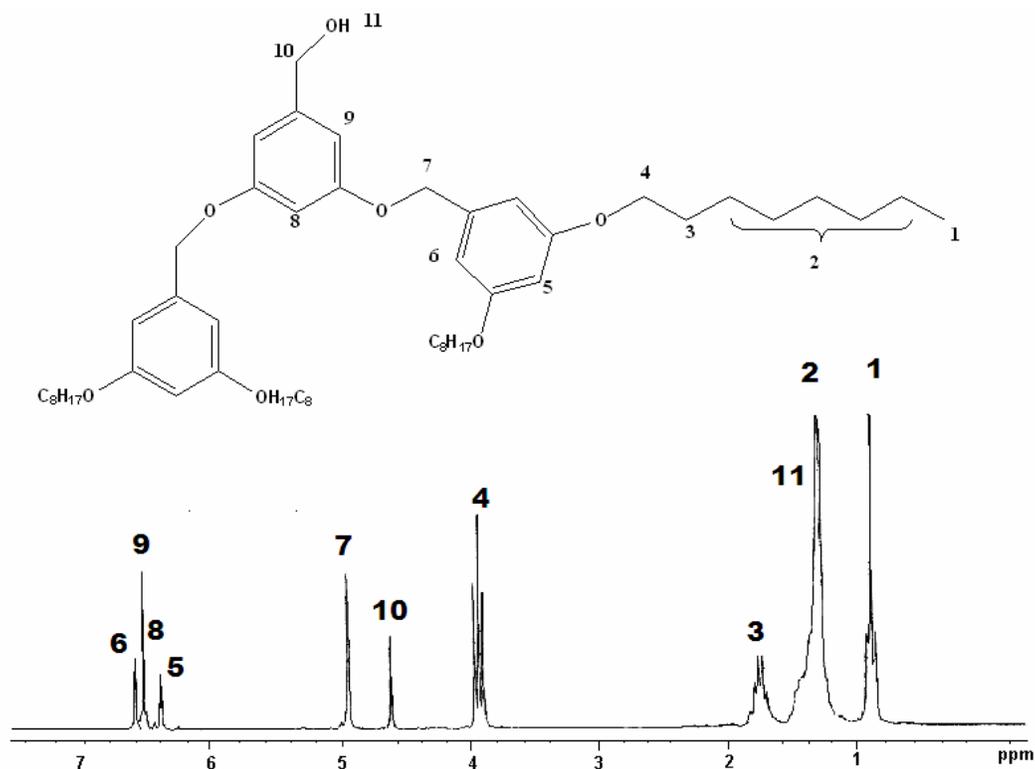
**Espectro 13.** Espectro de IR del ácido 3-(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico **5**



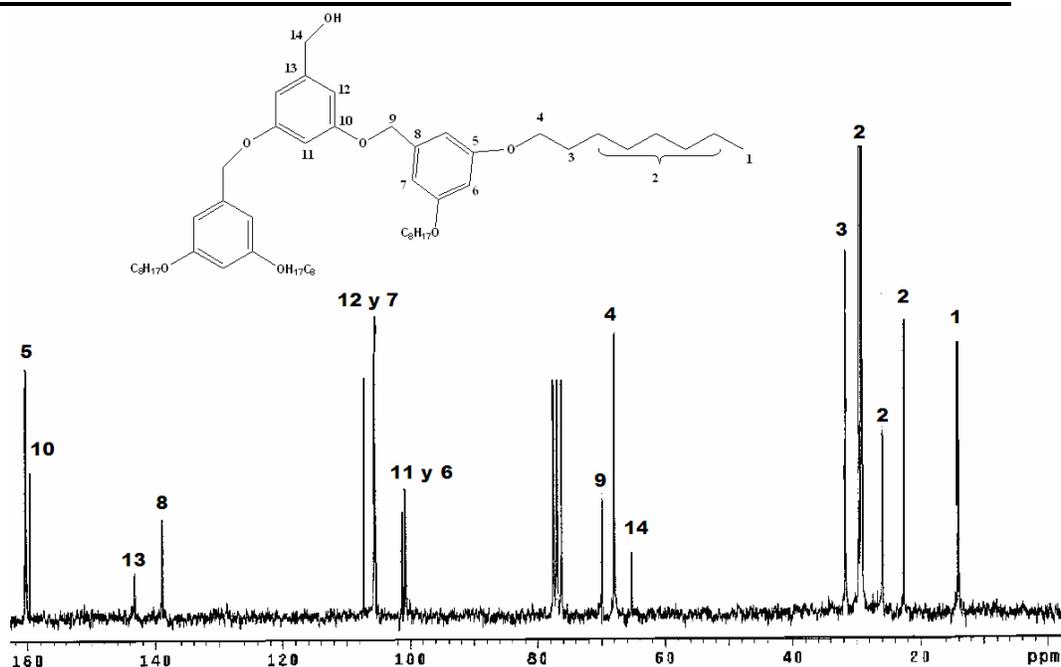
**Espectro 14.** Espectro de UV del ácido 3-(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico **5**



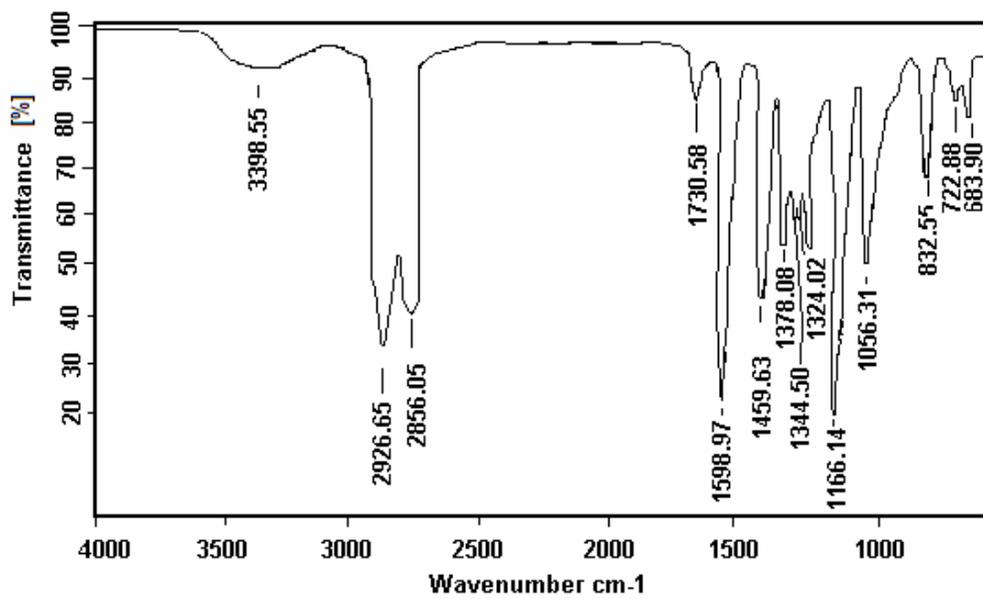
**Espectro 15.** Espectro de masas del ácido 3-(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico 5



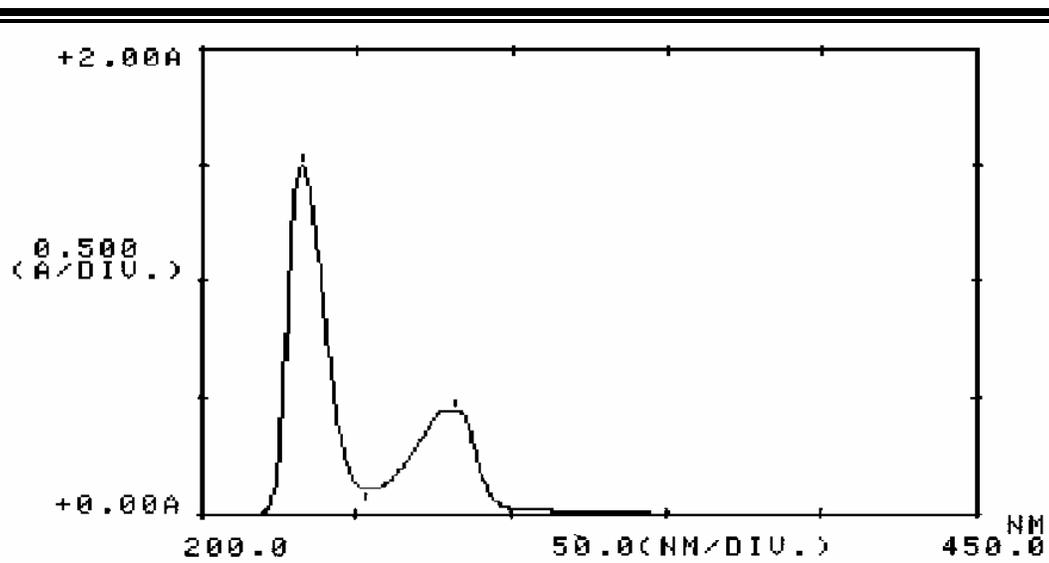
**Espectro 16.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del (3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)fenil) metanol 7



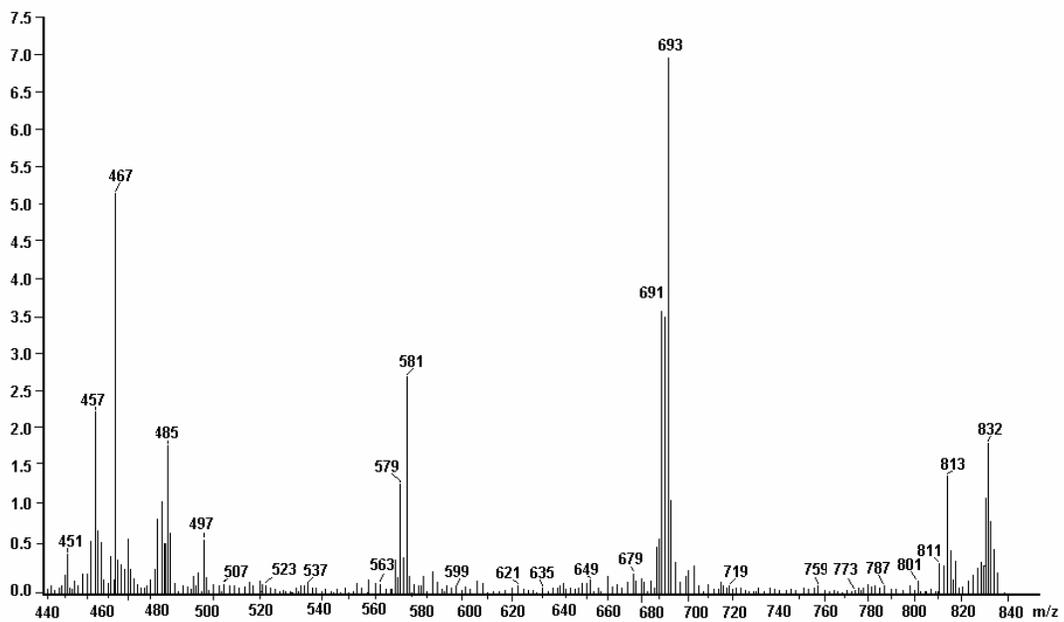
**Espectro 17.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del 3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)fenil) metanol 7



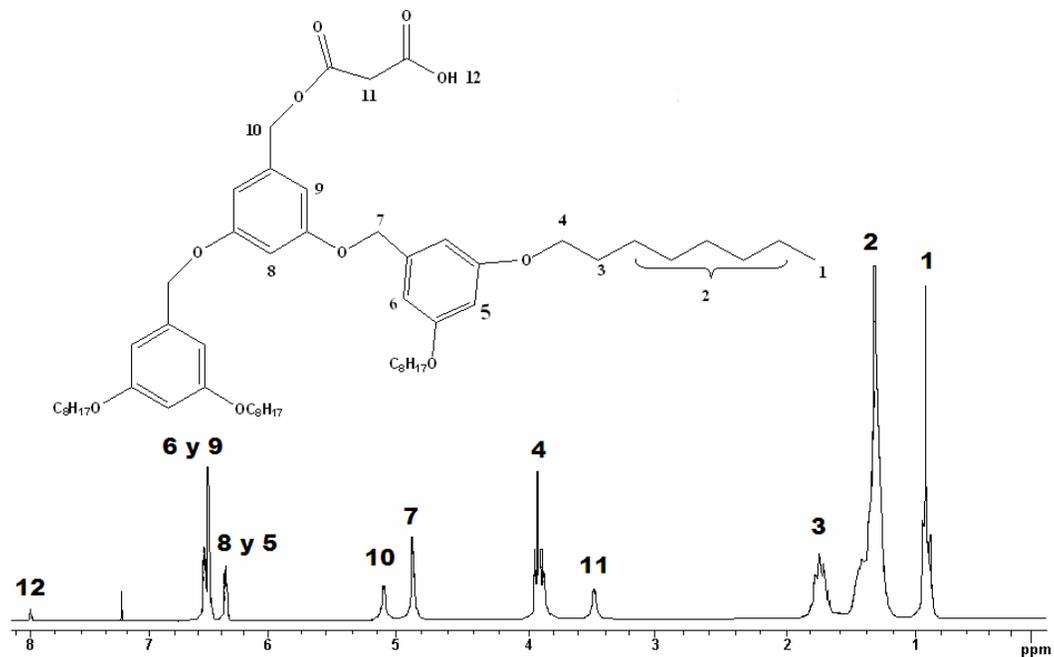
**Espectro 18.** Espectro de IR del 3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)fenil) metanol 7



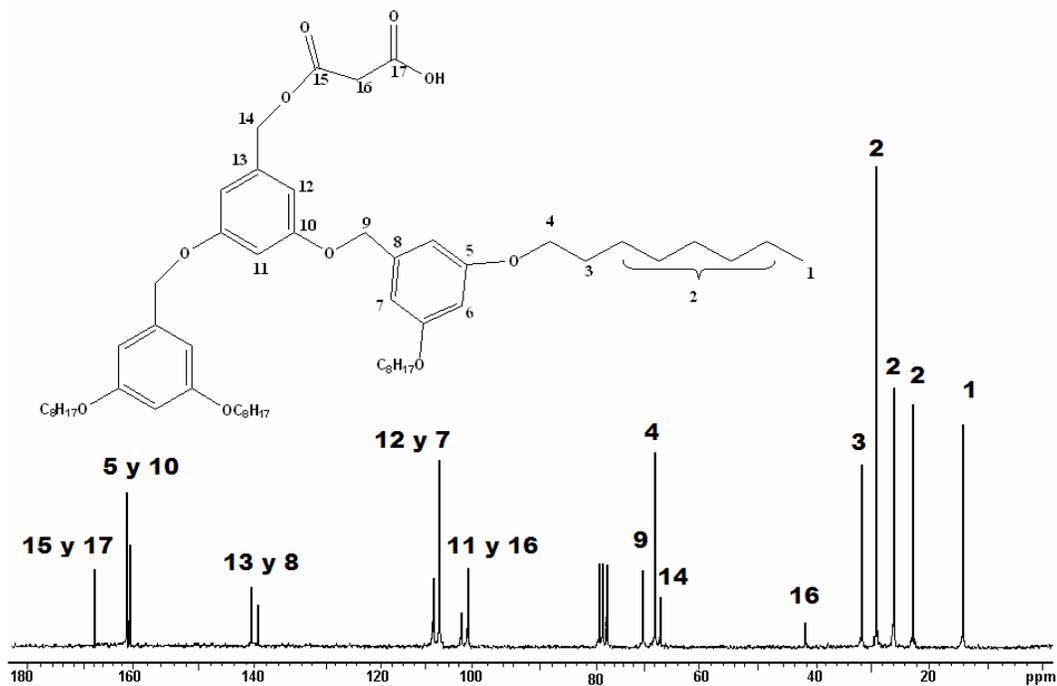
**Espectro 19.** Espectro de UV del 3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)fenil metanol 7



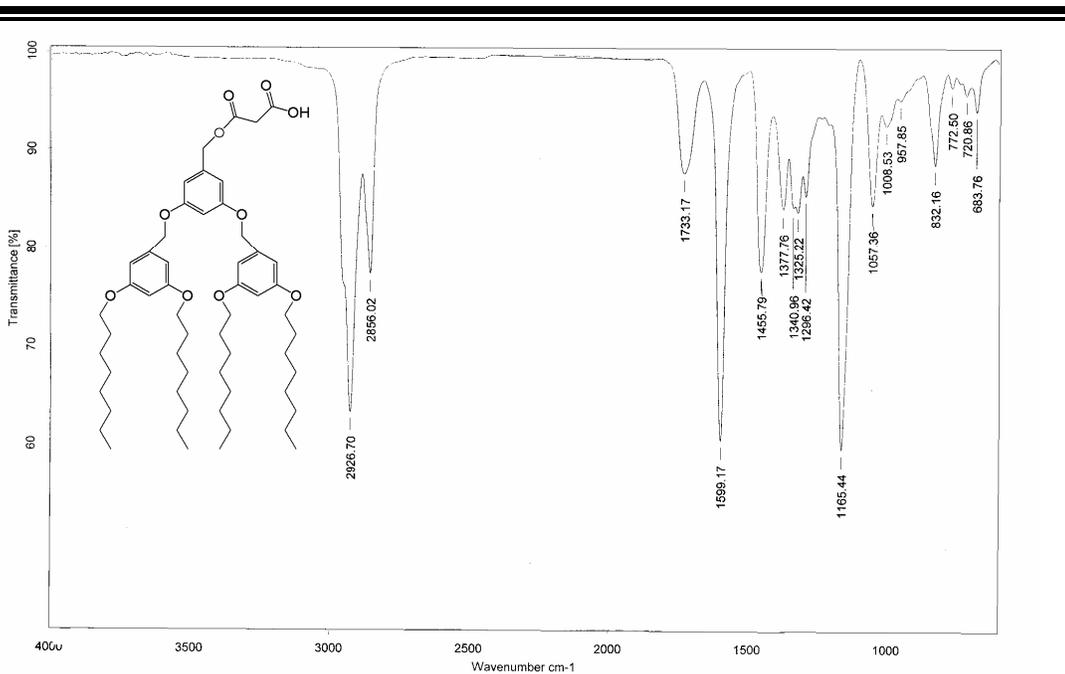
**Espectro 20.** Espectro de masas del 3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)fenil metanol 7



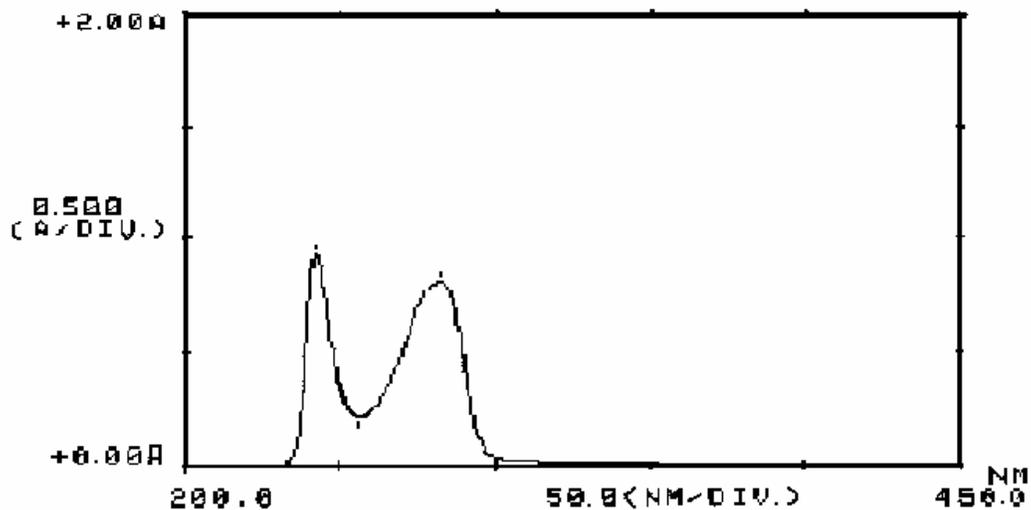
**Espectro 21.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ácido 3-(3,5-bis(3,5- bis(octiloxi)benziloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico **8**



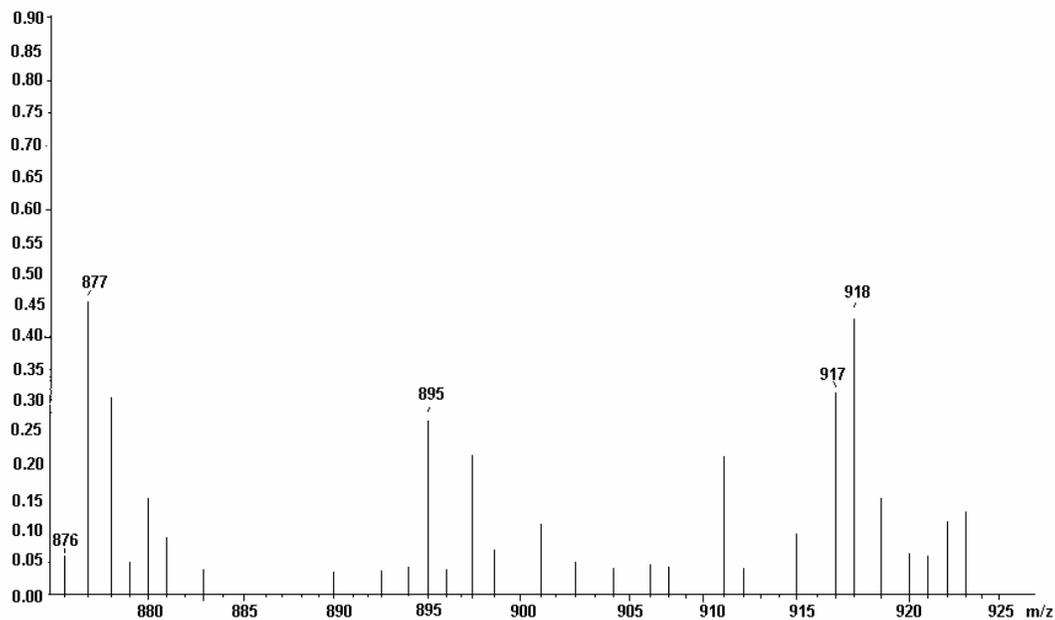
**Espectro 22.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del ácido 3-(3,5-bis(3,5- bis(octiloxi)benziloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico **8**



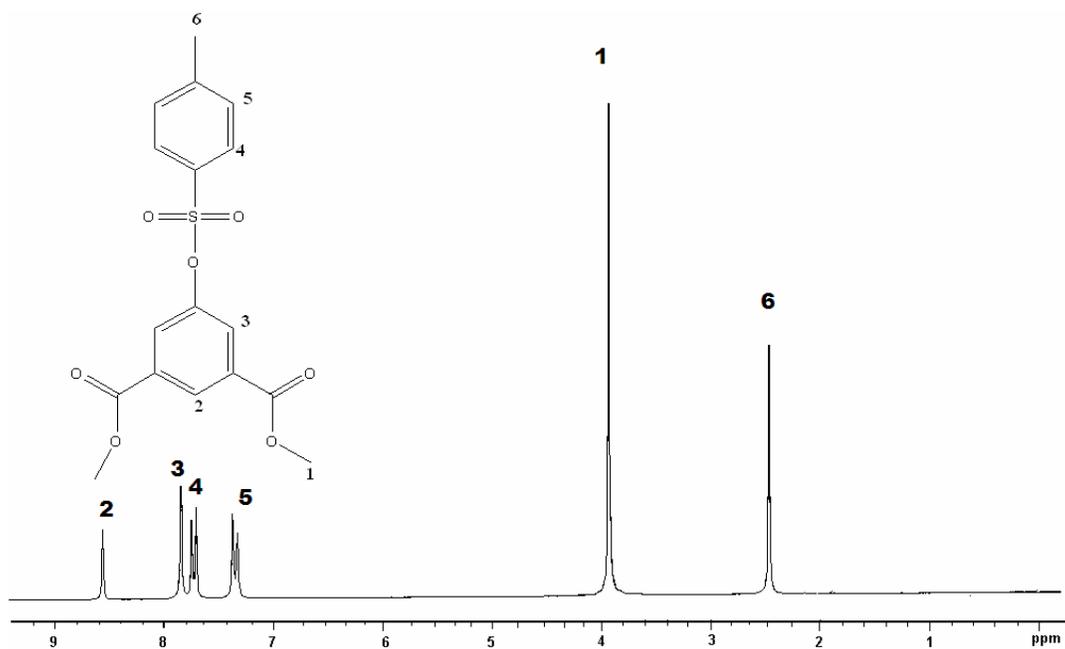
**Espectro 23.** Espectro de IR del ácido 3-(3,5-bis(3,5- bis(octiloxi)benziloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico **8**



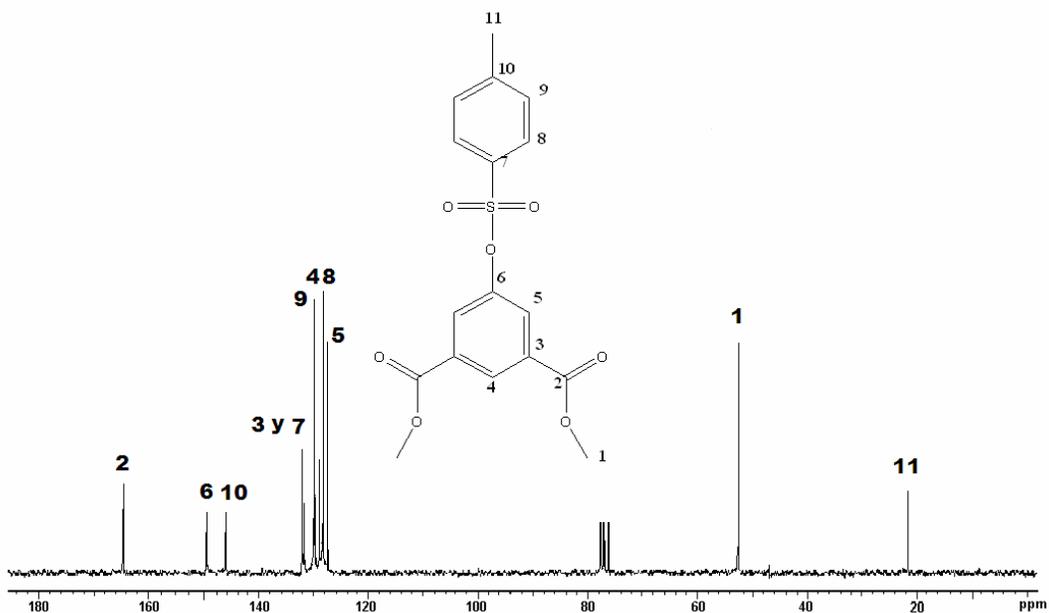
**Espectro 24.** Espectro de UV del ácido 3-(3,5-bis(3,5- bis(octiloxi)benziloxi)benziloxi) -3-oxopropanoico **8**



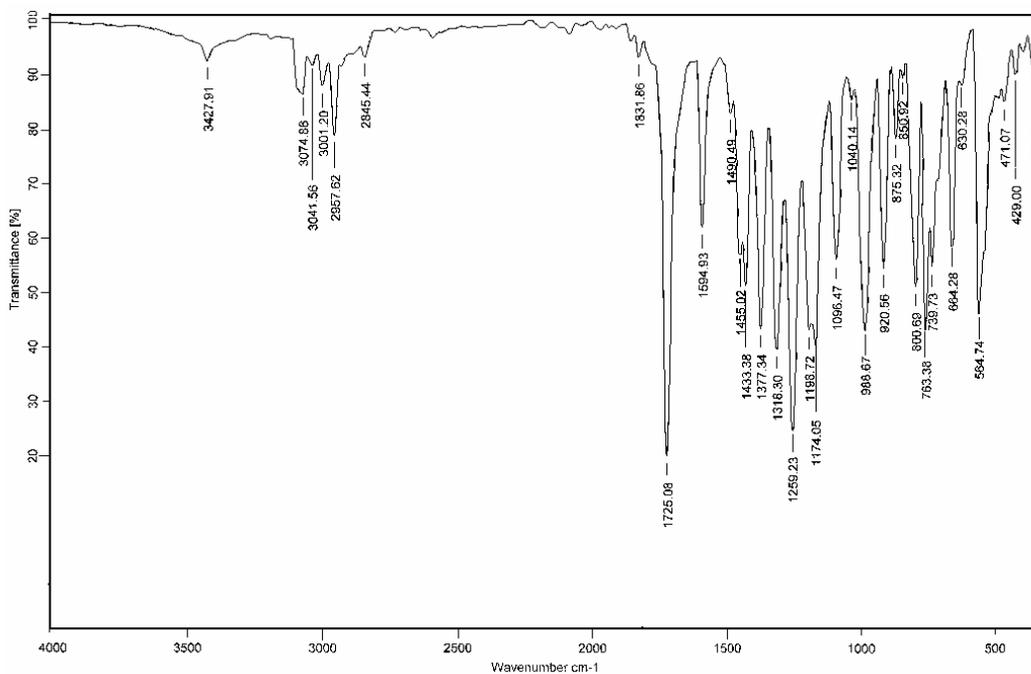
**Espectro 25.** Espectro de masas del ácido 3-(3,5-bis(3,5- bis(octiloxi)benziloxi)benziloxi)-3-oxopropanoico **8**



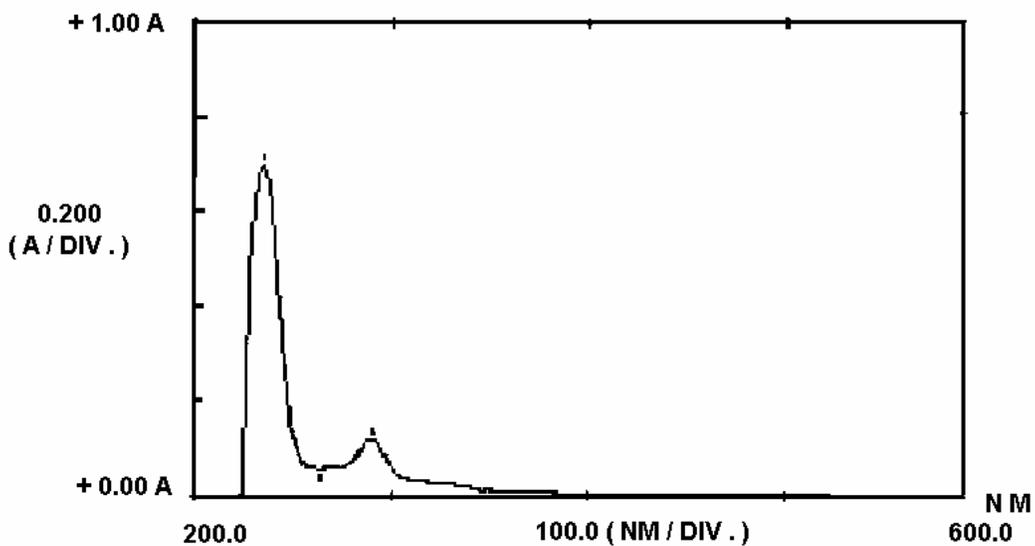
**Espectro 26.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H del 5-(tosiloxi)isofталato de dimetilo **11**



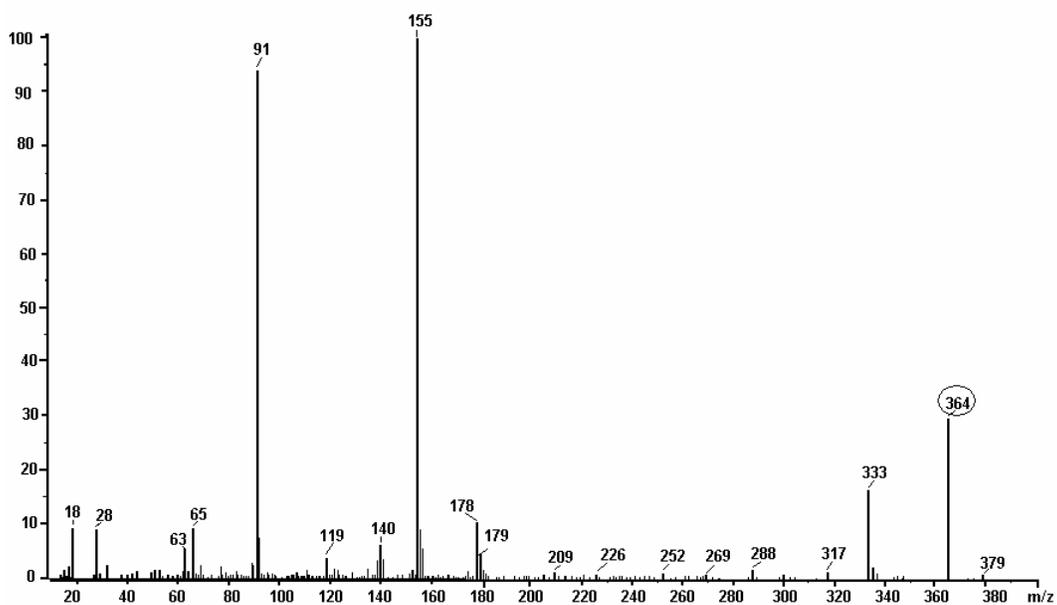
**Espectro 27.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del dimetil 5-(tosiloxi)isofalato **11**



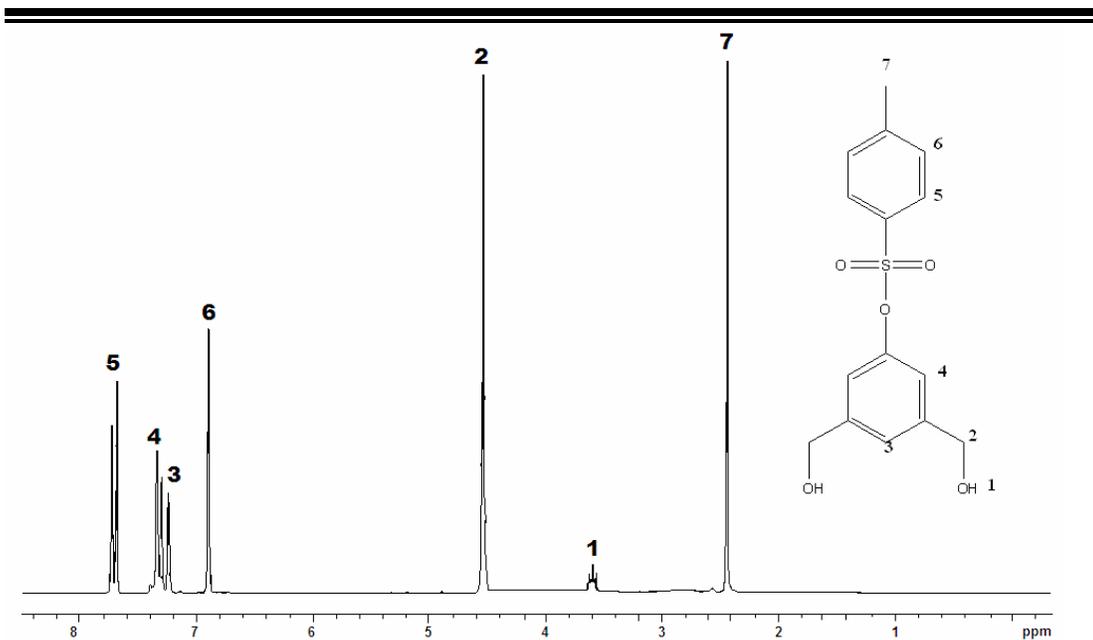
**Espectro 28.** Espectro de IR del 5-(tosiloxi)isofalato de dimetilo **11**



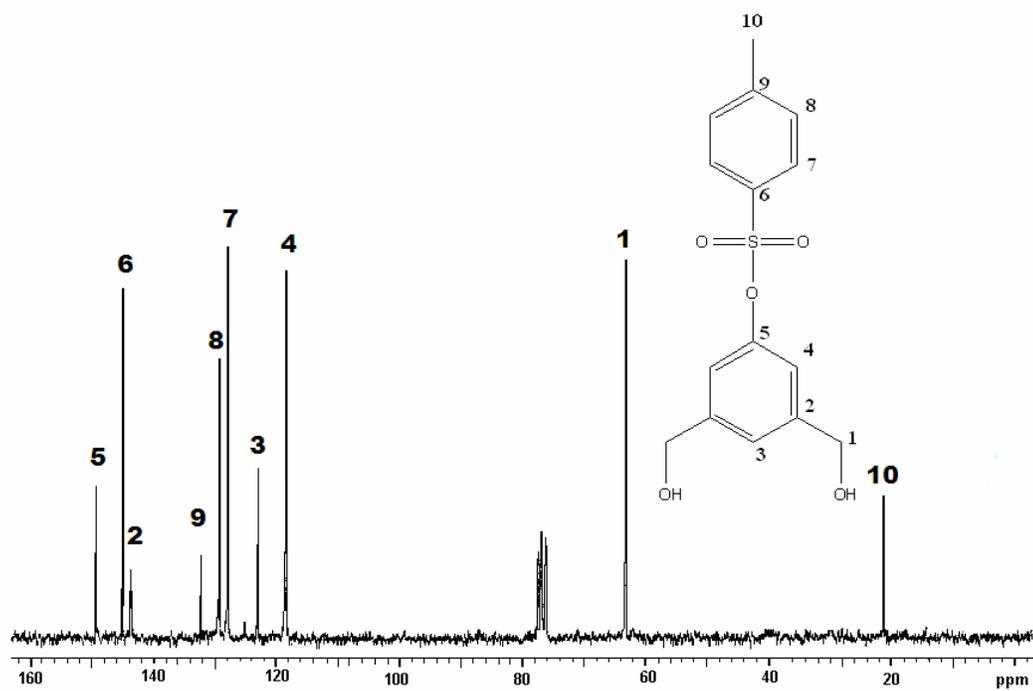
**Espectro 29.** Espectro de UV del 5-(tosiloxi)isofthalato de dimetilo **11**



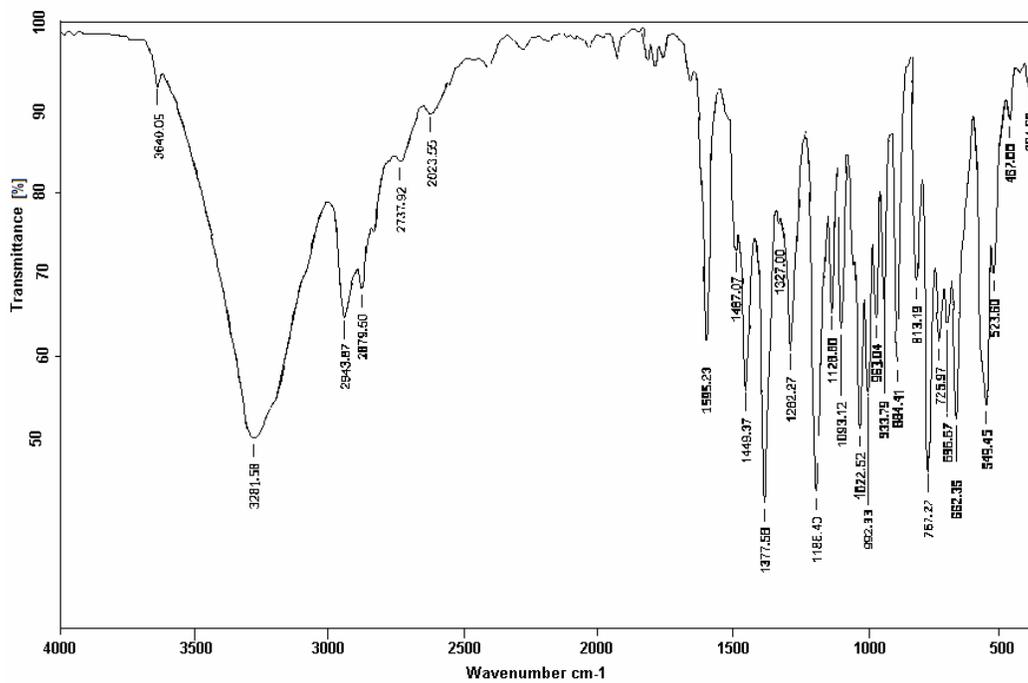
**Espectro 30.** Espectro de masas del 5-(tosiloxi)isofthalato de dimetilo **11**



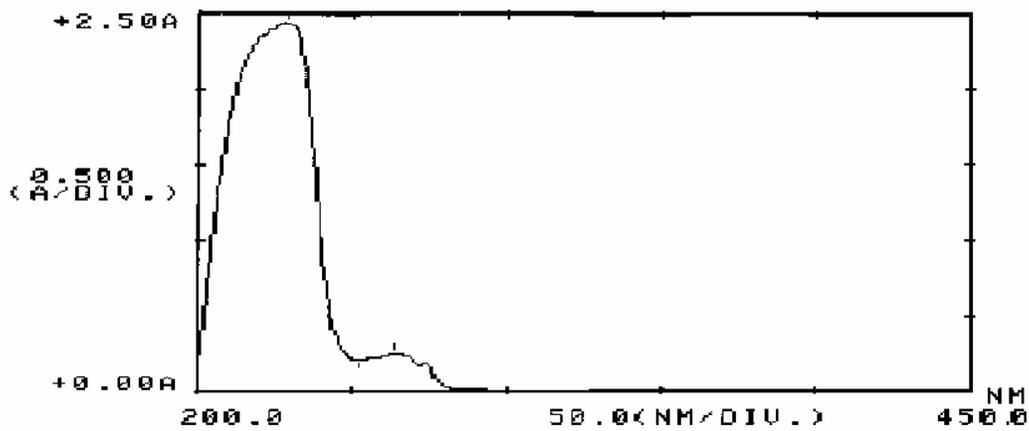
**Espectro 31.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 4-metil fenilsulfonato de 3,5-bis(hidroximetil) fenilo **12**



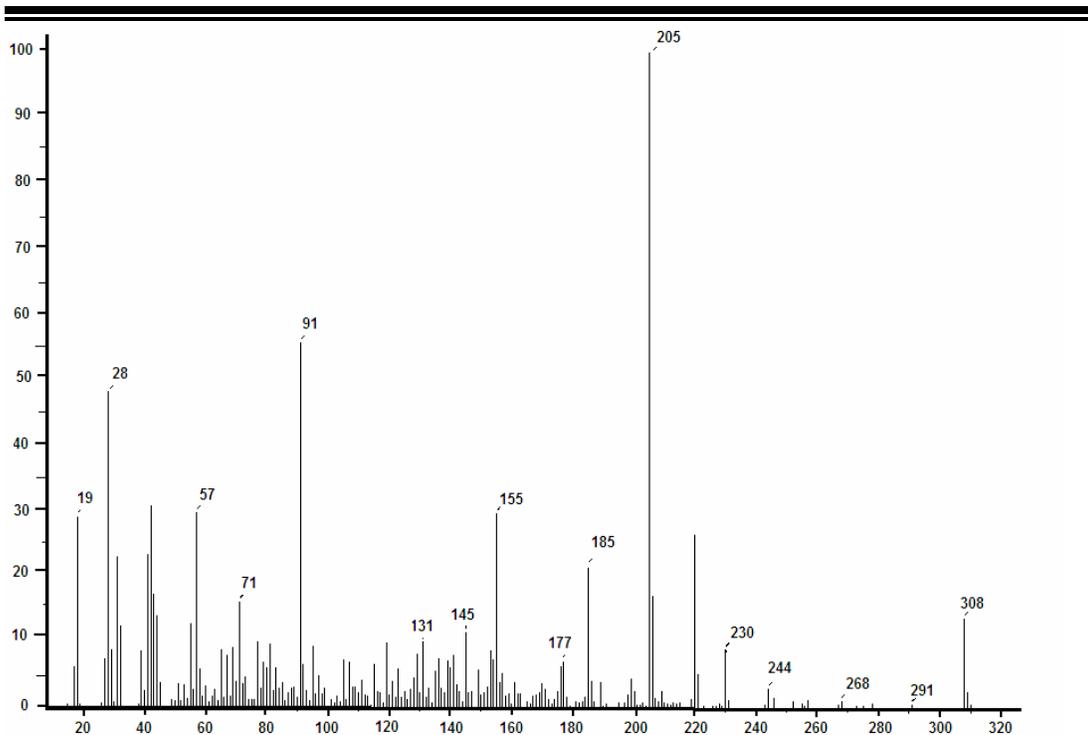
**Espectro 32.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del 4-metil fenilsulfonato de 3,5-bis(hidroximetil) fenilo **12**



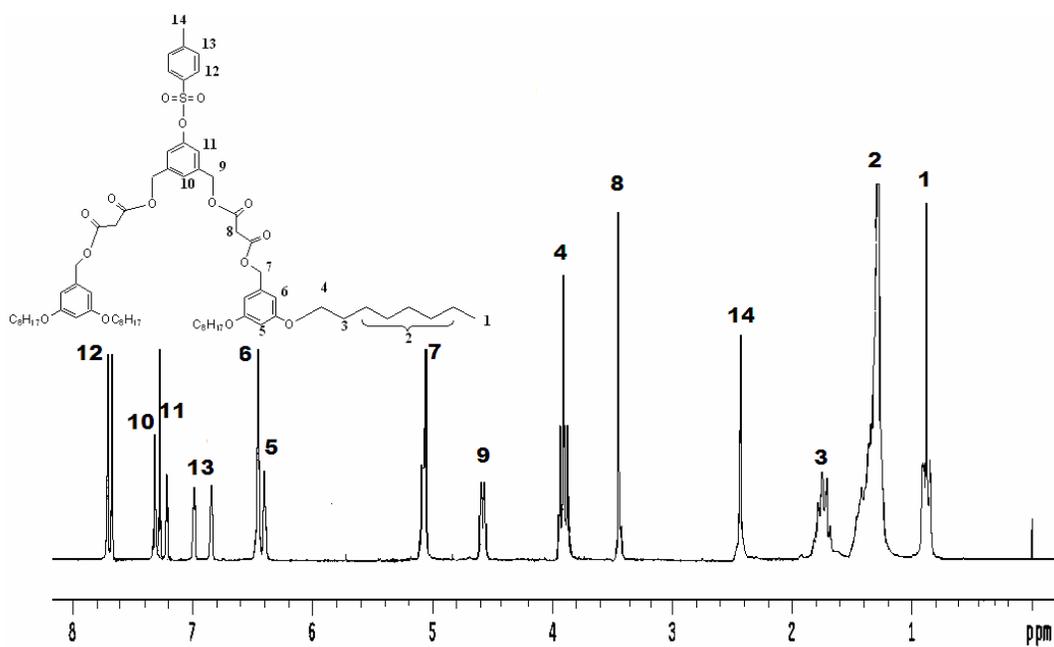
**Espectro 33.** Espectro de IR del 4-metil fenilsulfonato de 3,5-bis(hidroximetil) fenilo 12



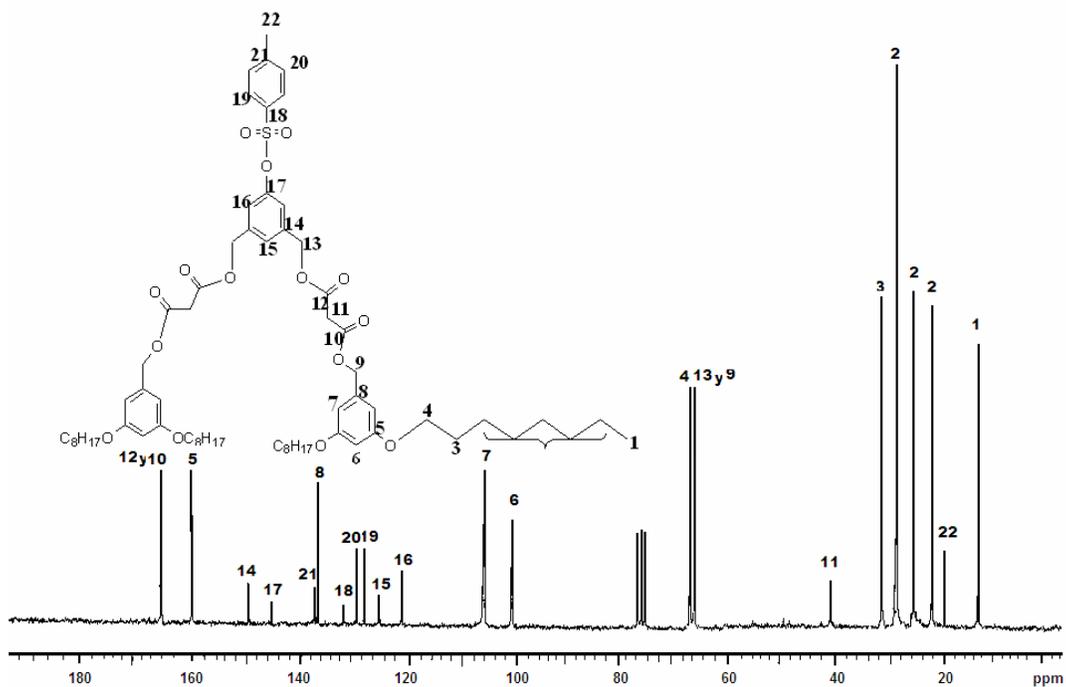
**Espectro 34.** Espectro de UV del 4-metil fenilsulfonato de 3,5-bis(hidroximetil) fenilo 12



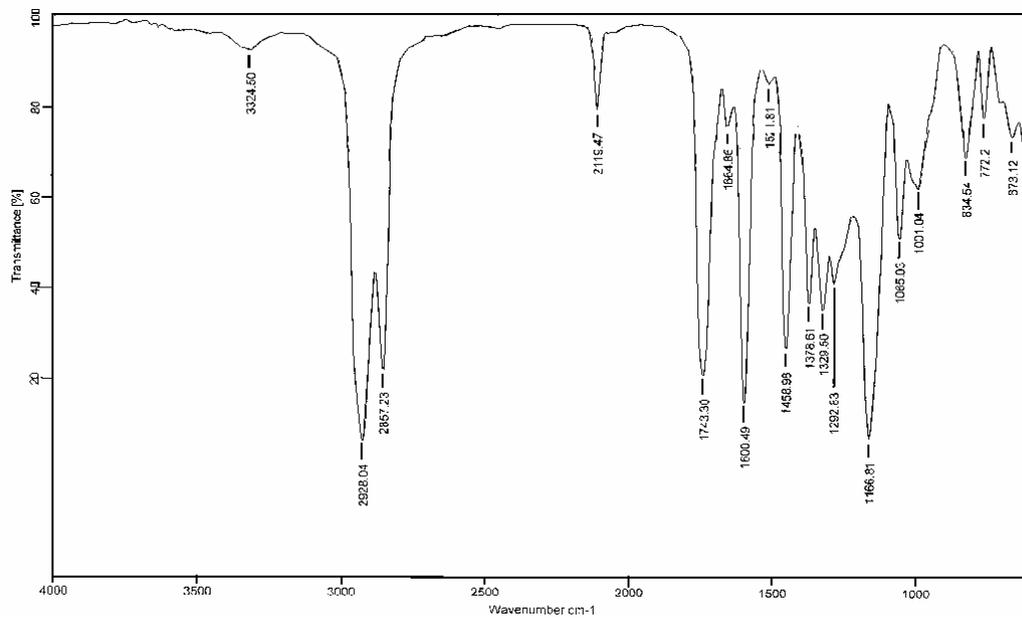
**Espectro 35.** Espectro de masas del 3,5-bis(hidroximetil)fenil -4 metil fenilsulfonato **12**



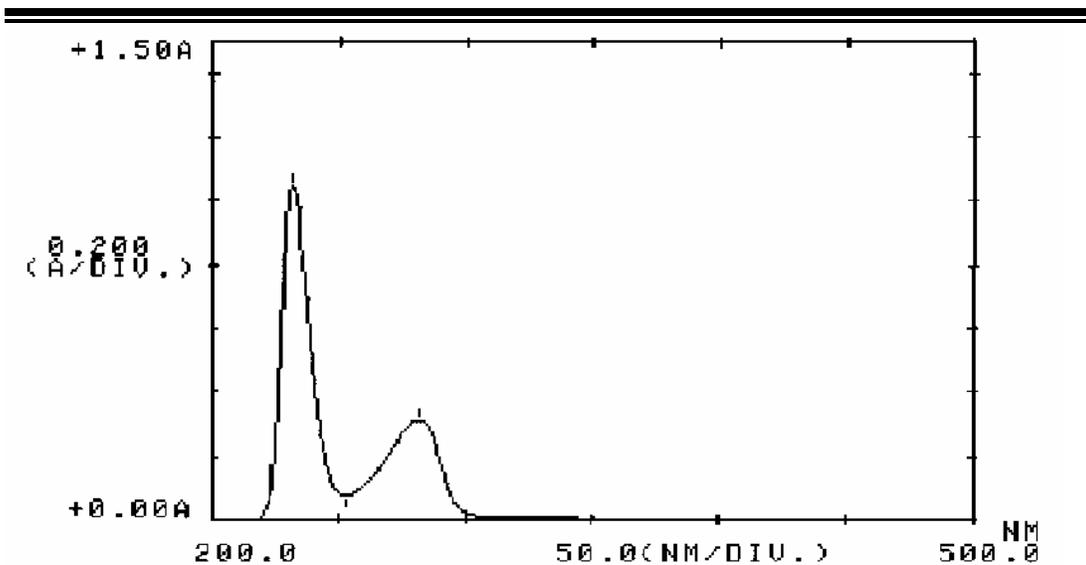
**Espectro 36.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H del 3,5-bis(octiloxi)fenilo-metilo(5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato **13**



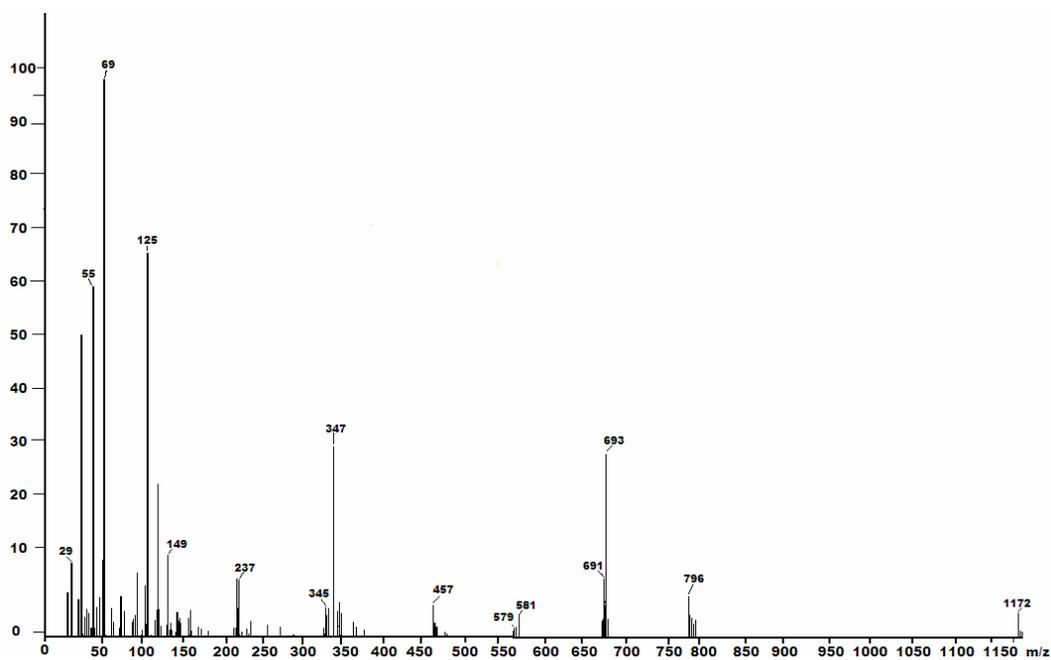
**Espectro 37.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del 3,5-bis(octiloxi)fenilo-metilo(5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato **13**



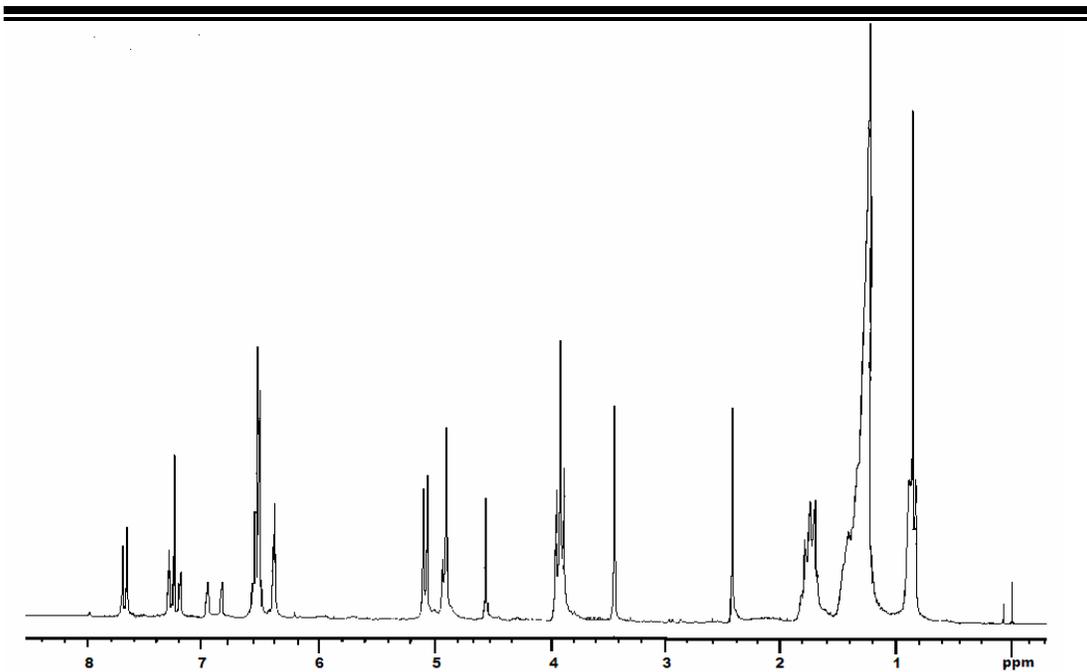
**Espectro 38.** Espectro de IR del 3,5-bis(octiloxi)fenilo-metilo(5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato **13**



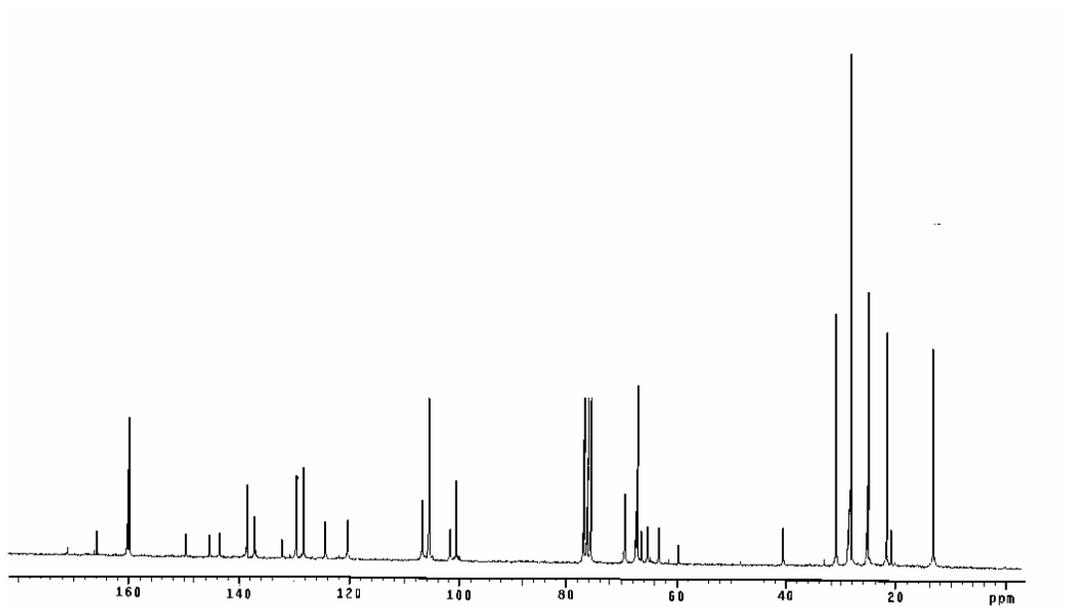
**Espectro 39.** Espectro de UV del 3,5-bis(octiloxi)fenilo-metilo(5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato **13**



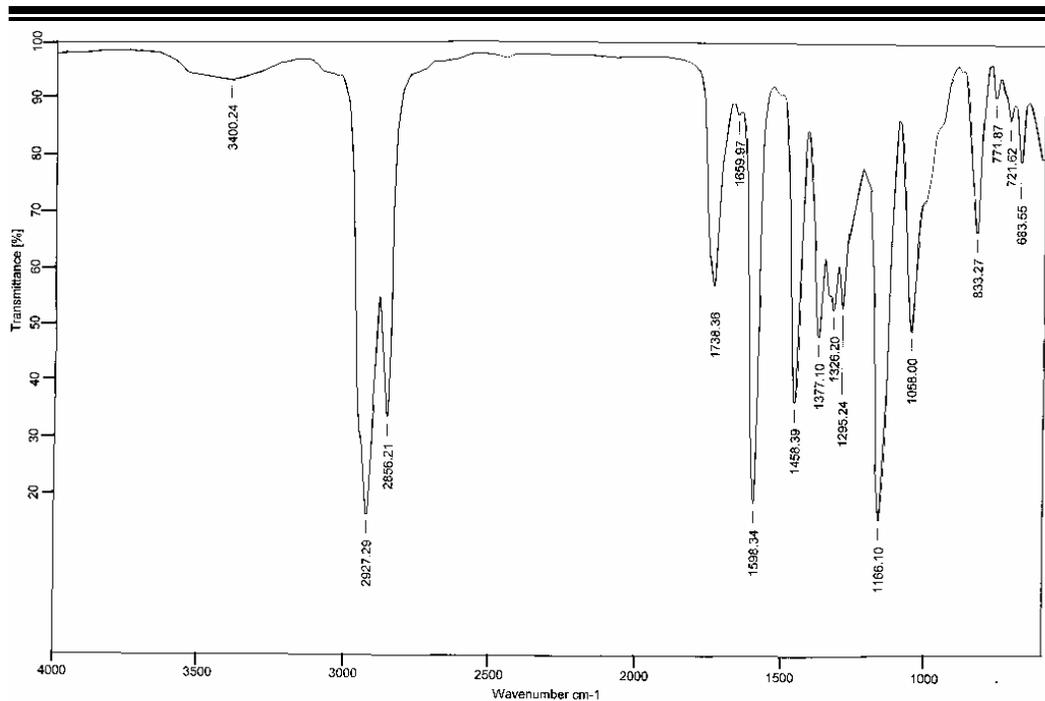
**Espectro 40.** Espectro de masas del 3,5-bis(octiloxi)fenilo-metilo(5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato **13**



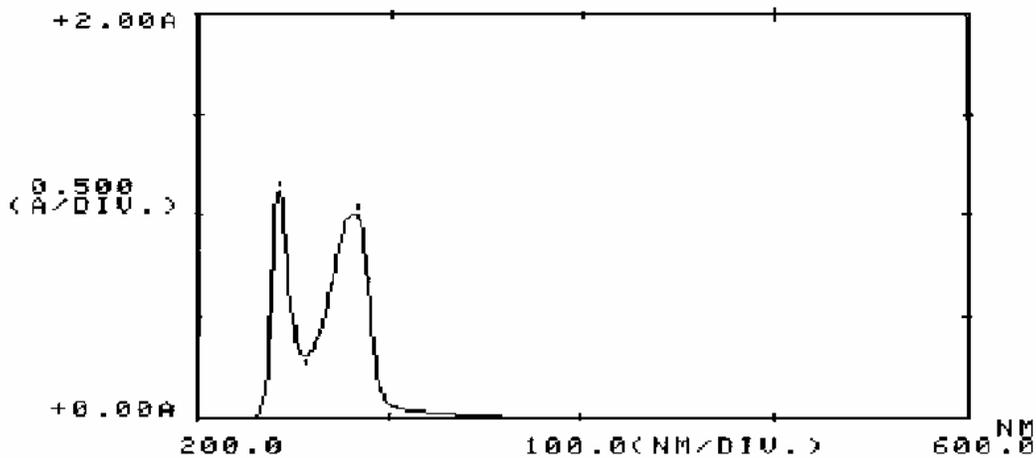
**Espectro 41.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)benzil-5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato **14**



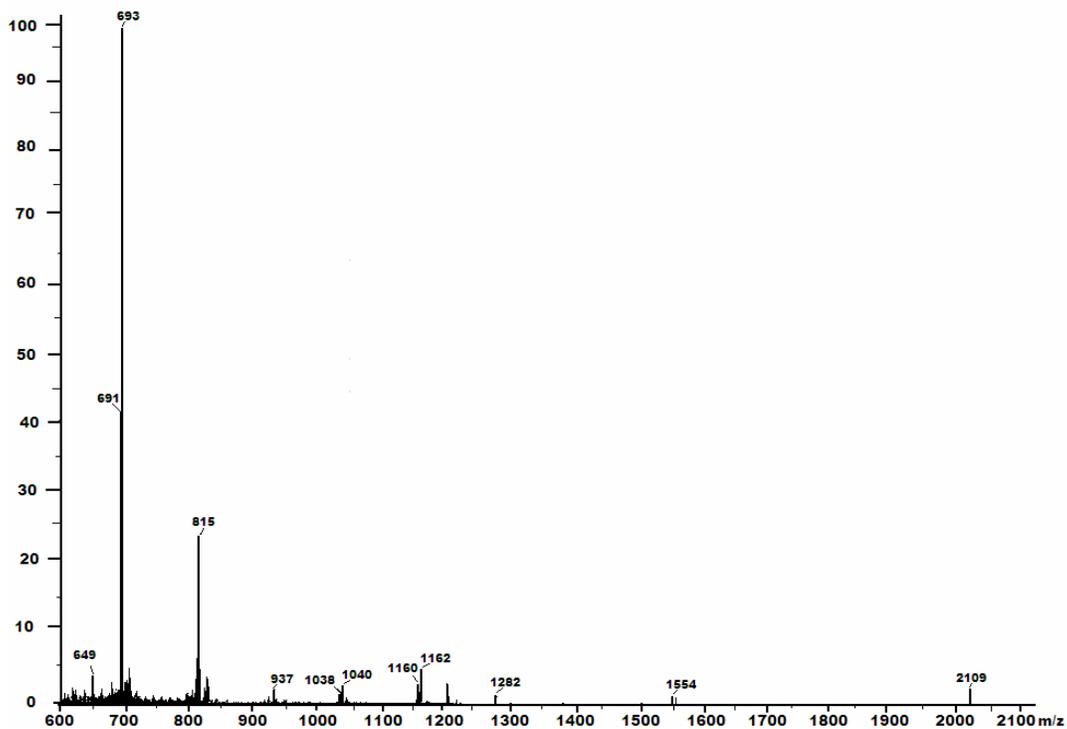
**Espectro 42.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del 3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)benzil-5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato **14**



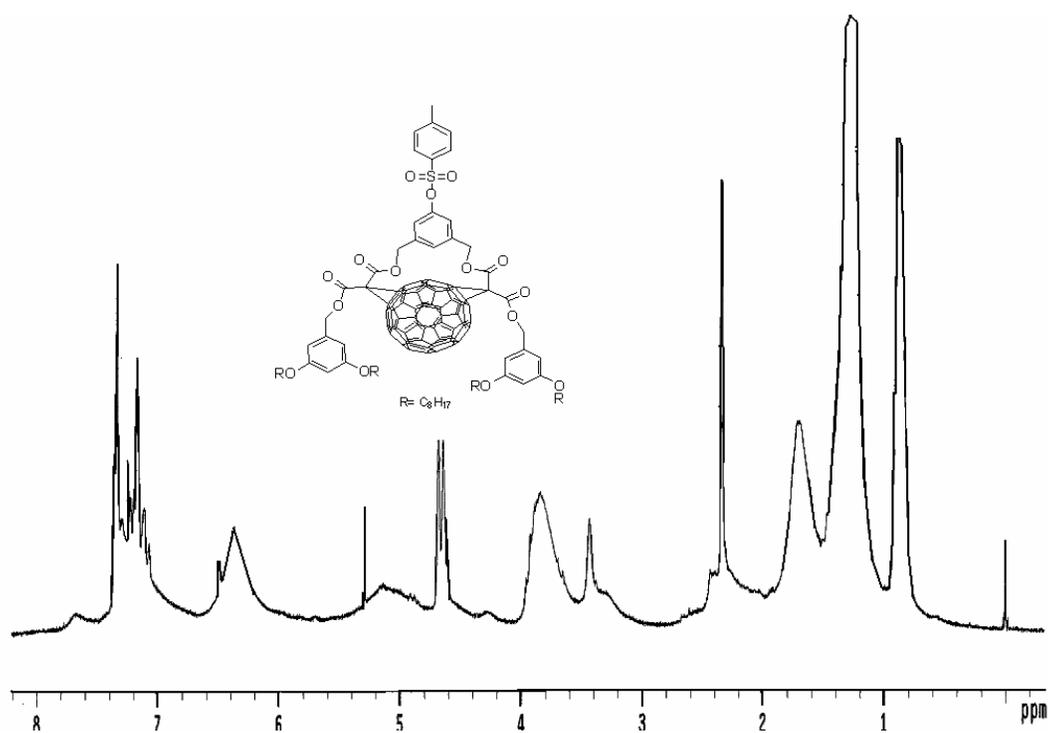
**Espectro 43.** Espectro de IR del 3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)benzil-5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato **14**



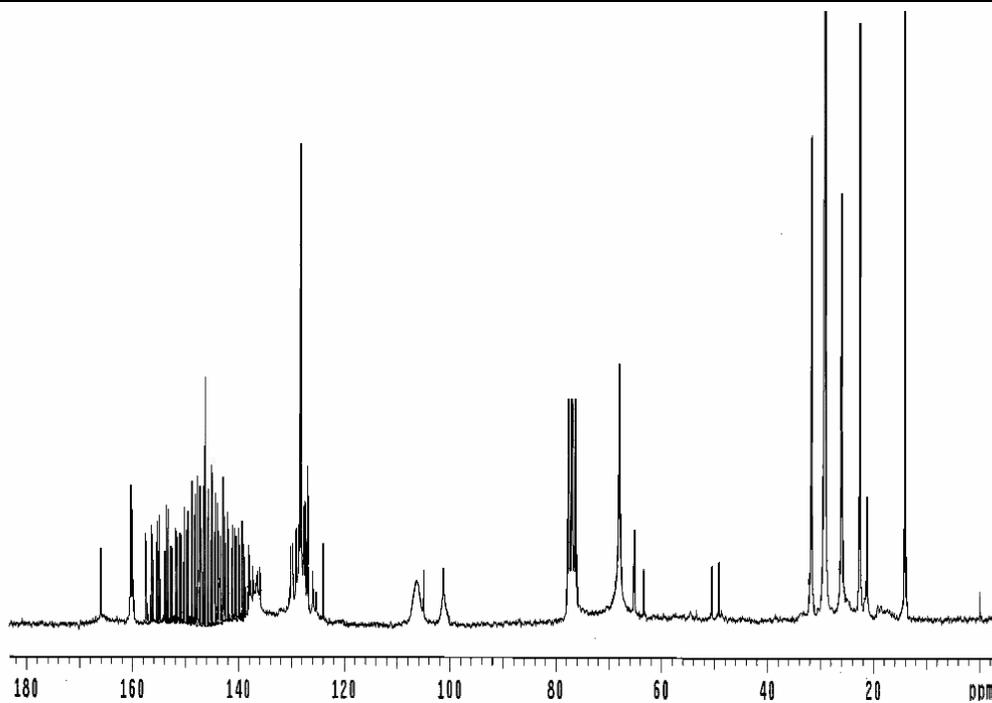
**Espectro 44.** Espectro de UV del 3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)benzil-5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato **14**



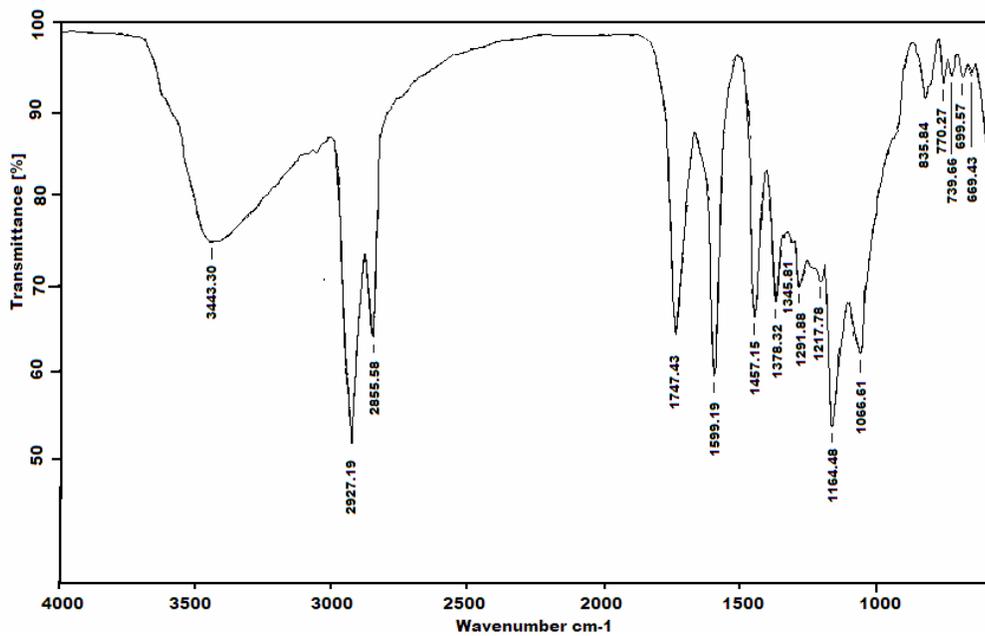
**Espectro 45.** Espectro de masas del 3,5-bis(3,5-bis(octiloxi)benziloxi)benzil-5-(tosiloxi)-1,3-fenileno)bis(metileno) dimalonato **14**



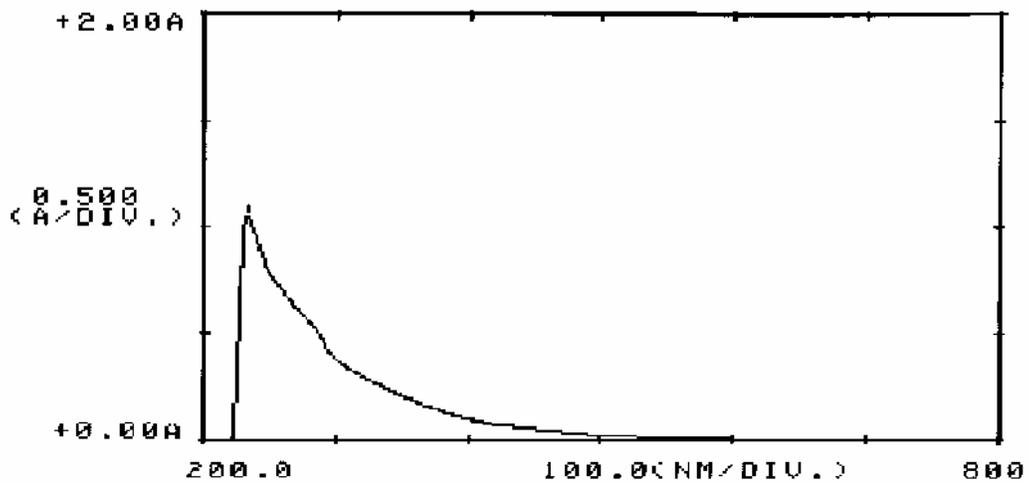
**Espectro 46.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del dendrón de primera generación compuesto **16**



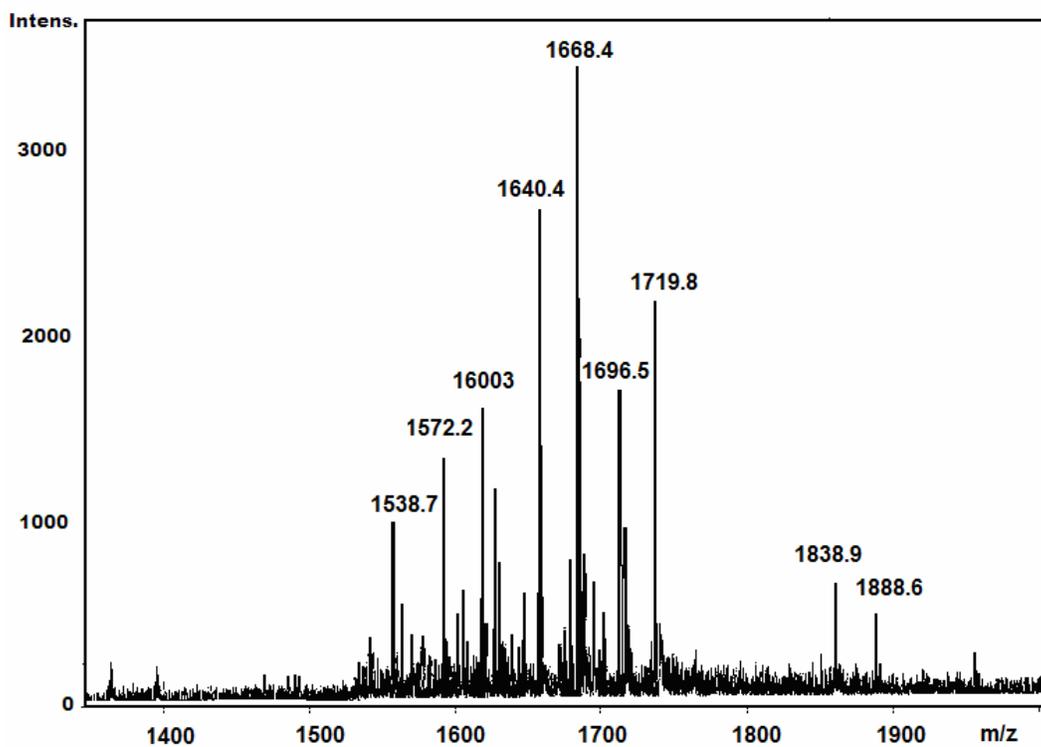
**Espectro 47.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del dendrón de primera generación compuesto **16**



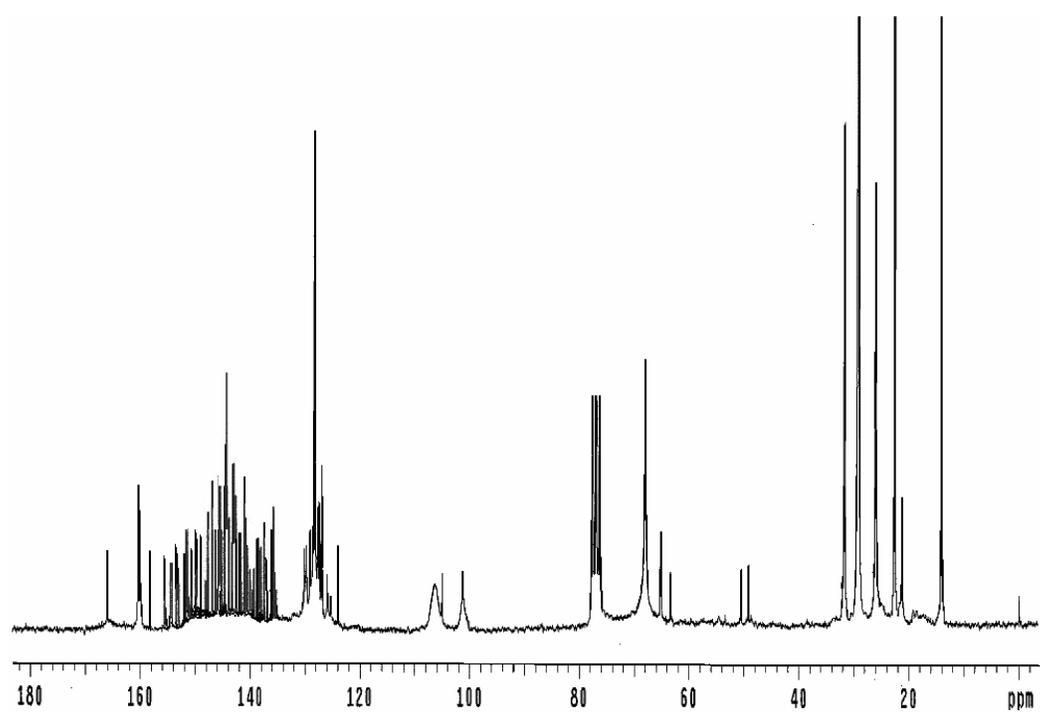
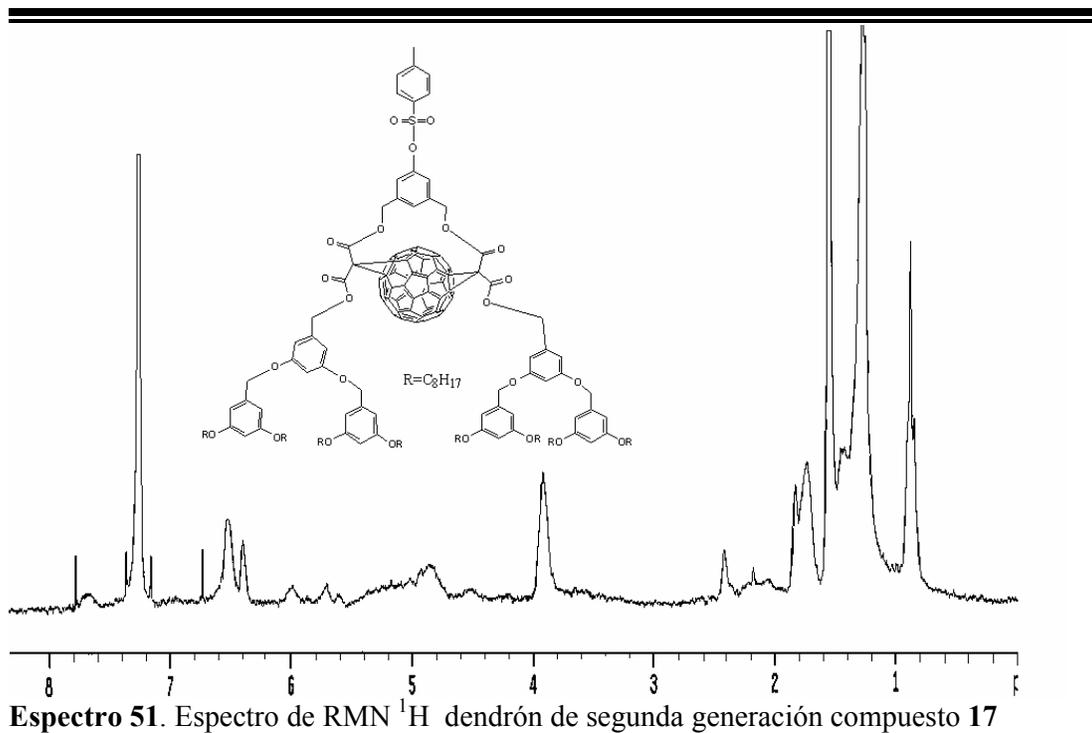
**Figura 48.** Espectro de IR del dendrón de primera generación compuesto **16**



**Espectro 49.** Espectro de UV del dendrón de primera generación compuesto **16**



**Espectro 50.** Espectro de masa por electroespray del dendrón de primera generación compuesto **16**



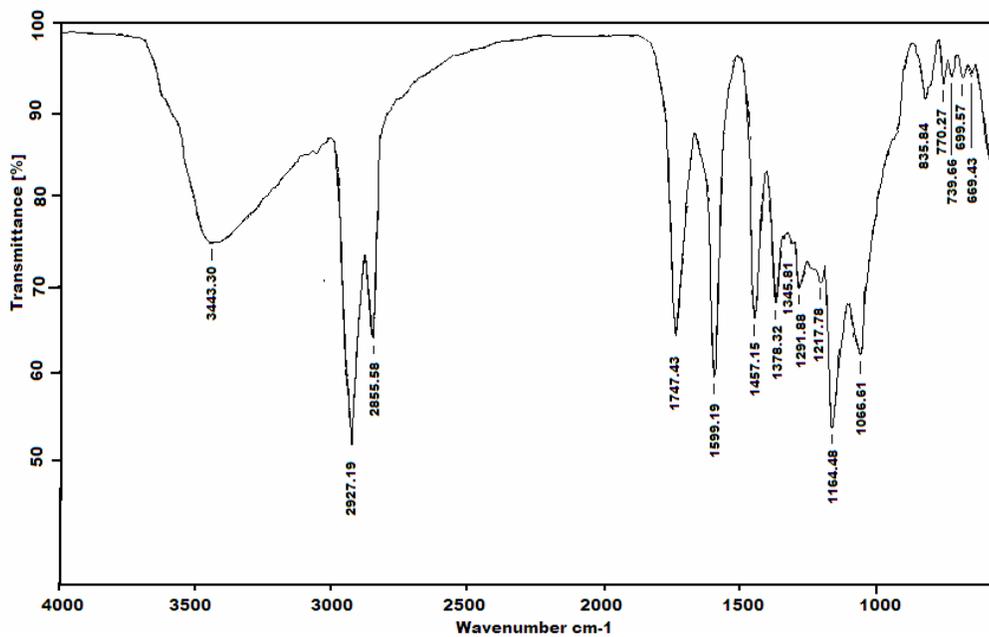
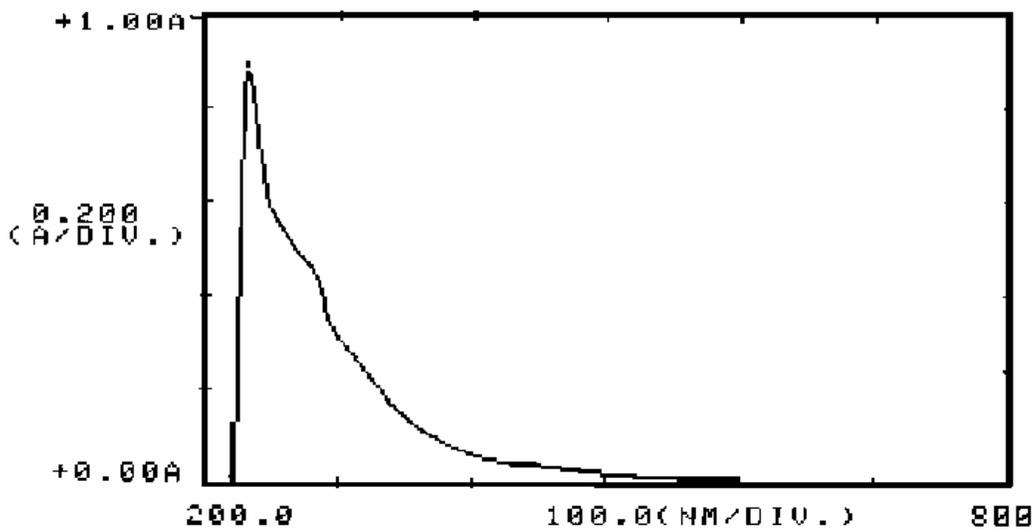
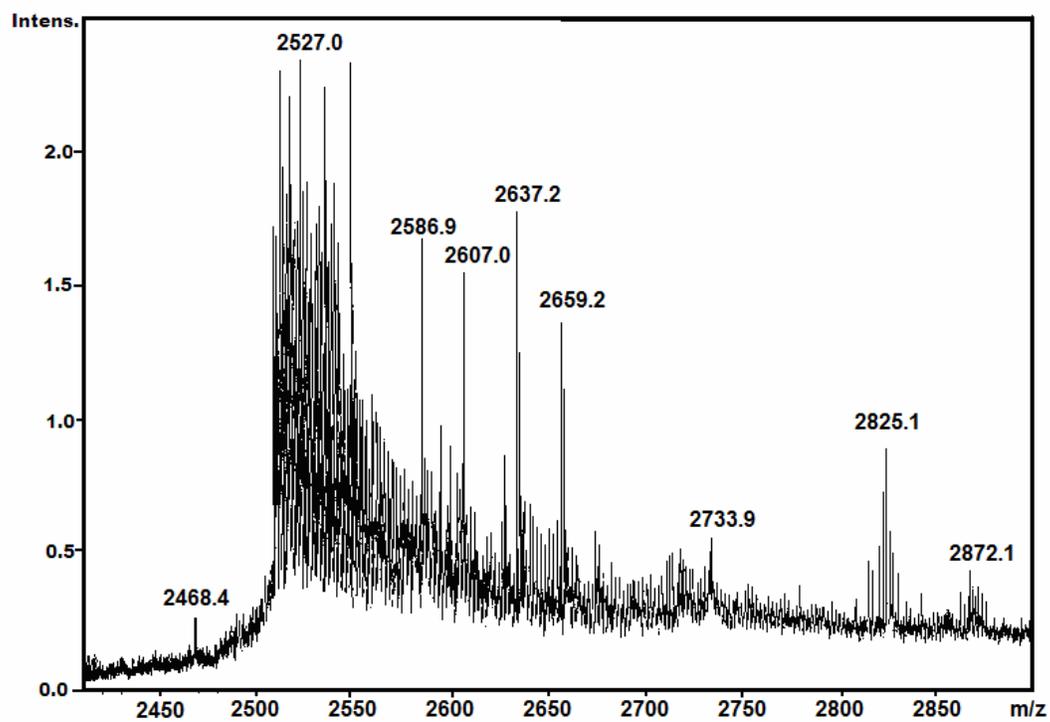


Figura 53. Espectro de IR del dendrón de primera generación compuesto 17



Espectro 54. Espectro de UV del dendrón de segunda generación compuesto 17



**Espectro 55.** Espectro masas por electrospray del dendrón de segunda generación compuesto **17**