



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

TEMA DE TESIS

**“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS AZO-DENDRONES DE
PRIMERA Y SEGUNDA GENERACION QUE CONTIENEN UNIDADES DE
AZOBENCENO AMINO-NITRO SUSTITUIDAS EN LA PERIFERIA”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. EFRAIN RODRIGUEZ ALBA



TUTOR: DR. ERNESTO RIVERA GARCIA
AÑO: 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a quien siempre agradeceré las oportunidades que me ha brindado.

Al Posgrado en Ciencias Químicas UNAM, por el apoyo que me dio para asistir al Congreso POLYMAT 2009.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por haberme facilitado sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Ernesto Rivera García por haber aceptado ser el director de este proyecto de tesis.

Quiero agradecer al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde Técnico Académico del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM por la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C .

Agradezco al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez Técnico Académico del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM por la obtención de los espectros UV-vis.

Al Profesor Julian Zhu y Frantz Le Devedec de la Universidad de Montreal así como al Dr. David Morales Morales del Instituto de Química de la UNAM por la obtención de los espectros de masas.

Al CONACYT agradezco que haya financiado parte de mis estudios de maestría. CVU 328308

Y por último agradezco al proyecto PAPIIT IN-105610, haber apoyado también parte de mis estudios de maestría y apoyado este trabajo.

DEDICATORIA

A mis padres a los que debo todo lo que soy, por que son el pilar que me impulsa a seguir y ser cada vez mejor, y por que me han dado una familia extraordinaria.

Sitio donde se desarrollo el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM)

INDICE

LISTA DE ABREVIATURAS.....	3
CAPITULO I INTRODUCCION Y OBJETIVOS.....	5
I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS.....	6
CAPITULO II ANTECEDENTES.....	9
II. ANTECEDENTES.....	10
2.1 DENDRIMEROS.....	10
2.1.1. APLICACIONES.....	13
2.2 METODOS DE SINTESIS DE DENDRIMEROS.....	13
2.2.1. METODO DIVERGENTE.....	13
2.2.2. METODO CONVERGENTE.....	14
2.3. AZOPOLIMEROS.....	15
2.3.1. MOVIMIENTOS FOTOINDUCIDOS.....	17
2.3.1.1. FOTOISOMERIZACION TRANS-CIS DEL AZOBENCENO.....	18
2.3.1.2. FOTOALINEAMIENTO.....	20
2.3.1.3. MOVIMIENTO DE CANTIDADES MASIVAS DE MATERIAL POLIMERICO.....	21
2.4 SISTEMAS AZOBENCENO-POLIETILENGLICOL.....	22
2.4.1 SERIE RED-PEGM.....	22
2.4.2 SERIE RED-PEG.....	25
2.4.2.1 PROPIEDADES TERMICAS Y OPTICAS DE LOS COLORANTES RED-PEG-n.....	27
2.5 AZODENDRIMEROS.....	29
CAPITULO III PARTE EXPERIMENTAL.....	35
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	36
3.1 CONDICIONES GENERALES.....	36
3.2 SINTESIS DE LOS DERIVADOS AZOICOS RED-PEG _n (n=4,6).....	37
3.2.1 SINTESIS DEL DERIVADO AZOICO RED-PEG-4.....	38
3.3 SINTESIS DE LOS DENDRONES DE 1ª GENERACION.....	40
3.3.1 CARACTERIZACION DEL COMPUESTO 4G (DN-RED-PEG-4) MEDIANTE RMN 1H Y 13C ASICOMO ESPECTROMETRIA DE MASASS...42	
3.3.2 CARACTERIZACION DEL COMPUESTO 6G (DN-RED-PEG-6) MEDIANTE RMN 1H Y 13C ASI COMO ESPECTROMETRIA DE MASAS....42	
3.4 SINTESIS DE LOS DENDRONES DE 2ª GENERACION.....	44

3.4.1	CARACTERIZACION DEL COMPUESTO 6H (DN2-RED-PEG-6) MEDIANTE RMN 1H Y 13C ASICOMO ESPECTROMETRIA DE MASAS.....	46
3.4.2	CARACTERIZACION DEL COMPUESTO 4H (DN2-RED-PEG-4) MEDIANTE RMN 1H Y 13C ASI COMO ESPECTROMETRIA DE MASAS.....	46
	CAPITULO IV DISCUSION DE RESULTADOS.....	47
	IV. DISCUSION DE RESULTADOS.....	48
4.1	SINTESIS DE LOS AZODENDRONES DE PRIMERA GENERACION DN-RED-PEG-n.....	48
4.1.1	CARACTERIZACION DEL DENDRON DN-RED-PEG-4.....	49
4.1.2	CARACTERIZACION DEL DENDRON DN-RED-PEG-6.....	52
4.2	SINTESIS DE LOS AZODENDRONES DE SEGUNDA GENERACION DN2-RED-PEG-n.....	58
4.2.1	CARACTERIZACION DEL DENDRON DN2-RED-PEG-4.....	58
4.2.2	CARACTERIZACION DEL DENDRON DN2-RED-PEG-6.....	61
4.3	PROPIEDADES OPTICAS DE LOS AZODENDRONES.....	66
	CAPITULO V CONCLUSIONES.....	71
	V. CONCLUSIONES.....	72
	ANEXO 1.....	74
	GLOSARIO.....	76
	BIBLIOGRAFIA.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS

DMF	N,N-Dimetilformamida
CO ₂	Dióxido de carbono
°C	Grados Celsius
g	Gramos
mmol	Milimol
mL	Mililitros
Hz	Hertz
δ	Desplazamiento químico en ppm
t	Señal Triple
s	Señal Simple
d	Señal Doble
<i>m</i>	Señal Múltiple
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
ppm	Partes por millón
nm	Nanómetro
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C
UV-Vis	Ultravioleta-visible
18-C-6	18-éter-6-corona

ABREVIATURAS

hrs	Horas
min	Minutos
T_{10} , T_5	En DSC (calorimetría diferencial de barrido) es la temperatura a la que un compuesto pierde el 10% y 5 % de su peso respectivamente.
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_c	Temperatura de cristalización
T_f	Temperatura de fusión

CAPITULO I
INTRODUCCION Y OBJETIVOS

I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS

En los últimos años un gran número de polímeros fotoactivos han sido estudiados, debido a que poseen aplicaciones prometedoras tales en el fotoalineamiento, en la transición de fase fotoinducida, en el transporte de masa fotoinducida y las operaciones fotomecánicas. En especial el azobenceno que contiene un cromóforo fotosensible, ha atraído el interés de la comunidad científica, debido a la fotoisomerización *trans-cis*, su alto rendimiento cuántico y anisotropía fotoinducida. Estas propiedades dan origen a una amplia variedad de aplicaciones ópticas novedosas, tales como grabados de información óptica reversible, interruptores ópticos, moduladores electro-ópticos, memorias holográficas y control molecular en cristales líquidos (CL). En particular, los azo-polímeros que poseen unidades de azobenceno con sustituyentes donador-aceptor del tipo “flexo-comprimido”, son muy prometedores, debido a que las propiedades espectrales, orientación fotoinducida y birrefringencia de los polímeros a los cuales se incorporan, se mejoran notablemente.¹⁻⁴ Así, los azo-polímeros líquido-cristalinos (PCL) han recibido una atención cada vez mayor, dado a que sus grupos azobenceno juegan un papel importante como mesógeno y molécula fotosensible. Cuando estos grupos se encuentran unidos a una matriz polimérica vía un espaciador flexible, se han observado 3 movimientos fotoinducidos: la fotoisomerización *trans-cis*, el fotoalineamiento y el movimiento de cantidades masivas de material polimérico.

Los dendrímeros son macromoléculas que presentan características diferentes a las de los polímeros convencionales, tales como una baja viscosidad, buena solubilidad y compactibilidad, entre otras. La incorporación de grupos azobencenos en diferentes estructuras dendríticas ha sido objeto de intensa investigación para la elaboración de materiales de alto potencial funcional con miras a la elaboración de dispositivos con respuesta óptica no lineal, interruptores ópticos y almacenamiento holográfico. Sin embargo, se ha estudiado poco la síntesis de dendrímeros anfífilicos con azobencenos unidos al núcleo de una molécula dendrítica vía un espaciador flexible.

En particular, la incorporación de azobencenos en la periferia de la estructura dendrítica resulta interesante, ya que dará lugar a materiales ópticamente activos que pueden presentar los 3 movimientos fotoinducidos, mencionados anteriormente. Estos presentan una anisotropía óptica alta, fácil reorientación y una respuesta óptica rápida, que es deseable para la fabricación de rejillas con alta eficiencia.

Debido a que la mayoría de los trabajos publicados hasta ahora solo reportan la síntesis de azodendrimeros con cuerpo rígido o con azobencenos de bajo momento dipolar en la periferia, es que en el presente trabajo se propuso sintetizar dendrones conteniendo grupos azobenceno en la periferia y grupos oligo(etilenglicol) como cadenas flexibles las cuales pueden dar propiedades para que se lleve a cabo el fenómeno de agregación y formación de complejos de transferencia de carga, empleando el alcohol 3,5-dihidroxibencílico como unidad de construcción para obtener dendrimeros de alto momento dipolar, una vez obtenidos y caracterizados los dendrones se procedió a realizar el estudio de sus propiedades ópticas mediante espectroscopia de absorción, este estudio nos permitió concluir que estos dendrones son excelentes prospectos para la preparación de compuestos fotoactivos pudiendo ser incorporar a diversos sistemas poliméricos.

Para llevar a cabo la síntesis de estos dendrones se propuso desarrollar los siguientes objetivos.

Objetivo general:

- Llevar a cabo la síntesis y caracterización de nuevos dendrones de 1^a y 2^a generación que contengan unidades de azobenceno amino-nitro sustituidos con cadenas de oligoetilenglicol (de 4 y 6 unidades repetitivas, tetraetilenglicol y hexaetilenglicol respectivamente) en la periferia.

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Para obtener los dendrones de 1^a y 2^a generación se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- Realizar la síntesis de los derivados RED-PEG-4 y RED-PEG-6, es decir, derivados de azobenceno amino-nitro sustituido, con cadenas laterales de tetraetilenglicol y hexaetilenglicol respectivamente.
- Llevar a cabo la síntesis de los dendrones de 1^a y 2^a generación (DN1-RED-PEG-4, DN1-RED-PEG-6, DN2-RED-PEG-4 y DN2-RED-PEG-6) a partir de los derivados RED-PEG-4 y RED-PEG-6.
- Caracterizar estos dendrones mediante técnicas espectroscópicas, ¹H y ¹³C-RMN y espectrometría de masas de alta resolución (HRMS).
- Estudiar sus propiedades ópticas mediante espectroscopia de absorción en el intervalo del UV-vis en solución.

CAPITULO II
ANTECEDENTES

II. ANTECEDENTES

2.1 DENDRIMEROS

Los dendrímeros representan un nuevo campo de estudio de la química macromolecular. El término dendrímero se deriva del griego *dendrón* (árbol) y *meros* (partes).¹ Este tipo de macromoléculas presentan una estructura molecular hiper-ramificada, tridimensional y de alto peso molecular; las cuales se construyen a partir de un núcleo o unidad central mediante métodos iterativos de síntesis, en donde al final de cada secuencia de reacción se obtiene una nueva generación del dendrímero con una estructura perfectamente monodispersa a diferencia de los polímeros ramificados.

Los primeros dendrímeros fueron sintetizados por Vögtle,² quien desarrolló una metodología iterativa para la preparación de aminas ramificadas de bajo peso molecular. Posteriormente, en 1984, Tomalia y colaboradores,³ prepararon la primera familia de dendrímeros a partir de una unidad central y mediante una sucesión de etapas de reacción. Paralelamente a este trabajo Newkome,⁴ reportó la síntesis de amidas dendriméricas. En 1993 Meijer y Mülhaupt,⁵ propusieron una modificación al método de síntesis de Vögtle, haciendo posible la preparación de dendrímeros de poli(propilenimina). Aunque el objetivo inicial de éstos trabajos era el de sintetizar moléculas hiper-ramificadas, éstos dieron lugar al desarrollo de un nuevo campo de estudio llamado dendrímeros.

El primer procedimiento de síntesis de dendrímeros mediante un proceso iterativo fue reportado por Vögtle, quien nombró a este proceso síntesis en cascada.^{6,7}

Así, la estructura de los dendrímeros está constituida primordialmente de tres regiones (**Figura 1**):

- Núcleo – parte central de la molécula.
- Ramificaciones o brazos – son las que dan origen a las generaciones del dendrímero a partir de un dendrón.
- Periferia – es la parte periférica del dendrímero, es decir la parte externa.

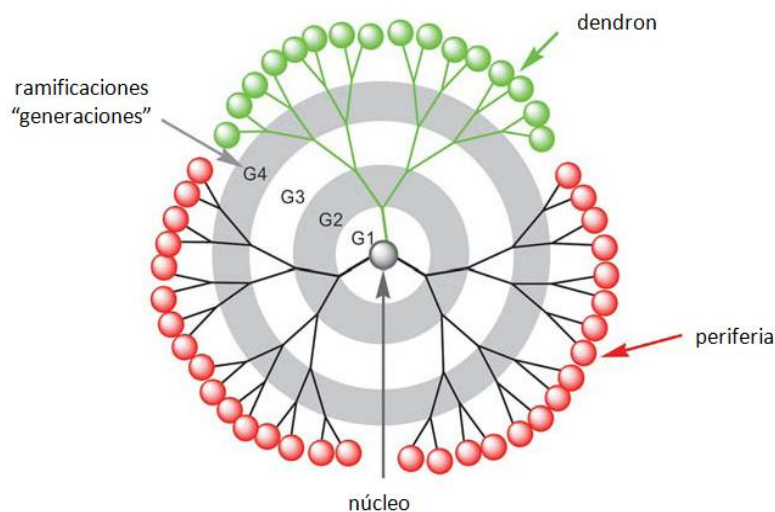


Figura 1. Partes de las que está constituido un dendrímero

Por otra parte, el diseño de los dendrímeros es muy versátil, ya que es posible sintetizarlos con varios componentes individuales terminales, dependiendo de las necesidades específicas del material, pudiendo variar el núcleo, los brazos y los grupos terminales. Cuando los grupos terminales se adaptan, éstos hacen que los dendrímeros puedan tener una solubilidad en un amplio intervalo de disolventes polares y no polares.

Las propiedades de un dendrímero no sólo son determinadas por las propiedades específicas de sus unidades funcionales, sino también por su número y variedad estructural, además de los efectos cooperativos entre diferentes unidades funcionales. Un vasto número de aplicaciones especiales y el desarrollo de sustancias apropiadas para imitar sistemas biológicos, requiere de sistemas dendriméricos multifuncionales con más de un tipo de grupo funcional.

Por ejemplo, diferenciando dendrímeros con periferia molecular bifuncionalizada como observamos en la Figura 2 que en los dendrímeros de tipo A, B, C y D la funcionalidad se encuentra localizada en el núcleo, mientras que en los dendrímeros de tipo E y F la funcionalidad se encuentra en la periferia y finalmente el dendrímero de tipo G tiene funcionalidad tanto en el núcleo como en la periferia.

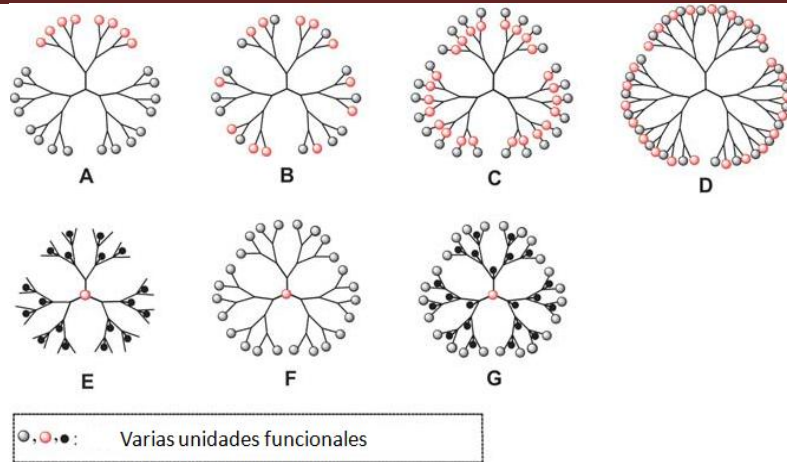


Figura 2. Funcionalidad de los dendrímeros dependiendo de su diseño estructural

Los dendrímeros son materiales monodispersos, es decir, tienen una polidispersidad igual o muy cercana a uno ($PD \approx 1$), debido a que presentan una estructura tridimensional bien definida. Esta es la razón por la cual tienen una superficie activa mayor que los polímeros, los cuales son materiales en los que es difícil controlar el tamaño de la cadena razón por la cual los polímeros son polidispersos y por consecuencia tienen una menor superficie activa (**Figura 3**).

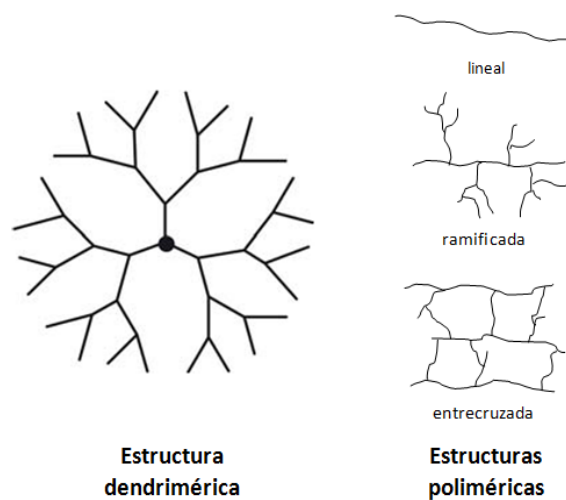


Figura 3. Estructura dendrímica vs polimérica

2.1.1. APLICACIONES

Los dendrímeros poseen una amplia gama de aplicaciones, debido a que presentan estructuras bien definidas; forma globular, estructura ramificada y una gran versatilidad en su diseño. Entre las aplicaciones más prometedoras en ciencia de materiales se encuentra la conductividad iónica, dispositivos de memoria basados en dendrímeros magnéticos, activadores basados en sistemas dendríticos, cristales líquidos fotocromicos, sensores basados en unidades receptoras, así como catalizadores activados o desactivados por la luz etc. En biomedicina se aplican en liberación de fármacos; en ingeniería como sensores bioquímicos y biológicos, también en patrones para pesos moleculares. En aplicaciones opto-electrónicas se pueden utilizar como sistemas captadores de luz solar; en electrónica molecular, para almacenamiento de datos mediante OLED's, etc.

2.2 METODOS DE SINTESIS DE DENDRIMEROS

De acuerdo a la literatura, los dendrímeros se sintetizan mediante dos métodos principalmente: el primero llamado método divergente y el segundo llamado método convergente. No obstante, se han desarrollado otros métodos menos comunes en la síntesis de estos materiales tales como: método ortogonal,⁸ método de crecimiento doble exponencial,⁹ así como el método de doble etapa convergente.¹⁰ A continuación se describen los dos principales métodos de síntesis de dendrímeros.

2.2.1. METODO DIVERGENTE

Este método fue propuesto por Vögtle¹¹ Tomalia¹² y Newkome¹³ en la década de los 70's, quienes desarrollaron un método iterativo de síntesis para la construcción de aminas ramificadas de bajo peso molecular. De manera general, este método consiste en la construcción del dendrímero a partir de un núcleo o unidad central mediante un ciclo iterativo de reacciones de adición y activación (**Figura 4**). La construcción del dendrímero se inicia mediante una reacción de acoplamiento entre un monómero base y un núcleo multifuncional, lo que permite obtener un

dendrímtero de 1ª generación, sobre el cual todos los grupos funcionales o centros activos colocados en la periferia se encuentran selectivamente protegidos. Por lo tanto, para poder preparar la 2ª generación del dendrímtero es necesario activar todos y cada uno de estos grupos mediante una reacción de activación, obteniéndose así un dendrímtero de 1ª generación activado. En una etapa posterior, dicho dendrímtero activado puede reaccionar con más moléculas del monómero de base obteniéndose un dendrímtero de 2ª generación no activado. Si esta secuencia iterativa de reacciones de acoplamiento y activación, se repite sucesivamente, puede llegarse a sintetizar dendrímteros de generaciones superiores.

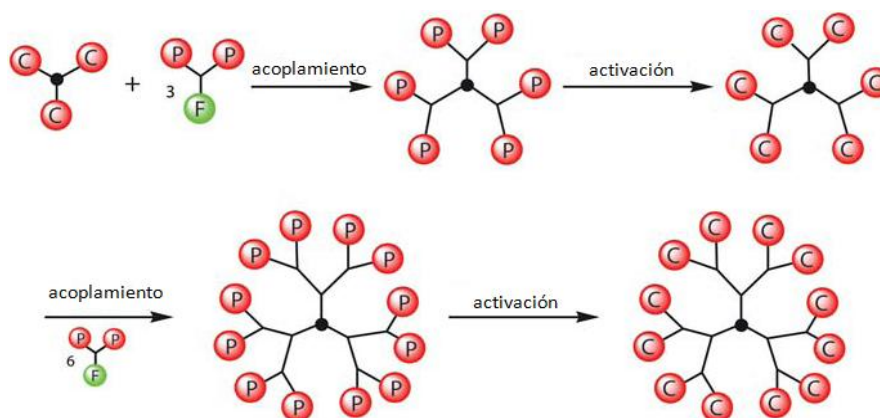


Figura 4. Método Divergente de síntesis de dendrímteros

2.2.2. METODO CONVERGENTE

Este método fue desarrollado en 1990 por Hawker y Fréchet.¹⁴ En este método la construcción de dendrímteros, inicia con la preparación de las ramificaciones, las cuales se unen posteriormente a un núcleo o unidad central, dando así forma a la estructura dendrítica (**Figura 5**).

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

superiores. Finalmente, estos dendrones pueden unirse a una unidad central “multifuncional” obteniéndose así, dendrímeros de estructura globular.

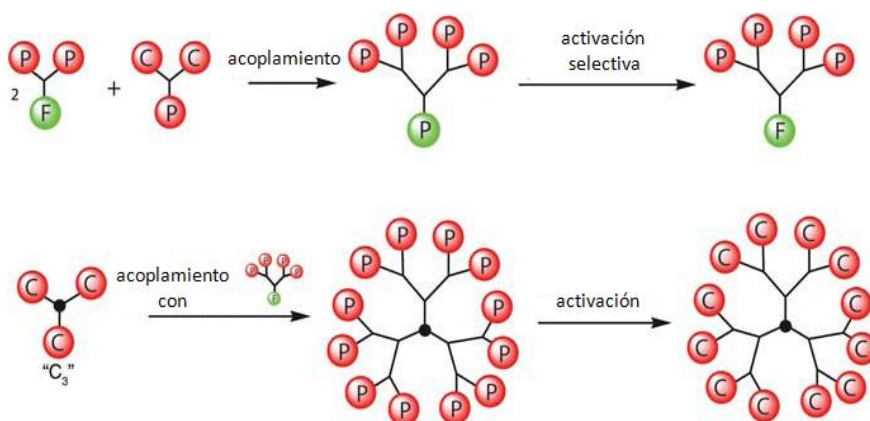


Figura 5. Método Convergente de síntesis de dendrímeros

A diferencia del método divergente, mediante el método convergente se evitan las dificultades en la purificación de un gran número de reacciones, así como el uso en exceso de reactivos agregados y como consecuencia se generan menos subproductos, lo que facilita y hace más rápida la síntesis. Sin embargo, la purificación se ve comprometida a medida que la generación del dendrímero aumenta y la síntesis de dendrímeros por arriba de la sexta generación se complica debido al impedimento estérico.

2.3. AZOPOLIMEROS

Los azopolímeros como su nombre lo dice contienen un grupo azo en su estructura. Los polímeros que contienen grupos azobenceno en su estructura (**Figura 6**) han sido útiles para el almacenamiento óptico reversible. Al utilizar luz lineal polarizada, la información puede ser escrita, leída, borrada y sobre-escrita, por medio de birrefringencia (doble refracción) y dicroísmo, fenómenos que son medibles.^{15,16} Cabe resaltar que contar con un compuesto líquido-cristalino no es condición necesaria para alcanzar propiedades apropiadas para el almacenamiento óptico. En realidad, los azopolímeros líquido-cristalinos tienen bajas temperaturas de transición vítrea, de manera que disminuye la estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente. Esto ha sido estudiado en procedimientos similares para estado vítreo y en el estado líquido-cristalino para una serie de copolímeros que contienen grupos azobenceno.¹⁷

Formula Molecular	=	C ₁₂ H ₁₀ N ₂
Peso Molecular	=	182.22 g/mol
Composición Porcentual	=	C(79.10%), H(5.53%) N(15.37%)
Refractividad Molar	=	58.85 +/- 0.5 cm ³
Volumen Molar	=	178.1 +/- 7.0 cm ³
Índice de Refracción	=	1.574 +/- 0.05
Tensión Superficial	=	39.8 +/- 7.0 dinas/cm
Densidad	=	1.02 +/- 0.1g/cm ³
Polarizabilidad	=	23,33 +/- 0.5E-24 cm ³
Punto de Fusión	=	68°C
Punto de Ebullición	=	293°C
Presión de Vapor	=	1mmHg a 104°C

Figura 6. Propiedades físicas y químicas del azobenceno

La fotoquímica del azobenceno es un tema de investigación que ha sido estudiado desde los años 50's, dado a que da origen a varios fenómenos interesantes tales como: la fotoisomerización, la formación de relieves grabados de superficie cuando se incorpora a un material polimérico, el fotoalineamiento en polímeros líquido cristalinos, la orientación fotoinducida en polímeros y la birrefringencia, además de ser los azopolímeros materiales muy versátiles que pueden utilizarse para almacenaje óptico, guías de onda reversibles, interruptores ópticos y acopladores de luz.

El azobenceno al ser irradiado con luz lineal polarizada presenta el fenómeno conocido como fotoisomerización *trans-cis*. Si el azobenceno está unido a una cadena polimérica, la consecuencia de esta isomerización repetida es una serie de movimientos fotoinducidos en dicha molécula. Incluso azobencenos no enlazados afectan su entorno si están disueltos en una matriz de polímero. Los polímeros que contienen unidades de azobenceno o azopolímeros, presentan tres movimientos fotoinducidos¹⁷ los cuales se describen a continuación.

2.3.1. MOVIMIENTOS FOTOINDUCIDOS

Los azopolímeros que contienen grupos azobenceno sustituidos con grupos donador-aceptor, con alto momento dipolar; producen tres movimientos fotoinducidos al ser irradiados con luz lineal polarizada. El primero de estos movimientos es la fotoisomerización *trans-cis-trans* de los grupos azobenceno, que se lleva a cabo a nivel molecular. El segundo, es el fotoalineamiento de los cromóforos azobenceno de forma perpendicular al eje de polarización de la luz con la que son irradiados y que tiene lugar a nivel de microdominios. El tercero, es el movimiento de cantidades masivas de material polimérico al irradiar una película de azopolímero con luz modulada a diferentes intensidades.

Por otro lado dado que se requiere de cierta flexibilidad en los polímeros para que se lleven a cabo dichos movimientos, el grupo de Natansohn¹⁸ desarrolló la serie pnMAN, que incluye como espaciadores flexibles cadenas alifáticas de distintas longitudes. Entre los azopolímeros que se han sido sintetizados, caracterizados e informados en la literatura, los más prometedores desde el punto de vista de sus aplicaciones fotónicas y ópticas, son los de la serie pnMAN, que presentan una estructura general como se muestra en la Figura 7 formada por unidades de azobenceno unidas a una cadena principal no rígida vía un espaciador flexible.

Figura 7. Azopolímero de la serie pnMAN

2.3.1.1. FOTOISOMERIZACION *TRANS-CIS* DEL AZOBENCENO

Al tener dos isómeros *trans* y *cis* que absorben a diferentes longitudes de onda, el azobenceno se puede considerar como un material fotocromico, es decir; que cambia de color al ser irradiado con luz (**Figura 8**). Estos que absorben a diferentes longitudes de onda y las longitudes de onda máximas de absorción (λ_{\max}) dependen de los sustituyentes (**D** = electro-donador, **A** = electro-aceptor) presentes.

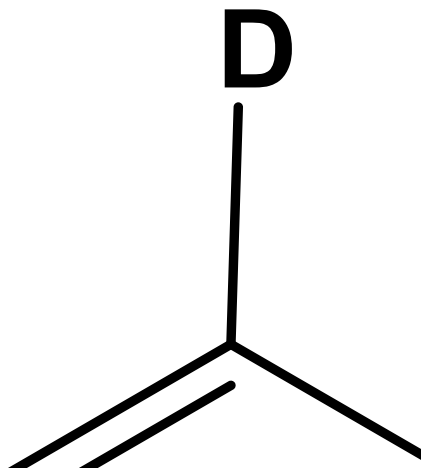


Figura 8 . Estructura de los dos isómeros del azobenceno (*trans* y *cis*)

El espectro de absorción del azobenceno no sustituido presenta una banda de absorción localizada en $\lambda = 350$ nm, debida a la transición $\pi-\pi^*$ que es más intensa para el isómero *trans*, seguida de una banda de absorción $n-\pi^*$ localizada en $\lambda = 440$ nm, que es más intensa para el isómero *cis* (**Figura 9**).

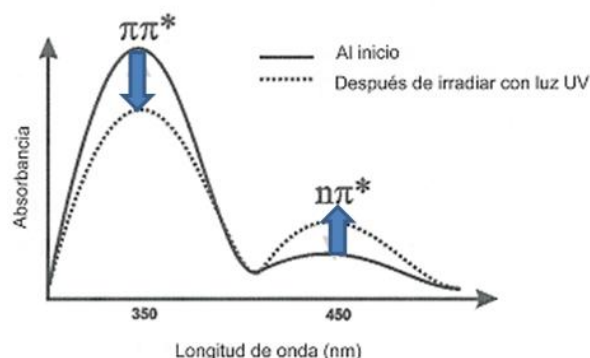


Figura 9 . Espectro UV-vis para isomerización *trans-cis* del azobenceno

En teoría, es posible utilizar luz UV para promover la isomerización *trans-cis* y guardar información hasta la desactivación o isomerización reversible *cis-trans*, pero en la práctica esto no es posible, ya que el cambio en el color no es notable a simple

vista debido a la baja absorptividad molar (ϵ) del isómero *cis*. Otra razón es la inestabilidad de dicho isómero, el cual sólo puede conservarse en la oscuridad por un máximo de dos horas antes de regresar a la forma *trans* más estable. El *cis*-azobenceno también puede isomerizarse a la forma *trans* térmicamente (**Figura 10**).

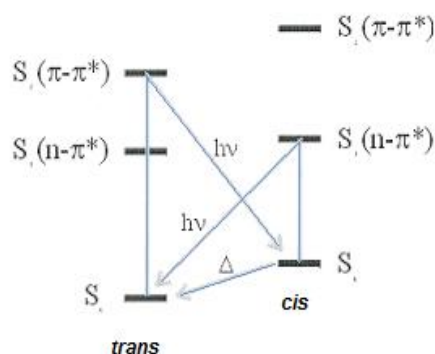


Figura 10. Diagramas de energía para isomerización *trans-cis* del azobenceno

Otro punto importante es la velocidad de fotoisomerización, que para azobencenos de bajo momento dipolar es muy lenta (de minutos a horas). Con sustituyentes donador-aceptor, las bandas de absorción de ambos isómeros *trans* y *cis* se sobreponen, por lo que dichos azobencenos ya no son fotocromicos. El tiempo de vida media del isómero *cis* es además mucho más corto. Por lo tanto, los azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor pueden isomerizarse continuamente *trans-cis-trans* por tanto tiempo como sean iluminados con luz lineal polarizada en el intervalo del UV-vis y la velocidad de fotoisomerización es muy rápida del orden de los picosegundos. Rau clasificó a los azobencenos en tres grupos principales:

Azobencenos (bajo momento dipolar): El azobenceno no sustituido es considerado como una molécula fotocromica que presenta sobreposición pobre de las bandas de absorción $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. El tiempo de vida media del isómero *cis* es relativamente largo (hasta 2 horas).

Aminoazobencenos (momento dipolar intermedio): El azobenceno sustituido con grupos donadores presenta sobreposición apreciable de las bandas de absorción $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. El tiempo de vida del isómero *cis* es más corto que para los azobencenos (de apenas unos minutos).

Pseudoestilbenos (alto momento dipolar): pertenecen a esta categoría azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor. Las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$

están invertidas en escala de energía y se sobreponen. El tiempo de vida del isómero *cis* es del orden de picosegundos. La incorporación física o química de azobencenos del tipo “pseudoestilbenos” en un polímero conduce a la obtención de materiales versátiles con aplicaciones opto-fotónicas.¹⁹

Los azopolímeros que contienen grupos azobenceno de bajo momento dipolar pueden fotoisomerizarse *trans-cis-trans* y dicha isomerización puede monitorearse mediante espectroscopia de absorción UV-vis. Los azopolímeros con grupos azobenceno de alto momento dipolar dan origen a los tres movimientos fotoinducidos, al ser irradiados con luz lineal polarizada.

2.3.1.2. FOTOALINEAMIENTO

El segundo movimiento corresponde al fotoalineamiento, el cual se presenta a nivel de microdominios, es decir, prácticamente a escala nanométrica es decir del orden de 10^{-9} metros. Este tipo de movimiento requiere que el cromóforo esté unido a una matriz de polímero o que sea parte de una estructura firmemente ordenada ya sea líquido-cristalina, una película Langmuir o películas tipo Langmuir Blodgett tipo multicapa. Se requiere también que la matriz tenga algún grado de orden intrínseco, el cual puede ser líquido-cristalino o semi-cristalino. Cuando una película de azopolímero se irradia con luz lineal polarizada, los cromóforos azobenceno se fotoisomerizan *trans-cis* de forma reversible y continua, al mismo tiempo que cambian su posición paulatinamente, pero cuando estos están perpendiculares al eje de polarización de la luz, se vuelven inertes, por lo que dejan de moverse. De esta manera, después de cierto tiempo de irradiación, se alcanza un estado estacionario donde todos los cromóforos azobenceno quedan orientados o fotoalineados de manera perpendicular al eje de polarización de la luz (**Figura 11**).²⁰

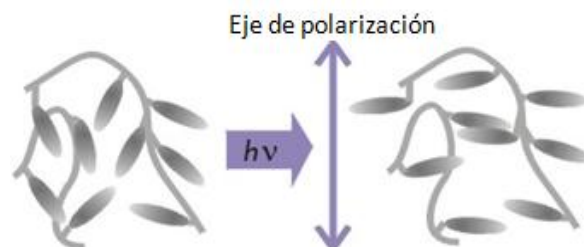


Figura 11. Fotoalineamiento perpendicular de las unidades de azobenceno al eje de luz lineal polarizada

Este alineamiento de los grupos azobenceno produce dicroísmo y birrefringencia, fenómenos que son medibles. Así pues, cuando una muestra, con una orientación no preferencial de grupos azobenceno, se ilumina con luz lineal polarizada, se obtiene una muestra fotoalineada birrefringente, la cual se puede apreciar por microscopía de luz polarizada. Esto debido a que los dominios esmécticos formados (estructura líquido-cristalina donde los mesógenos están orientados en dos direcciones) presentan una apariencia similar a una estrella. El aspecto más interesante de este fenómeno es que al iluminar la muestra fotoalineada con luz circular polarizada, los cromóforos azobenceno se vuelven a fotoisomerizar continuamente *trans-cis-trans* y el cambio continuo del eje de polarización de la luz circular polarizada, desordena o restaura al azar la orientación inicial de los grupos azobenceno, borrando la birrefringencia.²⁰

2.3.1.3. MOVIMIENTO DE CANTIDADES MASIVAS DE MATERIAL POLIMERICICO

El tercer movimiento fotoinducido involucra el desplazamiento de cantidades masivas de material polimérico, lo cual ocurre a una escala mucho mayor y puede denominarse un movimiento macroscópico. También se requiere que el cromóforo esté incorporado a un polímero e involucra el movimiento masivo de material polimérico. Las fuerzas conductoras aquí, son los gradientes de presión creados por la interferencia de la luz y por los patrones de isomerización asimétricos, o por el campo eléctrico de la luz; todo depende desde qué nivel se observa este mecanismo. Este movimiento produce patrones en la superficie de la película que pueden observarse a simple vista. Su profundidad y espaciamiento ocurre a escala micrométrica. Si la intensidad del láser de luz es modulada y golpea la superficie de una película de polímero a diferentes intensidades, es decir, en ciertas zonas con mayor intensidad y en otras con menor, un movimiento masivo de material polimérico puede acompañar a la fotoisomerización. Así pues, estos movimientos no están limitados al grupo azobenceno rígido, sino que involucran varias cadenas poliméricas. Para explicar este fenómeno, podríamos hacer una analogía entre un azopolímero y un tren. En este caso, las unidades de azobenceno, que son los únicos grupos móviles fotoquímicamente, actúan como las locomotoras mientras que el resto del polímero actúa como los vagones que se mueven en concierto arrastrados por los mesógenos móviles. Los volúmenes afectados por este tipo de

movimiento son del orden de micrones cúbicos, lo que da origen a relieves grabados de superficie fotoinducidos (**Figura 12**).^{20,21}

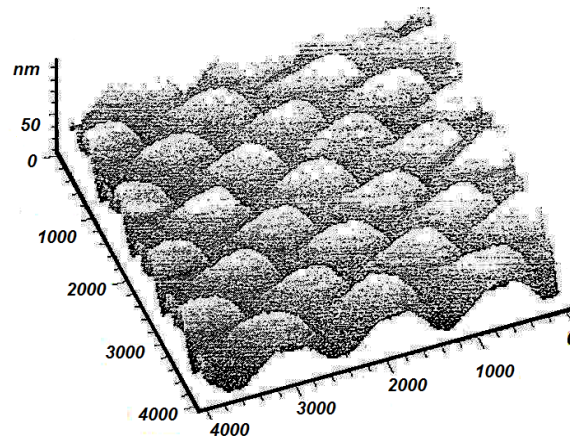


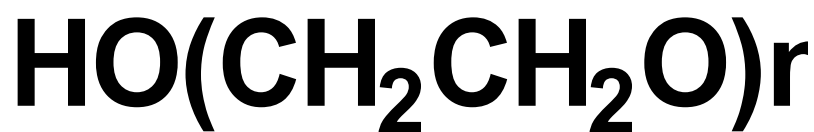
Figura 12. Relieve grabado de superficie

2.4 SISTEMAS AZOBENCENO- POLIETILENGLICOL

Entre este tipo de sistemas se encuentran dos series: la serie RED-PEGM y la serie RED-PEG, estos sistemas se describen a continuación.

2.4.1 SERIE RED-PEGM

Los azocompuestos de la serie **RED-PEGM** se sintetizan de acuerdo a lo reportado en la literatura según E. Rivera y colaboradores²² de acuerdo a la secuencia sintética (**Figura 13**).



PEGM

Figura 13. Síntesis de los azo-compuestos RED-PEGM

RED-PEGM-8 es totalmente soluble en cloroformo, acetona, acetato de etilo, metanol y medianamente soluble en agua.²³ Este compuesto tiene una buena estabilidad a altas temperaturas con una $T_{10} = 268$ °C es decir que pierde el 10% de su peso a 268° C. Su estabilidad térmica es menor que la del compuesto comercial rojo disperso-1 **DR1** que tiene una $T_{10} = 273$ °C y más alta que la obtenida para el oligoetilenglicol metil éter usado en la síntesis con una $T_{10} = 179$ °C. Además, este compuesto muestra una degradación rápida alrededor de 300 °C alcanzando un 90% en pérdida de peso a 500 °C. Por otro lado, **RED-PEGM-8** mostró una temperatura de transición vítrea (T_g) a -10° C, temperatura de cristalización (T_c) a 10 °C y un punto de fusión (T_f) a 45 °C. **RED-PEGM-8** mostró un comportamiento típico de un compuesto líquido-cristalino termotrópico.

El espectro de absorción de **RED-PEGM-8** se obtuvo en cloroformo a varias concentraciones. El compuesto **RED-PEGM-8** mostró una banda de absorción a $\lambda = 477$ nm. Cuando este compuesto se disolvió en THF, mostró la misma banda de absorción a la misma longitud de onda. No se observaron cambios espectrales al aumentar la concentración del cromóforo en cloroformo, ya que este disolvente solubiliza bien a este colorante.

Los espectros de absorción de **RED-PEGM-8** en agua a varias concentraciones se muestran en la Figura 14. A concentraciones diluidas, este colorante muestra una banda de absorción $\lambda = 500$ nm, la cual está desplazada

$\lambda = 23$ nm, hacia el rojo de más baja energía con respecto a la que se observó en cloroformo.

Al aumentar la concentración del cromóforo se observó la aparición de una banda adicional a $\lambda = 415$ nm, debida a la formación de agregados H²⁴ esto se puede explicar ya que al aumentar la concentración de cloroformo se modifica la solubilidad del compuesto y se beneficia la reunión de dos o más moléculas para formar una segunda especie la cual tiene diferentes propiedades que las de una molécula sola; según la literatura se ha definido que cuando aparece una nueva banda de absorción desplazada hacia el azul o efecto hipsocrómico debido al cambio de disolvente o concentración del mismo, respecto a la banda de absorción obtenida inicialmente sin la modificación del disolvente se dice que este es un tipo de agregación tipo H.

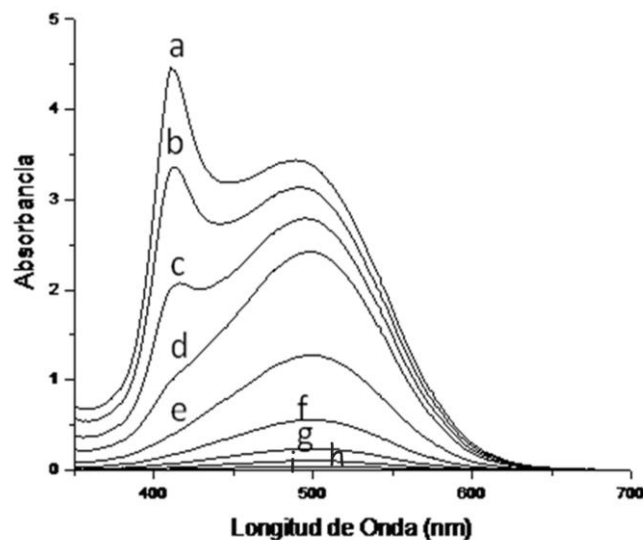


Figura 14. Espectros de absorción de **RED-PEGM-8** en agua a diferentes concentraciones del cromóforo (de arriba hacia abajo): a) 3.12×10^{-4} M, b) 2.5×10^{-4} M, c) 1.25×10^{-4} M, d) 1×10^{-4} M, e) 7.5×10^{-5} M, f) 3.75×10^{-5} M, g) 1.87×10^{-5} M, h) 9.3×10^{-6} M, i) 4.6×10^{-6} M.

El espectro de absorción de **RED-PEGM-8** en película, obtenida por “casting” a partir de una disolución en cloroformo muestra una banda de absorción en $\lambda_{\text{max}} = 500$ nm, precedida por otra banda en $\lambda = 420$ nm, la cual se debe a la formación de agregados H de este compuesto, en estado sólido esto al igual que lo expuesto en el párrafo anterior se debe a que al modificar la fase de estudio de líquido a sólido cambian las propiedades ópticas observando que en fase sólida se observan dos bandas a diferencia de la fase líquida donde solo se observa una,

dicho cambio es debido a que se beneficia la formación de agregados H *. Este colorante no mostró fluorescencia alguna.²⁴

* Nota: ver anexo 1

2.4.2 SERIE RED-PEG

La serie de colorantes azoicos **RED-PEG-n**, donde “n” significa el número de unidades de etilenglicol presentes en la cadena lateral fue sintetizada por Rivera y colaboradores²⁵, estos colorantes se sintetizaron a partir de la N-metilnilina, usando el mismo método que se empleó para la síntesis de **RED-PEGM-8**, pero en este caso se emplearon diferentes oligoetilenglicoles no metilados como materias primas. La síntesis de los colorantes **RED-PEG-n** se ilustra en la Figura 15.

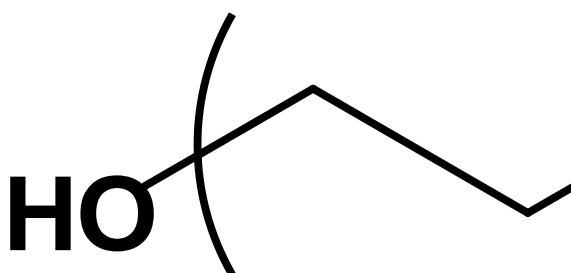


Figura 15. Síntesis de los colorantes RED-PEG-n.²⁵

En general, se hizo reaccionar oligoetilenglicol con la longitud de cadena apropiada (n = 2, 3, 4 y 6) en presencia de cloruro de tosilo y piridina como disolvente para dar el tosilato correspondiente **1**. Este compuesto se trató con NaI en acetona para dar el yoduro de alquilo **2**. Posteriormente, la N-metilnilina se alquiló en presencia de **2**, K₂CO₃ como base y DMF como disolvente para dar el amino-alcohol correspondiente **3**. Finalmente, este compuesto se acopló en

presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobencendiazonio para dar el colorante azoico deseado **4**.

Los colorantes obtenidos con diferentes valores de n : **RED-PEG-2** ($n = 2$), **RED-PEG-3** ($n = 3$), **RED-PEG-4** ($n = 4$), **RED-PEG-6** ($n = 6$) se caracterizaron por espectroscopias FTIR, resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C . En general, los espectros FTIR de los colorantes fueron muy similares y mostraron distintas bandas localizadas en 3459 cm^{-1} (OH), 2923 cm^{-1} (CH_2 y CH_3 grupos), 1602 cm^{-1} (N- CH_3), 1513 cm^{-1} (NO_2). Además, se observaron 5 bandas adicionales en 1465 cm^{-1} (C=C aromático), 1430 cm^{-1} (N=N), 1100 cm^{-1} (OCH_2) y $958, 822\text{ cm}^{-1}$ (C-H aromático, fuera de plano).²⁶

Los espectros ^1H -RMN de los colorantes **RED-PEG** fueron muy similares, por ejemplo **RED-PEG-3** (**Figura 16**) mostró 4 señales dobles en la región aromática en $\delta = 8.33, 7.94, 7.91$ y 6.81 ppm, que corresponden a los hidrógenos $\text{H}^4, \text{H}^3, \text{H}^2$ y H^1 , respectivamente. Además, se observó una señal múltiple a $\delta = 3.72$ ppm, debido a todos los OCH_2 presentes en la molécula, así como una señal triple a $\delta = 3.59$ ppm debida a los grupos NCH_2 y una señal simple a $\delta = 3.16$ ppm correspondiente al grupo $\text{CH}_3\text{-N}$. Por otro lado, se observó una señal a $\delta = 2.3$ ppm, correspondiente al grupo OH.

Los espectros ^{13}C -RMN de los colorantes **RED-PEG- n** fueron muy similares con ligeras diferencias en la región alifática. Por ejemplo, el ^{13}C -RMN de **RED-PEG-3** (**Figura 16**) mostró 8 señales entre $\delta = 156.77$ y 111.51 ppm, debido a los 8 tipos de carbono aromáticos presentes en la molécula, además de 4 señales a $\delta = 72.46, 70.87, 70.46, 68.66$ ppm, debidas a todos los OCH_2 presentes en el segmento de oligoetilenglicol. Además, se observaron 3 señales más a $\delta = 61.77, 52.20$ y 39.42 ppm, asignadas a los grupos CH_2OH , N-CH_2 y $\text{CH}_3\text{-N}$, respectivamente.

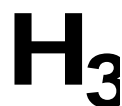


Figura 16. Diferentes tipos de hidrógenos y carbonos en la estructura del compuesto RED-PEG-3

2.4.2.1 PROPIEDADES TERMICAS Y OPTICAS DE LOS COLORANTES RED-PEG-n

Las propiedades térmicas de los colorantes **RED-PEG-n** se estudiaron mediante análisis termogravimétrico de 20 a 550 °C y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 1** **RED-PEG-2**, **RED-PEG-3**, **RED-PEG-4** y **RED-PEG-6** mostraron valores de T_5 a 230 °C, 296 °C, 181.9 °C y 225.2 °C, respectivamente. Todos estos colorantes mostraron degradación drástica entre 300 y 350 °C, dejando alrededor del 30 % de residuos en 550 °C. Se observó que al aumentar la longitud de la cadena de oligoetilenglicol en el colorante disminuía la estabilidad térmica del mismo. **RED-PEG-3** mostró mayor estabilidad térmica que el **RED-PEG-2**. Los puntos de fusión de los colorantes se midieron por DSC: **RED-PEG-2** ($T_f = 112.8$ °C), **RED-PEG-3** ($T_f = 104$ °C), **RED-PEG-4** ($T_f = 73.3$ °C), **RED-PEG-6** ($T_f = 51$ °C). Cabe señalar que mientras más grande es la cadena de oligoetilenglicol más bajo es el punto de fusión (T_f). Se sabe que el oligoetilenglicol tiene bajos valores de T_g y T_f debido a su extrema flexibilidad.²⁷

Tabla 1. Propiedades ópticas, térmicas y energéticas de los colorantes **RED-PEG-n**.

AZOCOMPUESTOS	RED-PEG-2	RED-PEG-3	RED-PEG-4	RED-PEG-6
<i>Propiedades térmicas</i>				
T_5 (°C)	230.4	251.8	181.9	225.2
T_{10} (°C)	282.6	296.0	258.2	274.7
T_f (°C)	112.8	103.7	73.3	50.9
<i>Propiedades ópticas</i>				
λ_{max} (nm) $CHCl_3$	466	476	479	479
λ_{max} (nm) THF	471	479	480	480
λ_{max} (nm) CH_3OH	476	480	481	481
<i>Propiedades energéticas</i>				
Momento Dipolar AM1, μ (D)	9.157	9.654	8.597	9.381
Momento Dipolar PM3, μ (D)	7.309	8.194	7.415	7.491

Las propiedades ópticas de los colorantes **RED-PEG-n** se estudiaron en disolución mediante espectroscopia de absorción en la región UV-vis y los resultados se muestran en la **Tabla 1**. Dado que todos los colorantes **RED-PEG-n** pertenecen a la categoría “pseudostilbenos”, en estos colorantes las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ están totalmente sobrepuestas. Los espectros de absorción de estos colorantes mostraron diferentes longitudes de onda máximas de absorción: **RED-PEG-2** ($\lambda_{max} = 466$ nm), **RED-PEG-3** ($\lambda_{max} = 476$ nm), **RED-PEG-4** y **RED-PEG-6** ($\lambda_{max} = 479$ nm). De estos resultados, se puede observar que al aumentar la longitud de la cadena de oligoetilenglicol en el colorante, aumenta el momento dipolar y el carácter de transferencia de carga, desplazando la banda de absorción hacia el rojo.²⁸ Por otro lado, si se compara la longitud de onda de absorción de los colorantes en distintos disolventes (ver **Tabla 1**), se puede observar que mientras más polar es el disolvente, la banda de absorción se desplaza más hacia el rojo es decir una longitud de onda mayor pero de energía más baja es decir ocurre un efecto batocrómico. Por ejemplo **RED-PEG-2** mostró $\lambda_{max} = 466$ nm, en $CHCl_3$, $\lambda_{max} = 471$ nm, en THF y $\lambda_{max} = 476$ nm, en metanol. Sin embargo, en colorantes que tienen segmentos de oligoetilenglicol más largos, tales como **RED-PEG-6**, el desplazamiento hacia el rojo o efecto batocrómico (que se refiere al desplazamiento

hacia longitudes de onda mayores y por consiguiente de menor energía) debido al aumento de polaridad del disolvente no es tan notable: por ejemplo **RED-PEG-6** ($\lambda_{\max} = 479$ nm, en CHCl_3 , $\lambda_{\max} = 480$ nm, en THF y $\lambda_{\max} = 481$ nm, en metanol).

2.5 AZODENDRIMEROS

Debido al interés en el comportamiento fotoquímico de los dendrímeros que contienen unidades de azobenceno ha ido en aumento en los últimos años, diferentes estructuras dendríticas funcionalizadas han sido descritas en la literatura con azobencenos en la periferia, en las ramificaciones o en el núcleo, las cuales han sido sintetizadas y se ha evaluado tanto su comportamiento fotoquímico como fotofísico.^{29,30}

En 1997 Junge y McGrath.^{31,32} publicaron el primer dendrímero con un azobenceno central, como núcleo, con dendrones bencil éter como brazos, donde estudiaron la isomerización fotoinducida *trans-cis* con irradiación de luz UV. Demostraron que el comportamiento fotoquímico del azobenceno no se ve perturbado al incorporarlo en el interior de la estructura dendrítica (**Figura 17**).

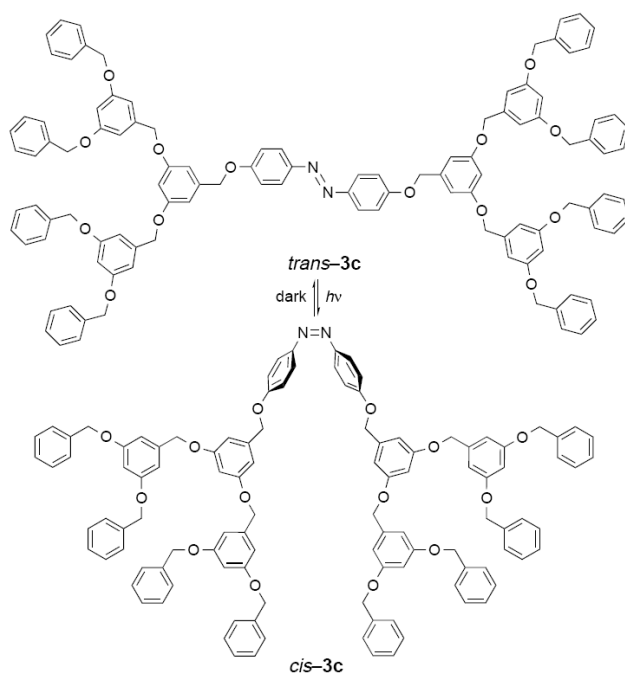


Figura 17. Dendrímero reportado por Junge y McGrath

En 1998, Vögtle y colaboradores,³³ identificaron los primeros dendrímeros para aplicación de materiales holográficos, los cuales se sintetizaron a partir de

poli(propilenimina) y éster N-hidroxisuciimida, hasta la cuarta generación. Se colocaron grupos azobencenos en la periferia de la estructura dendrítica, demostrando que las rejillas holográficas pueden ser grabadas ópticamente en películas delgadas, teniendo una eficiencia de difracción del 20%, (**Figura 18**).

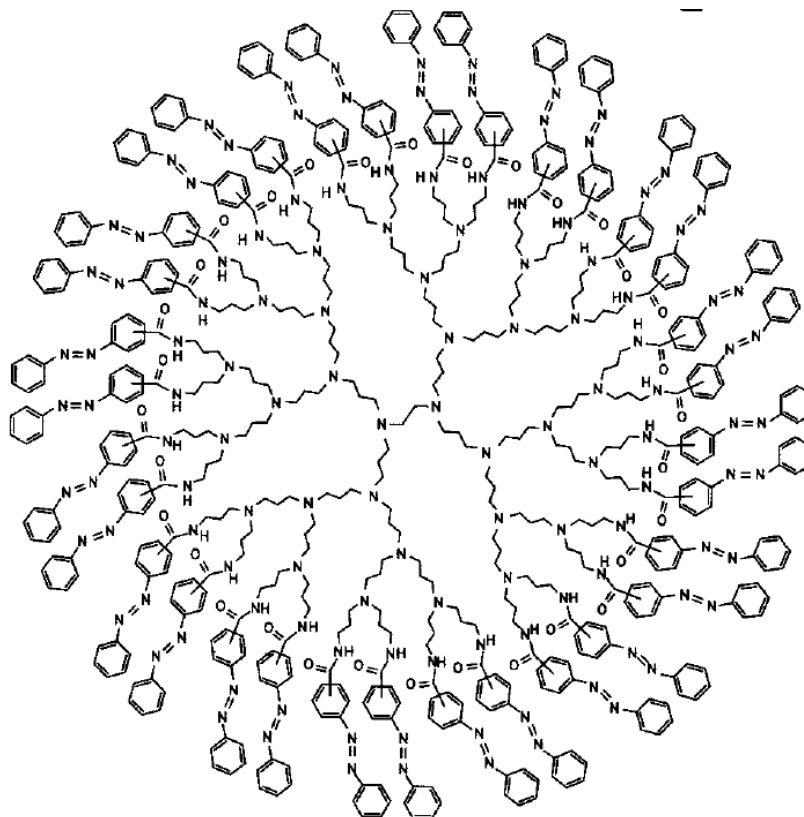


Figura 18. Dendrímtero polipropilenimina, PPI reportado por Vögtle

Por otro lado, Archut en colaboración con Vögtle,³⁴ en 1998, describieron la aplicación de azodendrímteros (**Figura 19**) como anfitriones fotointerruptores, colocando 32 grupos azobenceno en la periferia de una estructura dendrítica de polipropilenimina. Estudiaron el potencial del anfitrión usando el EOSIN Y como molécula huésped, donde demostraron que el isómero Z es un anfitrión más eficiente que el isómero E. Además, demostraron que el rendimiento cuántico de la fotoisomerización de las unidades azobenceno no depende de la generación del dendrímtero. Puntoriero en colaboración con Vögtle³⁵, en 2007, describieron un trabajo similar con polipropilenamina, POPAM (**Figura 20**), funcionalizadas con 32 grupos naftil y 32 grupos azobencenos en la periferia del dendrímtero. En este caso las moléculas albergadas en el dendrímtero, afectan el proceso de fotoisomerización con una radiación de 365 nm. La especie final contenía 4 azobencenos *trans* y 28 *cis* y por radiación térmica se obtuvieron nuevamente 32 unidades *trans*. Debido a la isomerización de los grupos azobenceno, colocados en la periferia del dendrímtero,

las propiedades de la superficie pueden modificarse y causar reorientaciones en las cavidades internas, de modo que pueden encapsular y/o liberar moléculas huésped. Estos experimentos se basaron en el encapsulamiento del EOSIN Y, que es una sonda fluorescente fuerte, la cual sería afectada en caso de la inclusión en el dendrímero. Además, se observó que la forma Z del dendrímero es mejor anfitrión que la forma E. Vögtle *et. al.* propusieron que se pueden diseñar azodendrimeros para membranas fotocontrolables y sistema liberador de drogas, realizando estudios más extensos.³⁴

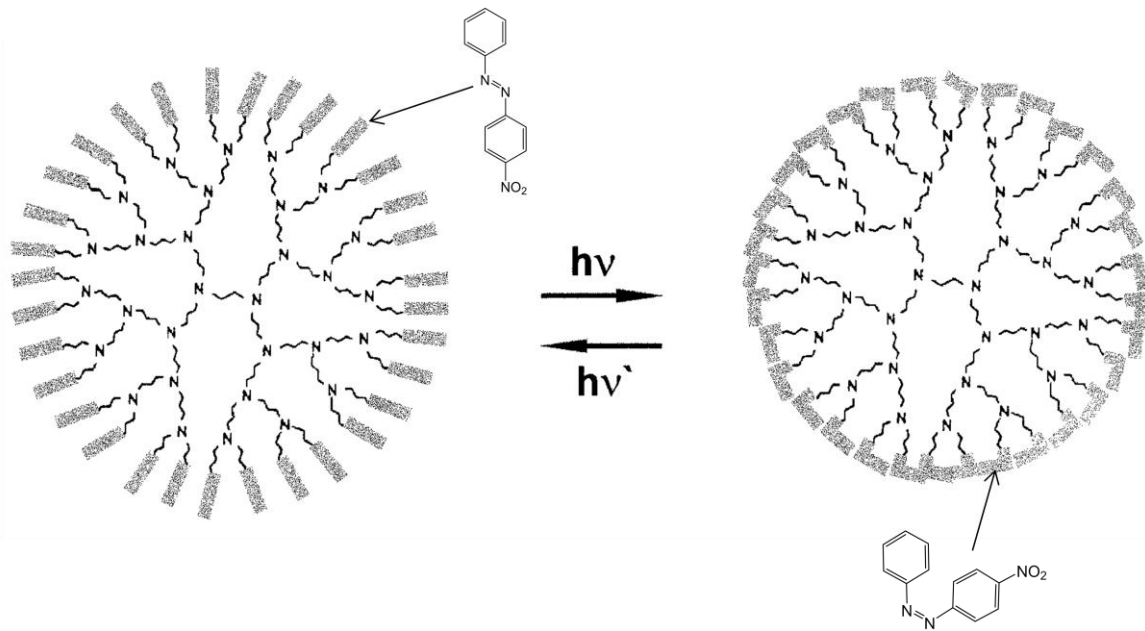


Figura 19. Azodendrímtero reportado por Archut

Por otra parte, Wang y Advincula,^{36,37} describieron la síntesis de los primeros dendrones y dendrímeros fotosensibles con todos los azobencenos repetidos en la arquitectura dendrítica, el cual contiene 29 azobencenos, es decir, éstos se encuentran en el núcleo y en las ramificaciones (**Figura 21**).. Estos fueron obtenidos a partir de derivados de azobenceno y grupo bencil-éter como monómero y vínculos respectivamente, llegando hasta la cuarta generación G_4 , empleando el método convergente. Los experimentos revelan que los dendrones y los dendrímeros exhiben propiedades fotoquímicas bajo la irradiación de luz UV. Debido a este comportamiento, Wang propuso a estos materiales como candidatos para sistema liberador de drogas, que pueden ser controladas mediante irradiación con luz UV. En contraste, se observó que no hay ningún efecto de la isomerización térmica *trans-cis* si el núcleo está conformado por un grupo azobenceno. Esto se explica por

el impedimento estérico, menor flexibilidad del dendrón y del sistema que lo conforman

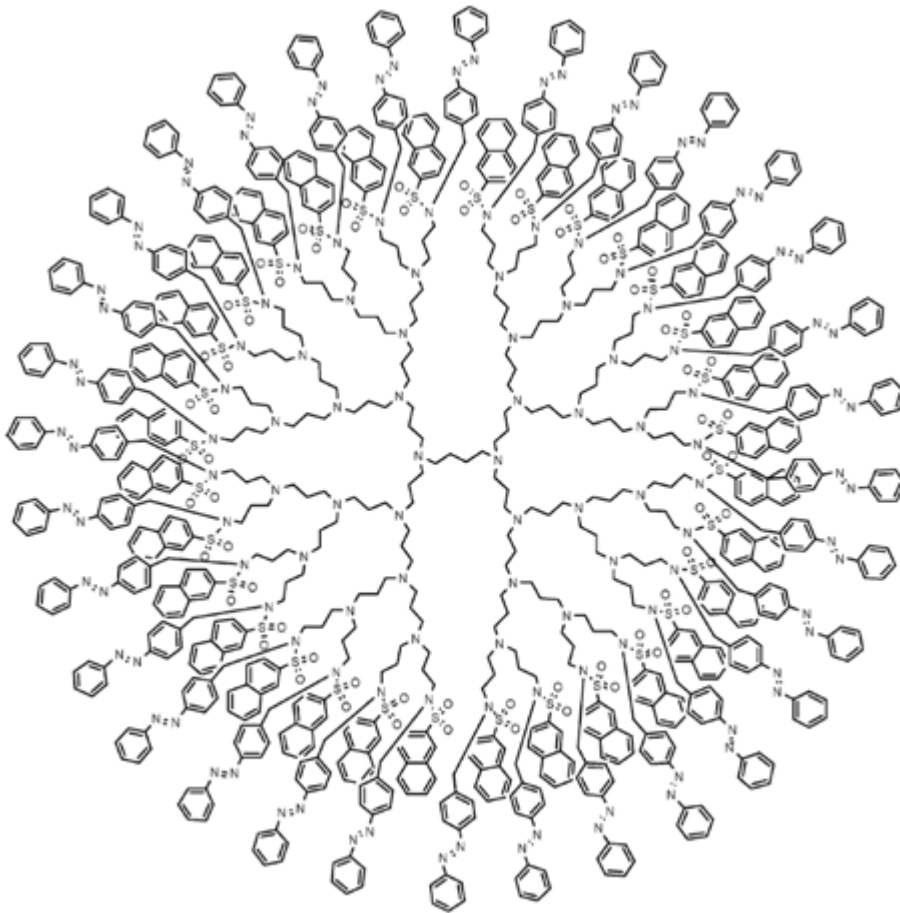


Figura 20. Dendrímero POPAM reportado por Puntoriero

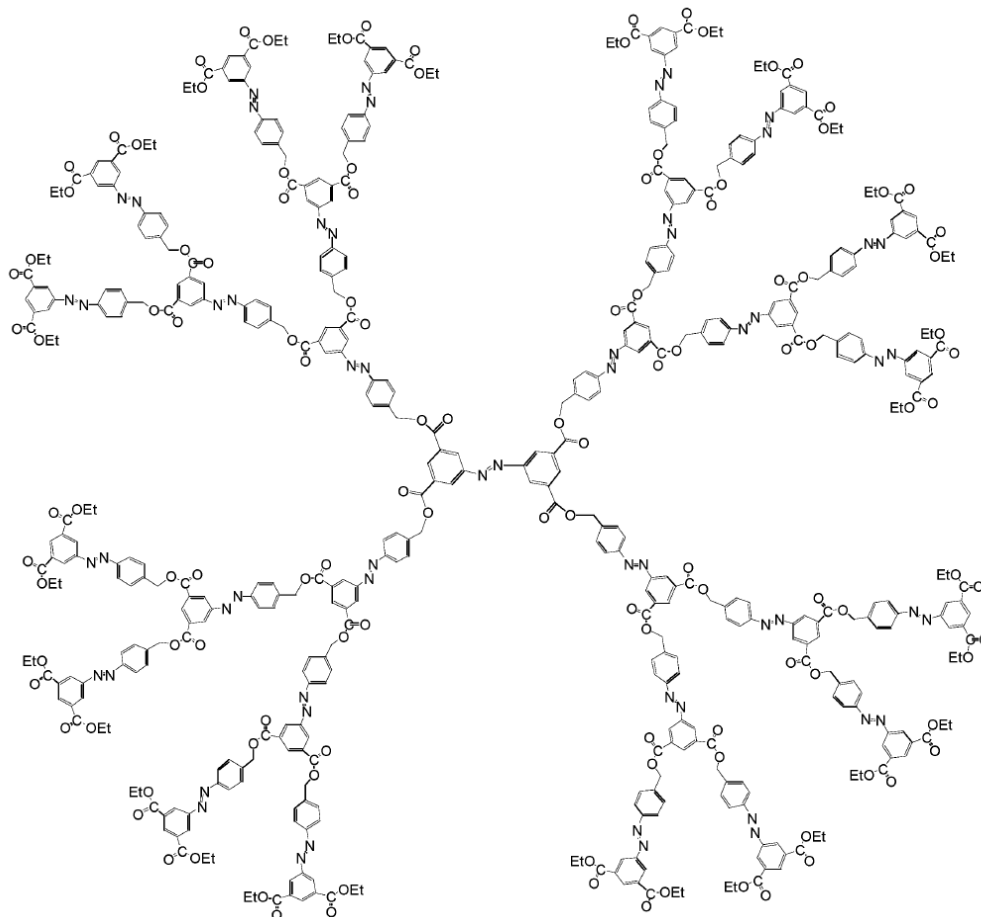


Figura 21. Azodendrímtero reportado por Wang y Advincula

Las propiedades únicas que presentan los dendrímeros fotosensibles han despertado gran interés en varios campos, por mencionar uno de ellos, el campo de la fotónica. Debido a su organización estructural en el interior y en la superficie dendrítica estos dendrímeros permiten anticipar una respuesta óptica rápida. Sin embargo, dendrímeros funcionalizados con azobencenos en la periferia unido por una cadena flexible son de alto interés, debido a que en principio mejoran las propiedades espectrales, fotoalineamiento fotoinducido y birrefringencia.

Como se ha mencionado, los azobencenos son candidatos prometedores para el diseño de nuevos materiales, ya que tienen un alto rendimiento cuántico y anisotropía fotoinducida. Diferentes estructuras dendríticas funcionalizadas con azobencenos en la periferia, en las ramificaciones o en el núcleo han sido descritas en la literatura. No obstante, existen pocos trabajos sobre dendrímeros funcionalizados con azobencenos en la periferia que se encuentren unidos a la parte central del dendrímero vía una cadena flexible de oligo(etilenglicol). Es por eso que en este trabajo de tesis se propuso sintetizar novedosos dendrones y estudiar sus

ANTECEDENTES

prometedoras propiedades ópticas; los cuales contienen grupos azobenceno en la periferia, grupos oligo(etilenglicol) como cadenas flexibles las cuales pueden dar propiedades para que se lleve a cabo el fenómeno de agregación y formación de complejos de transferencia de carga; y el alcohol 3,5-dihidroxibencílico empleado como unidad de construcción.

-
- ¹ Vögtle, F. Gestermann, S. Hesse, R. Schwiers, H. Windisch, B. *Prog. Polym. Sc.* **2000**, 25, 987-1041
- ² E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle. *Synthesis*. **1978**, 155-158.
- ³ a) D.A. Tomalia, J. Dewald, M. Hall, S. Martín, P. Smith. *Polym. Sci. Jap. (Kioto)* **1984**, 65., b) D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martín, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117-132.
- ⁴ G.R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003-2004.
- ⁵ a) C. Wörner, R. Mülhaupt. *Angew. Chem., Int Ed. Engl.* **1998**, 32, 1306-1308.; b) E. M. Brabander Van den Berg, E. W. Meijer. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, 32, 1308-1310.
- ⁶ Bosman A.W. Janssen H. M., Meijer E. W. , *Chem Rev.* **1999**, 1665-1688.
- ⁷ Grayson S. M., Fréchet J. M. J., *Chem Rev.* **2001**, 1010, 3819-3867.
- ⁸ F. Zang, S. C. Zimmerman. *J. A. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5326.
- ⁹ T. Kawaguchi, L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. A. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2159-2165
- ¹⁰ J. M. J. Frechet et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4252-4261.
- ¹¹ E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle. *Synthesis*. **1978**, 155-158.
- ¹² a) D.A. Tomalia, J. Dewald, M. Hall, S. Martín, P. Smith. *Polym. Sci. Jap. (Kioto)* **1984**, 65., b) D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martín, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117-132.
- ¹³ G.R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003-2004.

- ¹⁴ A) J. M. J. Fréchet, Y. Jiang, C. J. Hawker, A. E. Philippides. Proc. IUPAC Int. Symp. Macromol. (Seoul). 1989, 19-20.; b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638-7647.
- ¹⁵ Rochon, P.; Gosselin, J.; Natansohn, A.; Xie, S. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 4.
- ¹⁶ Natansohn, A.; Rochon, P.; Gosselin, J.; Xie, S. *Macromolecules.* **1992**, 25, 2268.
- ¹⁷ C.Sánchez, B. Villacampa, R. Cases, R. Alcalá, C. Martínez, L. Oriol, M. Piño. *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 274.
- ¹⁸ S. Freiberg, F. Lagugné-Labarhet, P. Rochon, A. Natansohn. *Macromolecules.* 2003, 36, 2680
- ¹⁹ H. Rau, *Photochemistry and photophysics*, por J. K. Rabek, Ed; CRC Press: Boca Raton, FL, **1990**, 2,119.
- ²⁰ E. Rivera. *Materiales Avanzados*, **2004**, 2, 23-30.
- ²¹ A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139-75.
- ²² E. Rivera, M. Belletête, A. Natansohn, G. Durocher. *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1076.
- ²³ C. Sourisseau. *Chem Rev.* **2004**, 104, 3851.
- ²⁴ E. Rivera, M.P. Carreón-Castro, I. Buendía, and G. Cedillo. *Dyes and Pigments.* **2006**, 68, 217.
- ²⁵ E. Rivera, M.P. Carreón-Castro, R. Salazar R, G. Huerta, C. Becerril, L. Rivera. *Polymer.* **2007**, 48, 3420.
- ²⁶ E. Rivera, M.P. Carreón-Castro, L. Rodríguez, G. Cedillo, S. Fomine, O.G. Morales-Saavedra. *Dyes and Pigments.* **2007**, 74, 396.
- ²⁷ J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. *Polymer Handbook*. 4th Ed. New York: John Wiley and Sons; **1999**.
- ²⁸ G. Iftime G, F. Lagugné-Labarhet, A. Natansohn, P. Rochon. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**,122, 12646.
- ²⁹ Momotake, A.; Arai, T. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* **2005**, 5, 1.
- ³⁰ Bobrovsky, A.; Ponomarenko, S.; Boiko, N.; Shibaev, V.; Rebrov, E.; Muzafarov, A.; Stumpe, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1539.

- ³¹ Junge, D. M.; McGrath, D. V. *Chem. Commun.* **1997**, 857.
- ³² Junge, D. M.; McGrath, D. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4912.
- ³³ Archut, A.; Vögtle, F.; De Cola, L.; Azzellini, G. C.; Balzani, V.; Ramanujam P. S.; Berg, R. H. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 699.
- ³⁴ Archut, A.; Azzellini, G. C.; Balzani, V.; De Cola, L.; Vögtle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12187.
- ³⁵ Puntoriero, F.; Ceroni, P.; Balzani, V.; Bergamini, G.; Vögtle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10714.
- ³⁶ Wang, S.; Advincula, R. C. *Org. Lett.* **2001**, 24, 3831.
- ³⁷ Wang, S.; Wang, X.; Li, L.; Advincula, R. C. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 9073.

CAPITULO III
PARTE EXPERIMENTAL

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental fue llevado a cabo con las condiciones generales que se describen a continuación en donde se menciona el origen de los reactivos y disolventes empleados, así como el equipo utilizado en la caracterización de los compuestos. También se describe la metodología empleada para la síntesis de dichos compuestos.

3.1 CONDICIONES GENERALES

Los reactivos y disolventes empleados en la síntesis, fueron comprados a Sigma- Aldrich y utilizados tal como se recibieron.

Los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los intermediarios y los productos se obtuvieron en solución de CDCl_3 en un instrumento Bruker Avance 400 Ultrashield™, operando a 400 MHz y 100 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Los espectros de absorción UV-vis se registraron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro CARY 100 Scan, usando celdas de cuarzo de 1cm de espesor. Previamente los dendrones obtenidos se disolvieron en CH_2Cl_2 así como en THF. Así mismo los espectros de masas fueron obtenidos en un instrumento Bruker Autoflex MALDI-TOF y también un esquire 600 electrospray.

El trabajo experimental desarrollado se realizó utilizando la siguiente metodología:

Primera etapa: Síntesis de los derivados azoicos RED-PEG-n, donde $n = 4, 6$.

Segunda Etapa: Síntesis de los dendrones de 1ª generación a partir de los derivados azoicos RED-PEG-n.

Tercera etapa: Síntesis de los dendrones de 2ª generación a partir de los dendrones de 1ª generación.

A continuación se describe el procedimiento realizado en cada una de estas etapas.

3.2 SINTESIS DE LOS DERIVADOS AZOICOS RED-PEG_n (n=4,6)

La ruta de síntesis para los derivados azoicos RED-PEG-n se muestra en la **Figura 1**, esta fue previamente informada por el grupo de investigación Ernesto Rivera y colaboradores.²²

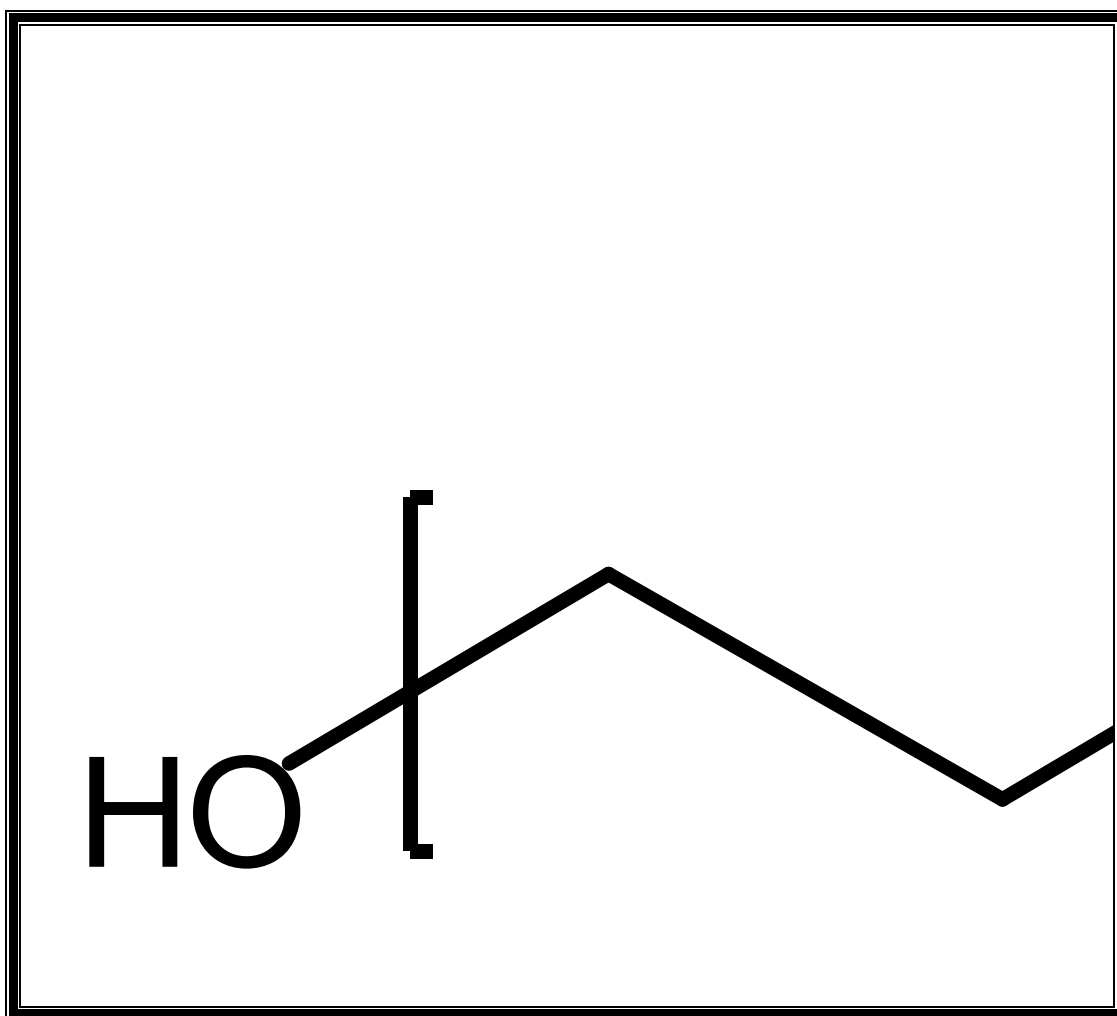


Figura 1. Esquema de síntesis utilizado para la preparación de los derivados azoicos RED-PEG-n.

A continuación se describe el procedimiento experimental llevado a cabo para la obtención de estos derivados azoicos.

3.2.1 SINTESIS DEL DERIVADO AZOICO RED-PEG-4

El procedimiento experimental para la obtención de los derivados azoicos RED-PEG-n donde $n = 4, 6$ que definimos como compuestos **4D** y **6D** respectivamente en el esquema de síntesis (**Figura 1**) se muestra a continuación. Sin embargo debido a que el procedimiento para la obtención de estos compuestos es el mismo, se describe únicamente para el **compuesto 4D** (RED-PEG-4). Para la obtención **4D** primero se sintetiza el compuesto **4A**, sucesivamente se van obteniendo a partir de este, los compuestos **4B** y **4C** hasta obtener el compuesto **4D** utilizando la siguiente metodología.

(Compuesto 4A) *2-(2-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)etoxi)etil 4-metilbencensulfonato)*

En un baño de hielo-sal se mezclaron 8.88 mL, (51.48 mmol) de tetraetilenglicol con 40 mL de piridina, en seguida se adicionó (10.48 g, 55 mmol) de cloruro de *p*-toluensulfonilo, manteniendo la reacción a agitación constante hasta que el cloruro de *p*-toluensulfonilo se solubilizó completamente. La mezcla de reacción se puso en refrigeración durante toda la noche; después se vertió sobre 100 mL de una solución de HCl 50% y posteriormente se extrajo la fase orgánica con cloroformo. La fase orgánica extraída, se lavó primero con una disolución saturada de Na_2CO_3 y después con agua; finalmente se secó con Mg_2SO_4 y se concentró mediante rotaevaporación, obteniendo un aceite amarillo 16.13 g de **compuesto 4A** (PEG-Ts) con un 90% de rendimiento.

(Compuesto 4B) *2-(2-(2-(2-iodoetoxi)etoxi)etoxi)etanol*

A una disolución de **compuesto 4A** (52.8 g, 151.63 mmol) en 200 mL de acetona se agregaron (45.45 g, 303.27 mmol) de NaI, la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 24 horas. Posteriormente la mezcla de reacción se filtró al vacío para eliminar el TsONa generado durante la reacción. El filtrado se concentró mediante rotaevaporación, obteniéndose un líquido amarillo 39.16 g de **compuesto 4B** (PEG-I) con 85% de rendimiento relativo. Este intermediario no se purificó ya que es extremadamente inestable, por lo que se usó en la siguiente etapa.

(Compuesto 4C) *2-fenil-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-ol*

A una solución de N-metilanilina (26 mL, 239.84 mmol) y 25.57 g, (242.23 mmol) de Na₂CO₃ en 200 mL de DMF; se adicionó una solución de (72.89 g, 239.84 mmol) de **compuesto 4B** en 50mL de DMF. La mezcla de reacción se calentó a 70 °C con agitación constante por 24 horas; después se virtió sobre 150 mL de agua. Posteriormente, la fase orgánica se extrajo con cloroformo y se secó con Mg₂SO₄, concentrando el filtrado a presión reducida. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna de silica gel, utilizando como eluyente una mezcla de hexanos/acetato de etilo 90:10, aumentando gradualmente la polaridad hasta usar acetato de etilo al 100%. Se obtuvo un liquido amarillo naranja 40.72 g de **compuesto 4C** (PEG-N-metilanilina) con 60% de rendimiento.

(Compuesto 4D) *(E)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-ol*

A una suspensión de tetrafluoroborato de *p*-nitrobencendiazonio (9.99 g, 42.19 mmol) en 100mL de ácido acético-agua 1:1 a 0 °C, se adicionó gota a gota una solución de **compuesto 4C** (11.94 g, 42.19 mmol) en 25 mL de ácido acético-agua 1:1. Una vez finalizada la adición se mantuvo la agitación durante una hora a 0 °C y después por 4 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla de reacción se neutralizó con 250 mL de una solución saturada de Na₂CO₃, después se realizaron lavados con agua y la fase orgánica se secó con Mg₂SO₄. La fase orgánica se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna en silica gel, usando como eluyente hexanos/cloroformo 1:1, aumentando gradualmente la polaridad hasta cloroformo 100%, obteniéndose un sólido color rojizo 14.58 g de **compuesto 4D** (RED-PEG-4) con un 80% de rendimiento.

3.3 SINTESIS DE LOS DENDRONES DE 1^a GENERACION

La ruta de síntesis para los dendrones de 1^a generación a partir de los colorantes azoicos RED-PEG-n, donde n = 4, 6, se muestra en la Figura 2.

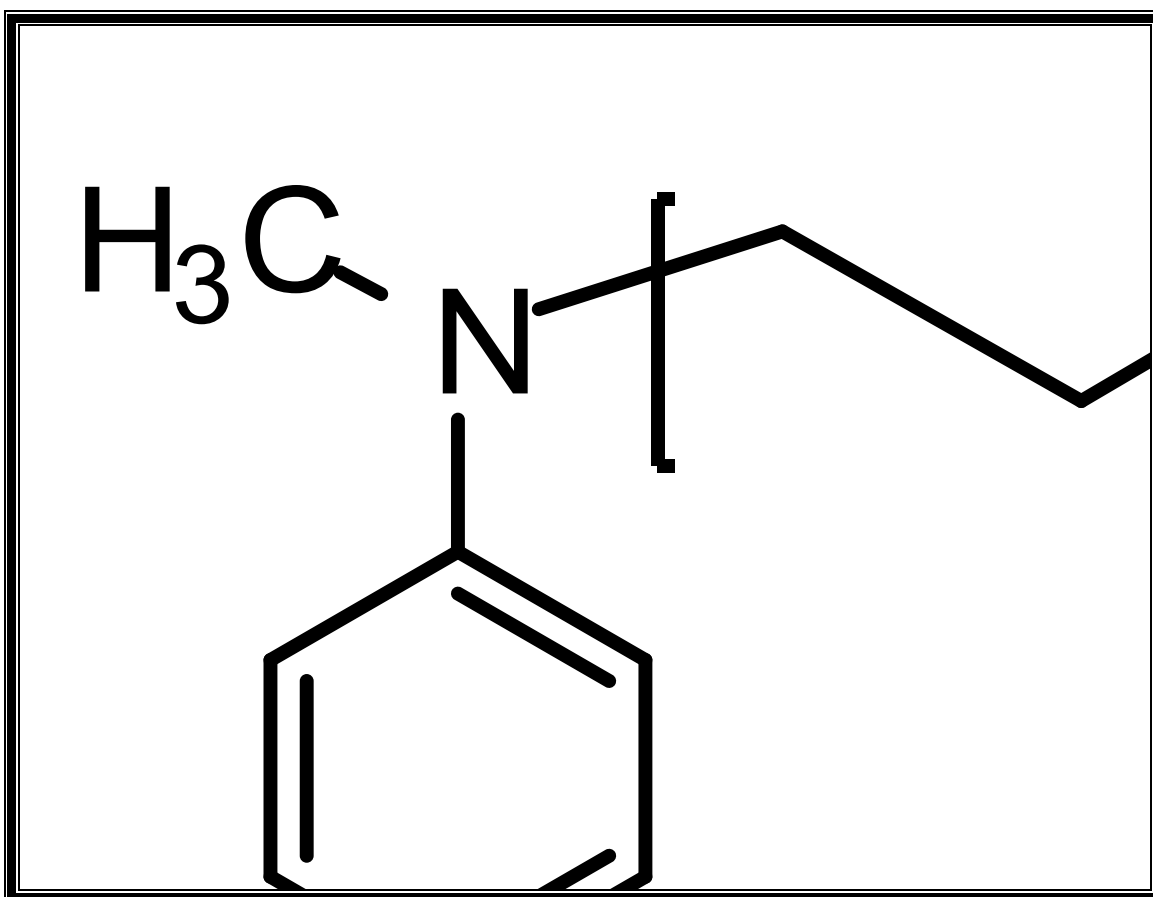


Figura 2. Esquema de síntesis utilizado para la preparación de los dendrones de 1^a generación

El procedimiento experimental llevado a cabo para la obtención de los dendrones azoicos de primera generación DN-RED-PEG-n donde n = 4, 6 y que definimos como **compuestos 4G y 6G** respectivamente se muestra a continuación. Debido a que el procedimiento para la obtención de ambos **compuestos 4G y 6G** es el mismo, se describe únicamente el procedimiento para la síntesis del **compuesto 6G** (DN1-RED-PEG- 6). Para la obtención de

este compuesto es necesario realizar la síntesis de los compuestos **6E** y **6F** como se describe en la siguiente metodología.

(Compuesto 6E) *(E)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azanonadecan-19-il 4-metilbencensulfonato*

En un baño de hielo-sal se mezclaron 5.21 g, (10.01 mmol) de **compuesto 6D** (RED-PEG-6) con 15 mL de piridina, en seguida se adicionó cloruro de *p*-toluensulfonilo (2.48 g, 13.02 mmol), manteniendo la reacción a agitación constante hasta que el cloruro de *p*-toluensulfonilo se solubiliza completamente, después se guardó en refrigeración durante toda la noche. Después, la mezcla de reacción se vertió sobre 50 mL de una solución de HCl 50% y posteriormente se extrajo la fase orgánica con cloroformo. Esta se lavó primero con una solución saturada de Na₂CO₃ y después con agua. Finalmente se secó con Mg₂SO₄ y se concentró a presión reducida, obteniéndose un líquido viscoso rojo oscuro **compuesto 6E** (RED-PEG-6-Ts) 6.53 g con un 92% de rendimiento.

(Compuesto 6F) *(E)-17-iodo-N-metil-N-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan-1-amina*

A una solución de **compuesto 6E** (4.79 g, 7.10 mmol) en 50mL de acetona, se agregaron 2.34 g, (15.63 mmol) de NaI. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 24 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtró para eliminar el TsONa generado en la reacción y el filtrado se concentró a presión reducida, obteniéndose como producto crudo un líquido viscoso rojo, el cual se purificó mediante cromatografía en columna de silica gel, eluyendo con cloroformo al 100%. Se obtuvo un líquido viscoso color rojizo **compuesto 6F** (RED-PEG-6-I) 4.49 g con un 89 % de rendimiento.

(Compuesto 6G) *(3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azanonadecan-19-iloxi)fenil)metanol.*

Se hizo reaccionar el alcohol 3,5 dihidroxibencílico (0.81 g, 5.81mmol) en presencia del **compuesto 6F** (8.26 g, 12.78 mmol), utilizando K₂CO₃ (4.81g, 34.87mmol) como base en 10mL de DMF como disolvente y 18-éter-6-corona como co-catalizador. La reacción se calentó a 95 °C con agitación constante

durante 4 días para obtener el azodendrón **compuesto 6G** (DN1-RED-PEG-6). Posteriormente, se eliminó la DMF al vacío y el producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna de sílica gel, eluyendo primero con cloroformo 100% y aumentando la polaridad gradualmente hasta cloroformo/acetona 98% / 2%, obteniéndose un sólido rojizo brillante (2.85 g) **compuesto 6G** con un rendimiento del 45%.

3.3.1 CARACTERIZACION DEL COMPUESTO 4G (DN-RED-PEG-4) MEDIANTE RMN ¹H Y ¹³C ASI COMO ESPECTROMETRIA DE MASAS

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8.31 (d, 4H, J = 9.06 Hz), 7.93 (d, 4H, J = 9.06 Hz), 7.88 (d, 4H, J = 9.32 Hz), 6.77 (d, 4H, J = 9.32 Hz), 6.51 (s, 2H), 6.37 (s, 1H), 4.59 (s, 2H), 4.06 (m, 4H), 3.82 (t, 4H), 3.68 (m, 16H), 3.06 (s, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 160.20, 157.50, 152.7, 147.50, 143.87, 143.54, 126.05, 124.56, 122.52, 111.61, 106.74, 101.10, 71.07, 71.04, 70.64, 69.75, 68.57, 67.56, 52.16, 39.10.

Espectrometría de masas

(*m/z*=969.5)

3.3.2 CARACTERIZACION DEL COMPUESTO 6G (DN-RED-PEG-6) MEDIANTE RMN ¹H Y ¹³C ASI COMO ESPECTROMETRIA DE MASAS

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8.30 (d, 4H, J = 8.81 Hz), 7.91 (d, 4H, J = 8.81 Hz), 7.88 (d, 4H, J = 9.32 Hz), 6.72 (d, 4H, J = 9.32 Hz), 6.52 (s, 2H), 6.41 (s, 1H), 4.57 (s, 2H), 4.03 (m, 4H), 3.77 (t, 4H), 3.63 (m, 32H), 3.10 (s, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 160.27, 157.44, 152.70, 147.55, 143.91, 143.65, 126.05, 124.56, 122.52, 111.61, 106.74, 101.61, 70.90, 70.77, 70.53, 69.74, 68.57, 67.75, 52.19, 39.13.

Espectrometría de masas

($m/z=1145.2$)

($m/z=669.7$)

($m/z=641.6$)

($m/z=283.3$)

3.4 SINTESIS DE LOS DENDRONES DE 2^a GENERACION

La ruta de síntesis de los dendrones de 2^a generación a partir de los dendrones de 1^a generación se muestra en la Figura 3.

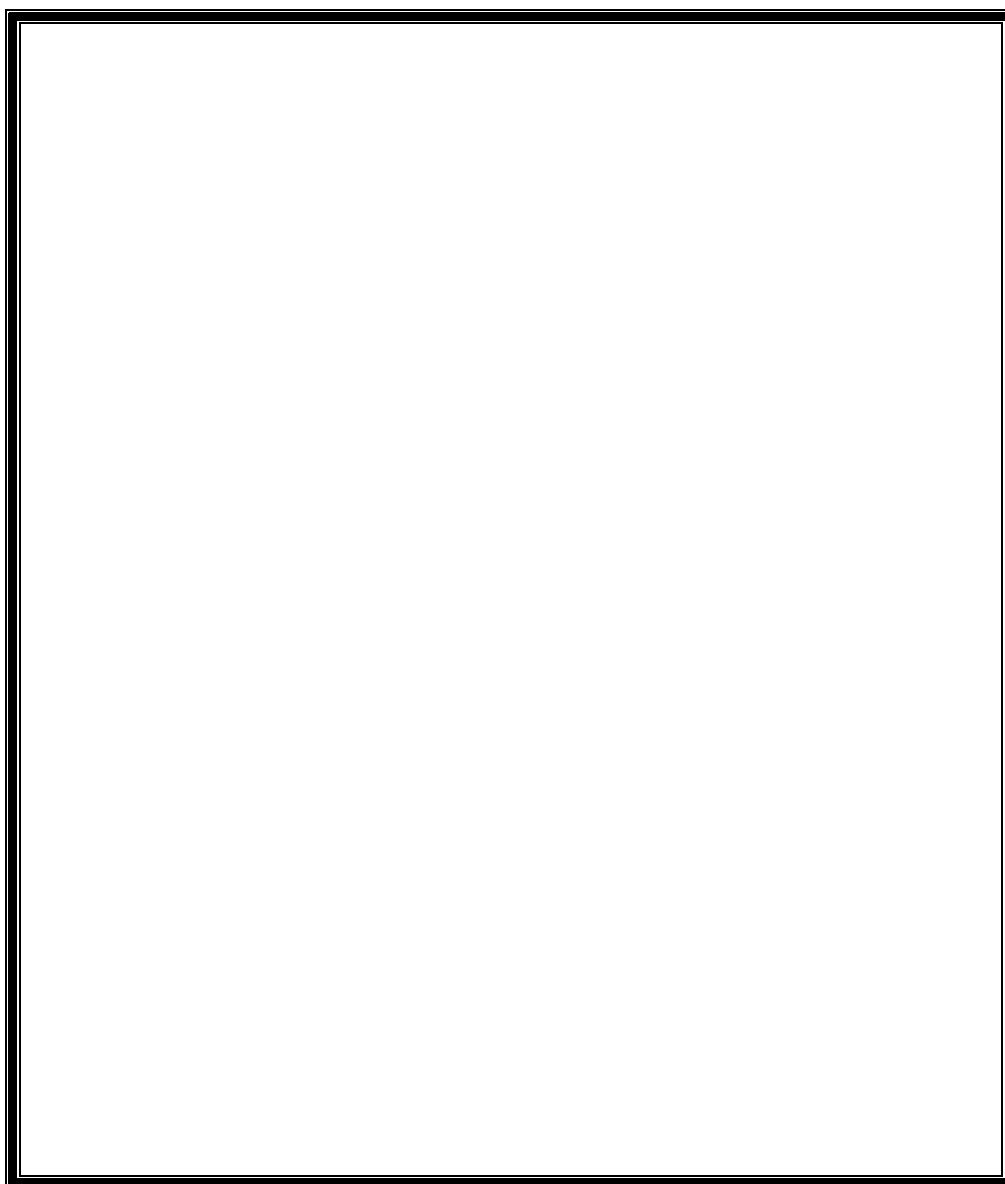


Figura 3. Esquema de síntesis para la obtención de los dendrímeros de 2^a generación

A continuación se muestra el procedimiento experimental seguido para la obtención de los dendrones azoicos de segunda generación

(DN2-RED-PEG-n) donde $n = 4, 6$ y que definidos como **compuesto 4H y 6H** en el esquema de síntesis (**Figura 3**). Dado que se siguió el mismo procedimiento para la obtención de ambos compuestos, describimos únicamente la síntesis del **compuesto 6H**. Para la obtención de este compuesto fue necesario realizar la síntesis del intermediario **compuesto 6G clorado**; aunque en el esquema de síntesis (**Figura 3**) no se observa la estructura de este intermediario, si se describen las condiciones de reacción llevadas a cabo las cuales están marcadas como inciso 1.

(Compuesto 6G clorado) 17,17'-(5-(clorometil)-1,3-fenilen)bis(oxi)bis(*N*-metil-*N*-(4-((*E*)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan-1-amina) Se sometieron a reaccionar **compuesto 6G** (0.5575g, 0.487mmol) en presencia de SOCl_2 (72 μL , 0.97mmol) en 2mL de DMF (previamente secados con CaH_2), la reacción se dejó con agitación constante durante 2 horas. Posteriormente, se evaporó el disolvente y debido a que ésta es una reacción cualitativa, se obtuvo el **compuesto 6G clorado** (DN-RED-PEG-6-Cl) como un líquido viscoso rojizo (0.56 g) con un 90% de rendimiento. Este compuesto fue utilizado inmediatamente en la siguiente reacción.

(Compuesto 6H) (3,5-bis(3,5-bis(2-(4-((*E*)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azonadecan-19-iloxi)benciloxi)fenil)metanol. Se hizo reaccionar el alcohol 3,5 dihidroxibencílico (31.03 mg, 0.22 mmol) en presencia de **compuesto 6G clorado** 0.56g, (0.48mmol) utilizando K_2CO_3 0.24 g, (1.77 mmol) como base, 5 mL de DMF como disolvente y 18-éter-6-corona como co-catalizador. La reacción se calentó a 95 °C y se dejó con agitación constante durante 4 días para obtener el azodendrón **compuesto 6H** (DN2-RED-PEG-6) producto crudo. Posteriormente, se eliminó la DMF al vacío y el producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna de sílica gel, usando como eluyente primero cloroformo al 100%, aumentando la polaridad gradualmente hasta cloroformo-acetona 97:3, obteniéndose un sólido rojizo (50.3 mg) **compuesto 6H** con un rendimiento del 15%.

3.4.1 CARACTERIZACION DEL COMPUESTO 6H (DN2-RED-PEG-6) MEDIANTE RMN ¹H Y ¹³C ASI COMO ESPECTROMETRIA DE MASAS

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8.31 (d, 8H, J = 8.81 Hz), 7.92 (d, 8H, J = 8.81 Hz), 7.88 (d, 8H, J = 9.32 Hz), 6.77 (d, 8H, J = 9.32 Hz), 6.53 (s, 6H), 6.40 (s, 3H), 5.19 (s, 2H), 4.59 (s, 4H), 4.08 (t, 8H), 3.81 (t, 8H), 3.68 (m, 80H), 3.13 (s, 12H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 158.03, 158.00, 155.12, 150.21, 145.76, 142.11, 141.98, 141.76, 124.05, 122.31, 120.46, 109.98, 103.98, 103.96, 99.51, 99.01, 69.46, 69.32, 68.02, 67.01, 65.98, 63.12, 50.18, 37.98.

Espectrometría de masas

(m/z=2394.6)

(m/z=1266.38)

(m/z=1144.26)

3.4.2 CARACTERIZACION DEL COMPUESTO 4H (DN2-RED-PEG-4) MEDIANTE RMN ¹H Y ¹³C ASI COMO ESPECTROMETRIA DE MASAS

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8.34 (d, 8H, J = 8.81 Hz), 7.95 (d, 8H, J = 8.81 Hz), 7.89 (d, 8H, J = 9.32 Hz), 6.87 (d, 8H, J = 9.32 Hz), 6.54 (s, 6H), 6.41 (s, 3H), 5.14 (s, 2H), 4.59 (s, 4H), 4.18 (t, 8H), 3.81 (t, 8H), 3.64 (m, 48H), 3.16 (s, 12H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 160.15, 160.12, 156.89, 152.63, 147.48, 143.95, 143.46, 143.43, 126.05, 124.89, 122.79, 111.98, 105.98, 105.90, 101.11, 100.02, 71.01, 70.99, 69.98, 68.82, 67.87, 65.98, 52.18, 39.98.

Espectrometría de masas

(m/z=2042.2)

(m/z=968.5)

CAPITULO IV
DISCUSION DE RESULTADOS

IV. DISCUSION DE RESULTADOS

A continuación se discuten los resultados acerca de la caracterización realizada para los diferentes dendrones obtenidos, así como los estudios de las propiedades ópticas de dichos dendrones de 1^a y 2^a generación.

4.1 SINTESIS DE LOS AZODENDRONES DE PRIMERA GENERACION DN-RED-PEG-n

El derivado azoico DN-RED-PEG-4 definido como **compuesto 4D** cuyo nombre es *(E)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-ol*, así como el derivado azoico DN-RED-PEG-6 definido como **compuesto 6D** cuyo nombre es *(E)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azanodecan-19-ol*. Fueron sintetizados de acuerdo a la metodología reportada en la literatura por Rivera et al³⁸. La cual es descrita en el capítulo 3.2 de esta tesis.

Una vez obtenidos los derivados azoicos **compuestos 4D y 6D**, se procedió a sintetizar los azodendrones de primera generación DN-RED-PEG-4 definido como **compuesto 4G** *(3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-oxi)fenil)metanol* y DN-RED-PEG-6 definido como **compuesto 6G** *(3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azanodecan-19-iloxi)fenil)metanol*; a continuación se describe la caracterización estructural de ambos azo-dendrones de primera generación.

4.1.1 CARACTERIZACION DEL DENDRON DN-RED-PEG-4

El azodendrón **compuesto 4G** (DN-RED-PEG-4) fue sintetizado a partir del colorante azoico **compuesto 4D** (RED-PEG-4) de acuerdo a la secuencia sintética observada anteriormente en el esquema de síntesis (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

Primero, el **compuesto 4D** (RED-PEG-4) se hizo reaccionar con cloruro de tosilo y piridina para dar el tosilato correspondiente **compuesto 4E**. Este intermediario se trató en presencia de NaI y acetona a reflujo para dar el yoduro de alquilo correspondiente **compuesto 4F**, inmediatamente después se llevó a cabo una reacción de alquilación de Williamson en presencia del alcohol 3,5-dihidroxibencilico utilizando como base K_2CO_3 y DMF como disolvente para obtener así el azodendrón **compuesto 4G** (DN-RED-PEG-4).

En el espectro 1H -RMN del **compuesto 4G** (**Figura 1**), se observan las siguientes señales: en la zona aromática se observan 5 señales correspondientes a los protones de la unidad de azobenceno y el grupo fenilo en 8.31 ppm (4H orto al grupo NO_2), 7.93 ppm (4H orto al grupo $N=N$), 7.88 ppm (4H orto al grupo $N=N$), 6.77 ppm (4H orto al grupo NH_2), 6.51 ppm (2H orto al grupo CH_2-OH) y 6.37 ppm (1H meta al CH_2-OH). En la zona alifática observamos 5 señales: una señal simple en 4.59 ppm j (2H, CH_2-OH), dos señales triples en 4.06 ppm y 3.82 ppm correspondientes a los átomos de hidrógeno δ (4H) y α (4H), una señal múltiple en 3.68 ppm correspondiente a los átomos de hidrógeno β (24H), finalmente se observa una señal simple en 3.06 ppm correspondiente a 6H de los grupos metilo (i).

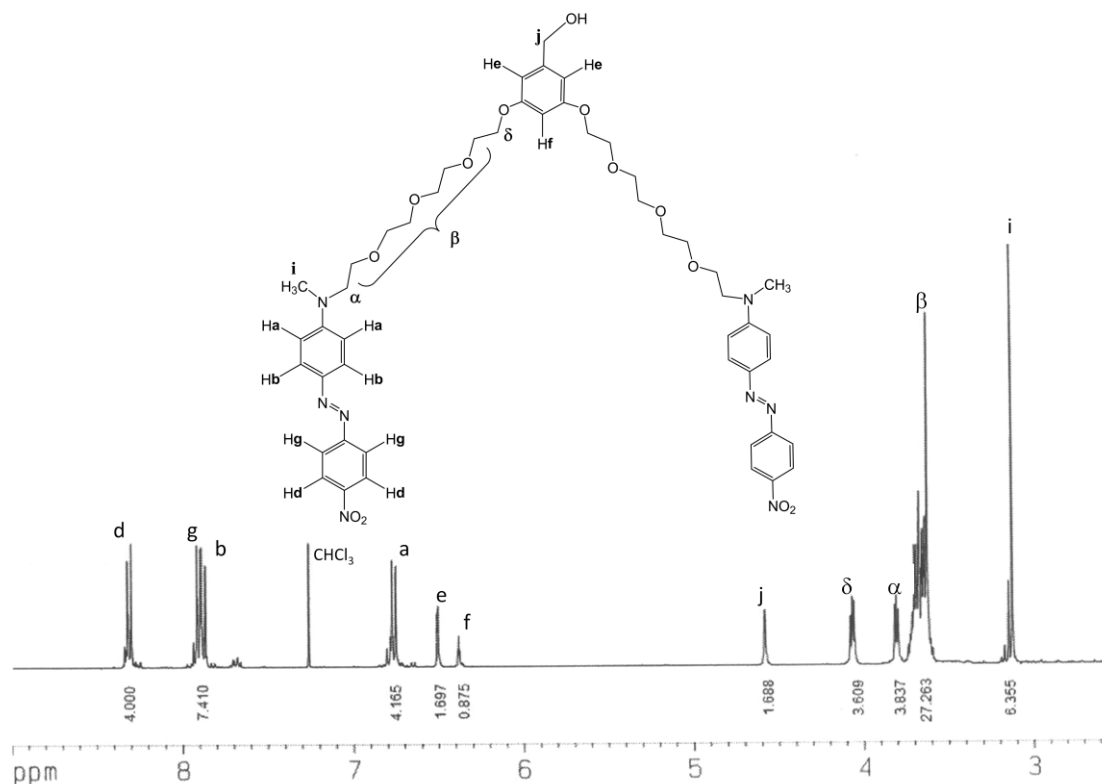


Figura 1. Espectro ^1H -RMN del dendrón DN-RED-PEG-4 (compuesto 4G)

En el espectro ^{13}C -RMN de este dendrón (**Figura 2**) se observan 12 señales en la zona aromática 160.20, 157.50, 152.7, 147.50, 143.87, 143.54, 126.05, 124.56, 122.52, 111.61, 106.74, 101.10 ppm debidas a los 12 tipos de átomos de carbono aromáticos presentes en la estructura del dendrón. En la zona alifática se observan varias señales, 71.07, 71.04, 70.64, 69.75, 68.57 ppm correspondientes a los átomos de carbono de los grupos OCH_2 , en 67.56 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 52.16 ($\text{CH}_2\text{-N}$), y 39.10 ppm ($\text{CH}_3\text{-N}$).

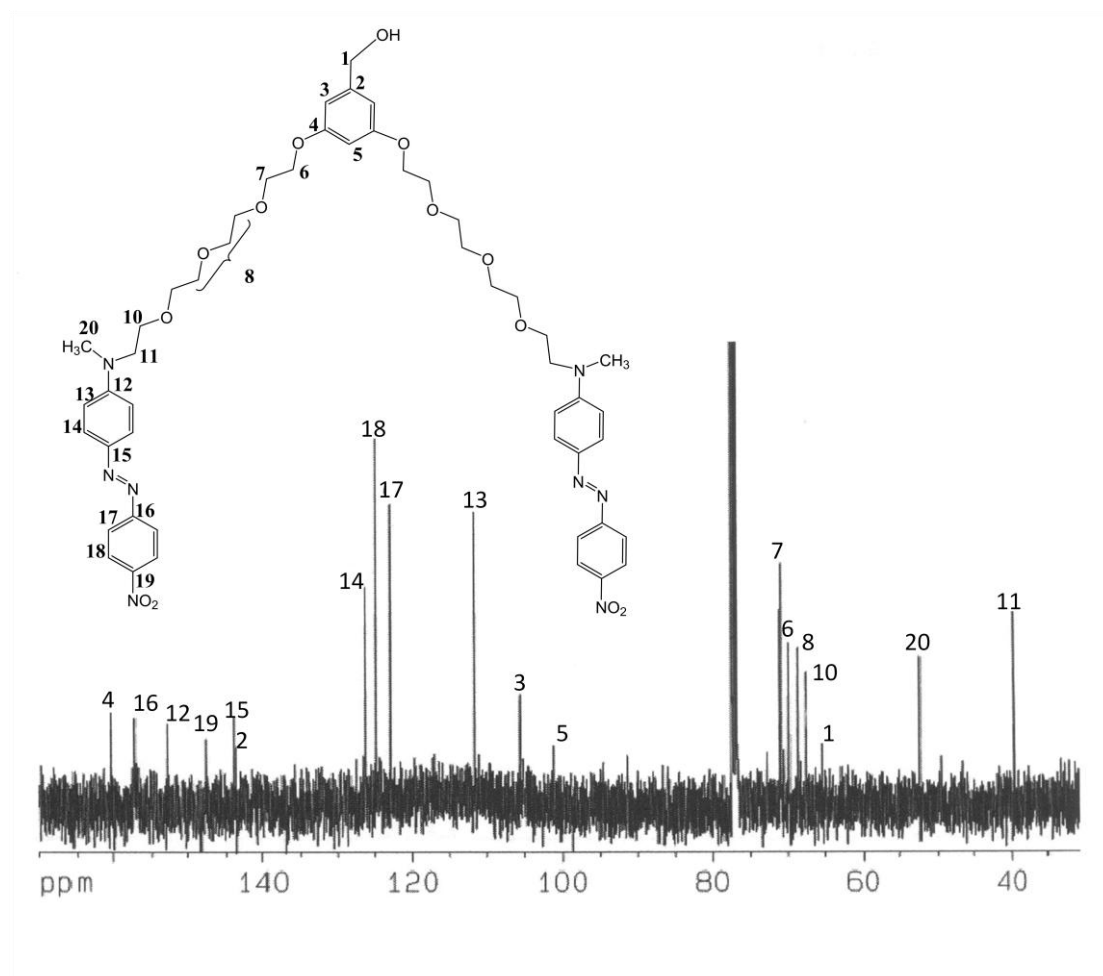


Figura 2. Espectro ^{13}C -RMN del dendrón DN-RED-PEG-4 (compuesto 4G)

En el espectro de masas obtenido por la técnica de electrospray (**Figura 3**) de este dendrón DN-RED-PEG-4 (**compuesto 4G**) observamos el pico base que corresponde al ión molecular en $m/z = 969.5$ de esta manera, se confirmó la obtención del compuesto 4G (DN-RED-PEG-4).

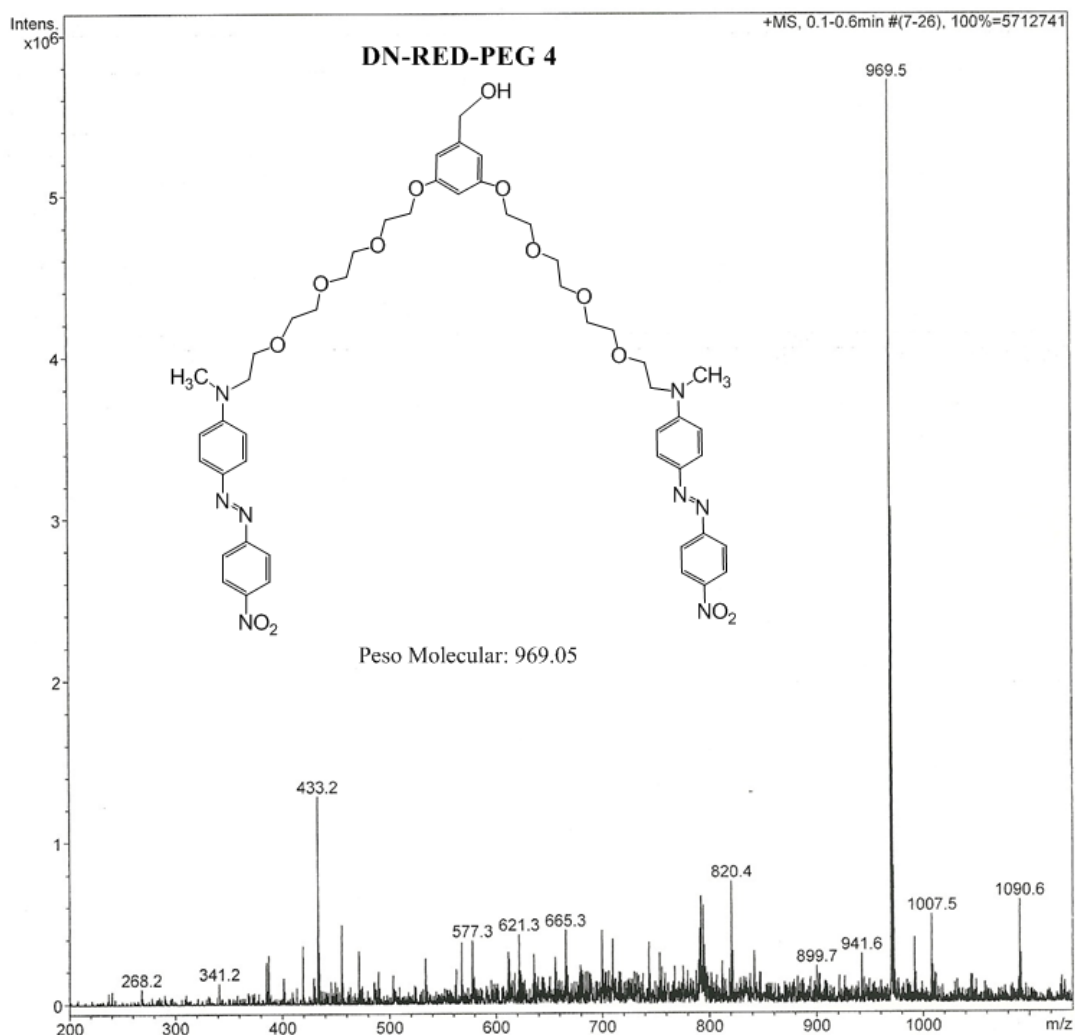


Figura 3. Espectro de masas del dendrón DN-RED-PEG-4 (compuesto 4G)

4.1.2 CARACTERIZACION DEL DENDRON DN-RED-PEG-6

El método de síntesis empleado para la obtención del azodendrón **compuesto 6G** (DN-RED-PEG-6) (*3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil)fenil)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azonadecan-19-iloxi)fenil)metanol*) fue el mismo que el empleado para la obtención del azodendrón **compuesto 4G** (DN-RED-PEG-4), a continuación se describen los espectros de RMN ¹H y ¹³C.

En el espectro ¹H-RMN del compuesto 6G (**Figura 4**) se observan las siguientes señales: en la zona aromática se observan 5 señales correspondientes a los átomos de hidrógeno de la unidad de azobenceno y el grupo fenilo en 8.30 ppm (4H orto al grupo NO₂), 7.91 ppm (4H orto al grupo N=N), 7.88 ppm (4H orto al grupo N=N), 6.72 ppm (4H orto al grupo NH₂),

DISCUSION DE RESULTADOS

6.52 ppm (2H orto al grupo CH₂-OH), 6.41 ppm (1H meta al CH₂-OH). En la zona alifática se observan 5 señales: una señal simple en 4.57 ppm j (2H, CH₂-OH), dos señales triples en 4.03 ppm y 3.77 ppm correspondientes a los protones δ (4)H y α (4H), una señal múltiple en 3.63 correspondientes a β (40H), finalmente, se observa una señal simple en 3.10 ppm correspondiente a 6H de los grupos metilo (i).

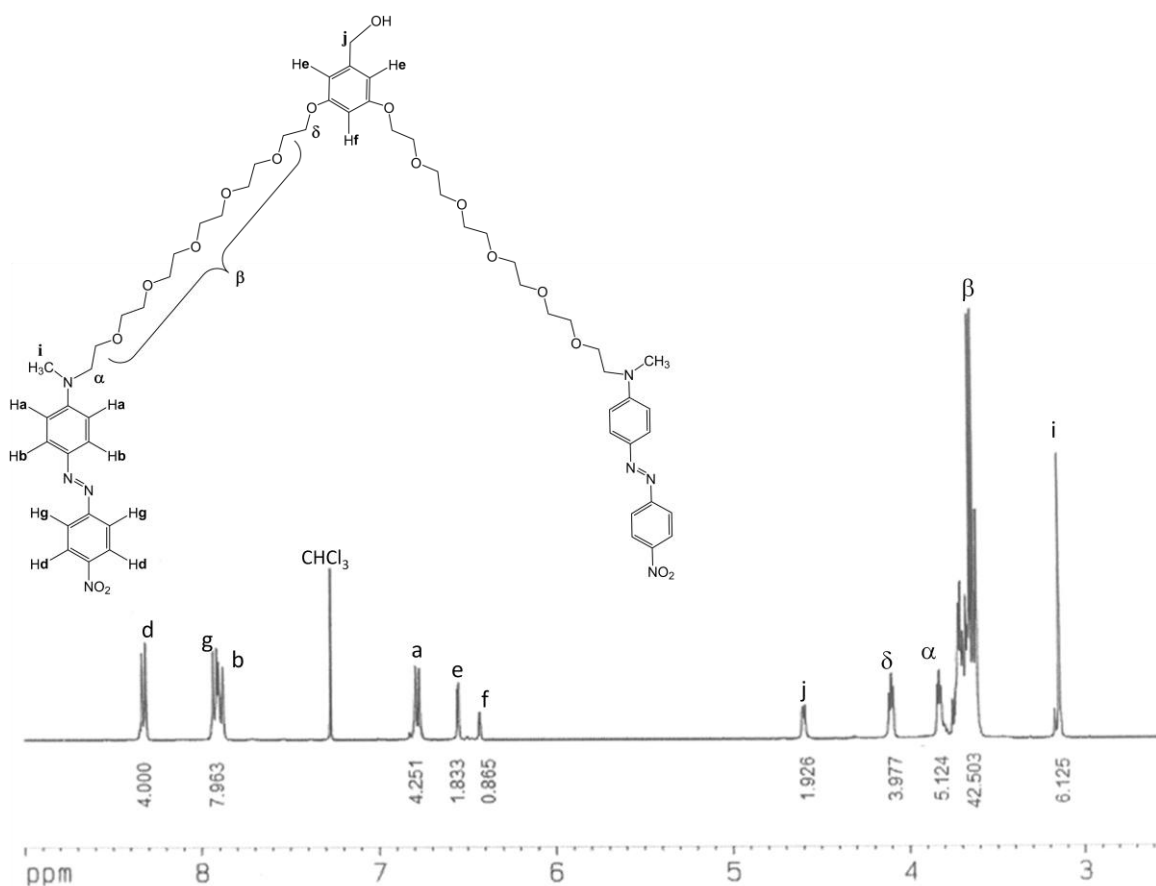


Figura 4. Espectro ¹H-RMN del dendrón DN-RED-PEG-6 (compuesto 6G)

En el espectro ¹³C-RMN de este dendrón (**Figura 5**) se observan 12 señales en la zona aromática 160.27, 157.44, 152.70, 147.55, 143.91, 143.65, 126.05, 124.56, 122.52, 111.61, 106.74, 101.61 ppm debidas a los 12 tipos de átomos de carbono aromáticos presentes en la estructura del dendrón. En la zona alifática se aprecian varias señales, 70.90, 70.77, 70.53, 69.74, 68.57 ppm correspondientes a los átomos de carbono de los grupos OCH₂, en 67.75 (CH₂-OH), 52.19 (CH₂-N), y 39.13 ppm (CH₃-N).

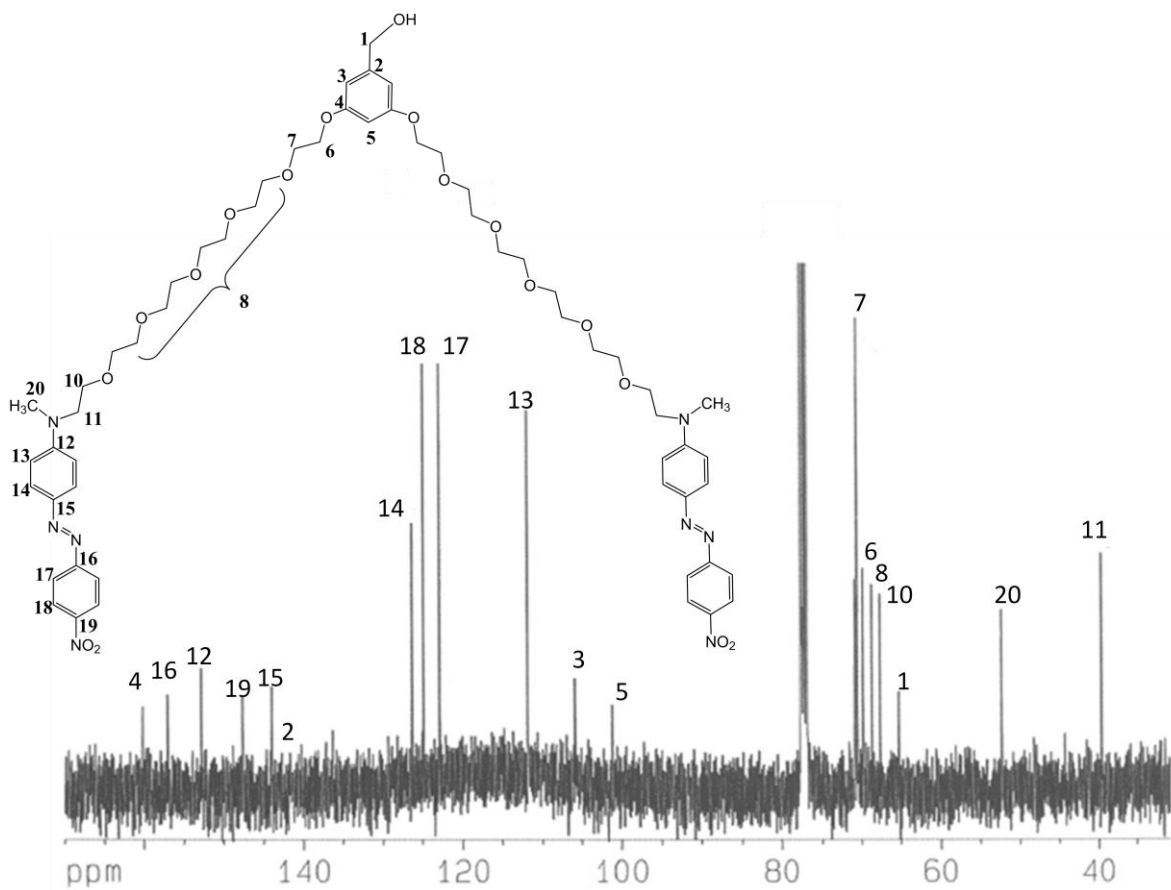


Figura 5. Espectro ^{13}C -RMN del dendrón DN-RED-PEG-6 (compuesto 6G)

Para corroborar la estructura de este dendrón en la (Figura 6) espectro de masas obtenido por la técnica de electrospray observamos en $m/z = 641.6$ el pico base correspondiente al fragmento obtenido de la ruptura del enlace β al anillo del éter aromático.

DISCUSION DE RESULTADOS

Además se observa un pico en $m/z = 669.7$ que corresponde al fragmento que se genera de la ruptura de un enlace C-O de la cadena de etilenglicol.

También se observa en $m/z = 283.3$ un pico que corresponde al fragmento que se genera de otra ruptura de enlace C-O de la cadena de etilenglicol adyacente al grupo amino.

DISCUSION DE RESULTADOS

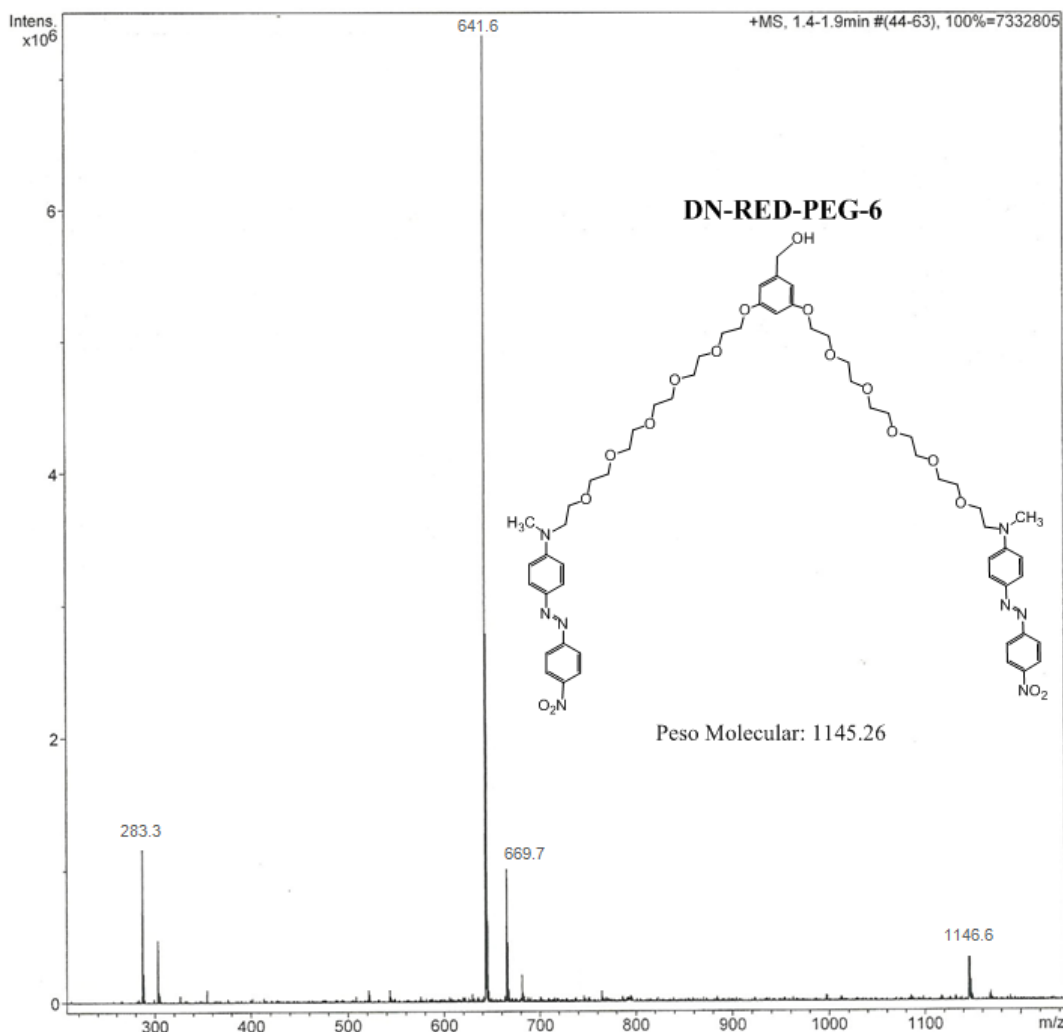


Figura 6. Espectro de masas del dendrón DN-RED-PEG-6 (compuesto 6G)

En el espectro de la Figura 6 se observa que el valor $m/z = 1146.6$ del ion molecular no corresponde al esperado $m/z = 1145.2$; sin embargo al observar la amplificación del espectro en la zona de 1110 a 1160 m/z como se observa en la Figura 7 verificamos que el ion molecular si corresponde en $m/z = 1145.2$ con lo cual se confirma la obtención del dendrón DN-RED-PEG-6 (compuesto 6G).

DISCUSION DE RESULTADOS

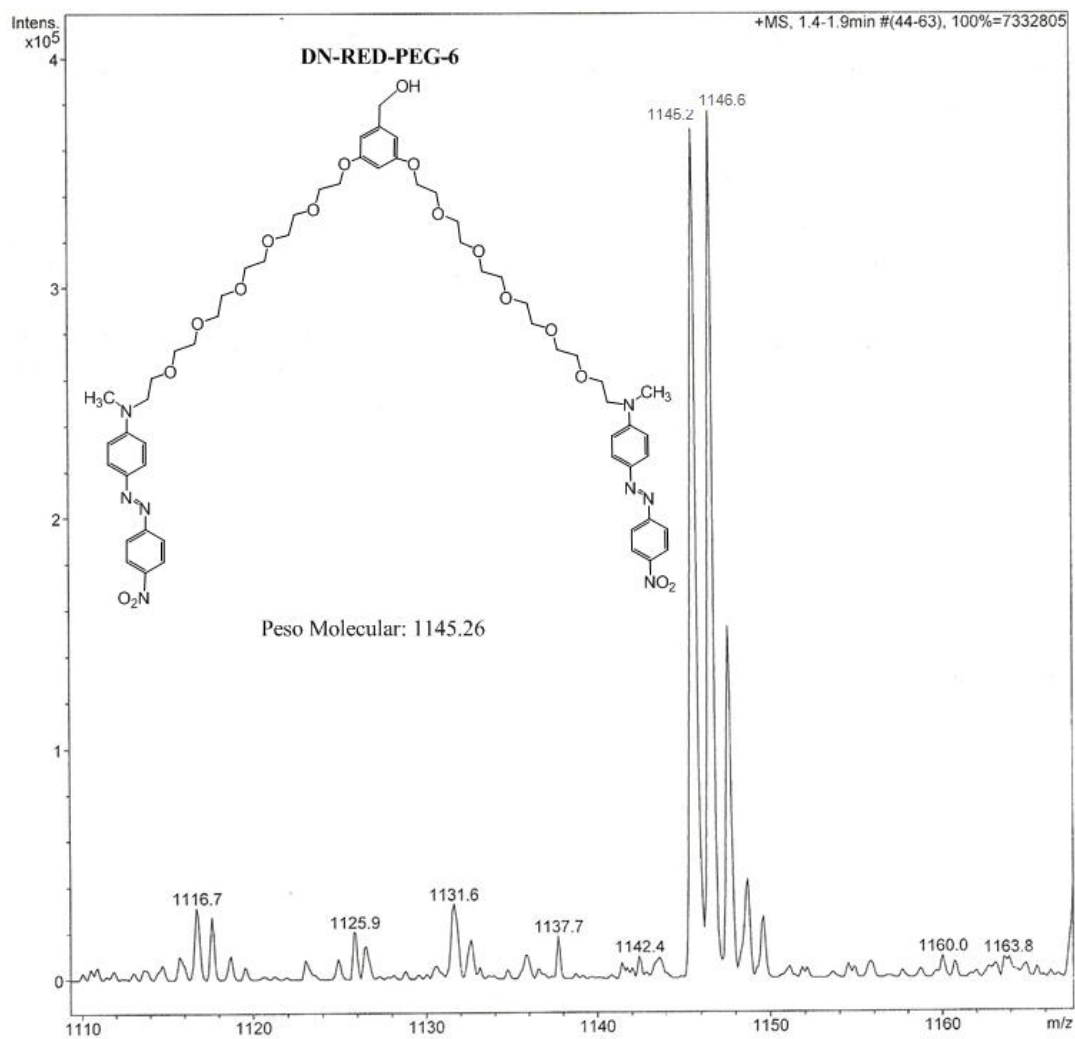


Figura 7. Amplificación del espectro de masas del dendrón DN-RED-PEG-6 (compuesto 6G)

4.2 SINTESIS DE LOS AZODENDRONES DE SEGUNDA GENERACION DN2-RED-PEG-n

Los azodendrones de segunda generación, **compuesto 4H** (DN2-RED-PEG-4) cuyo nombre IUPAC es *(3,5-bis(3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-iloxi)benciloxi)fenil)metanol* y **compuesto 6H** (DN2-RED-PEG-6) *(3,5-bis(3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azanonadecan-19-iloxi)benciloxi)fenil)metanol*, fueron sintetizados a partir de los dendrones de primera generación en presencia del alcohol 3,5-dihidroxibencilico como se describe en la secuencia sintética (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

Para la obtención de ambos dendrones se hizo reaccionar el dendrón correspondiente de primera generación con cloruro de tionilo en dimetilformamida anhidro como disolvente, a temperatura ambiente, inmediatamente después de haber eliminado la DMF de dicha reacción, el intermediario clorado fue sometido a reacción con alcohol 3,5-dihidroxibencilico usando como base K_2CO_3 y DMF como disolvente, obteniendo de esta manera los azo-dendrones de segunda generación (DN2-RED-PEG-4), (DN2-RED-PEG-6) definidos como **compuestos 4H y 6H**.

A continuación se describe la caracterización estructural de ambos azodendrones.

4.2.1 CARACTERIZACION DEL DENDRON DN2-RED-PEG-4

En el espectro de 1H -RMN del DN2-RED-PEG-4 **compuesto 4H** (**Figura 8**), se observan las siguientes señales: en la zona aromática se observan 5 señales correspondientes a los átomos de hidrógeno de la unidad de azobenceno y el grupo fenilo en 8.34 ppm (8H orto al grupo NO_2), 7.95 ppm (8H orto al grupo

DISCUSION DE RESULTADOS

N=N), 7.89 ppm (8H orto al grupo N=N), 6.81 ppm (8H orto al grupo NH₂), 6.54 ppm (4H orto al grupo CH₂-OH), 6.41 ppm (2H meta al CH₂-OH). En la zona alifática observamos 6 señales: se observa una señal simple en 5.14 ppm (2H, CH₂-OH) esta señal nos indica que se obtuvo el dendrón de 2^a generación ya que la misma señal no aparece en el espectro del dendrón de 1^a generación (**Figura 1**); también se aprecia una señal simple en 4.59 ppm (4H, CH₂-OR), dos señales triples en 4.08 y 3.81 ppm correspondientes a los átomos de hidrógeno β (8H) y α (8H), una señal múltiple en 3.66 ppm correspondientes a (48H, φ), y finalmente se observa una señal simple en 3.14 ppm correspondiente a 12H de los grupos metilo.

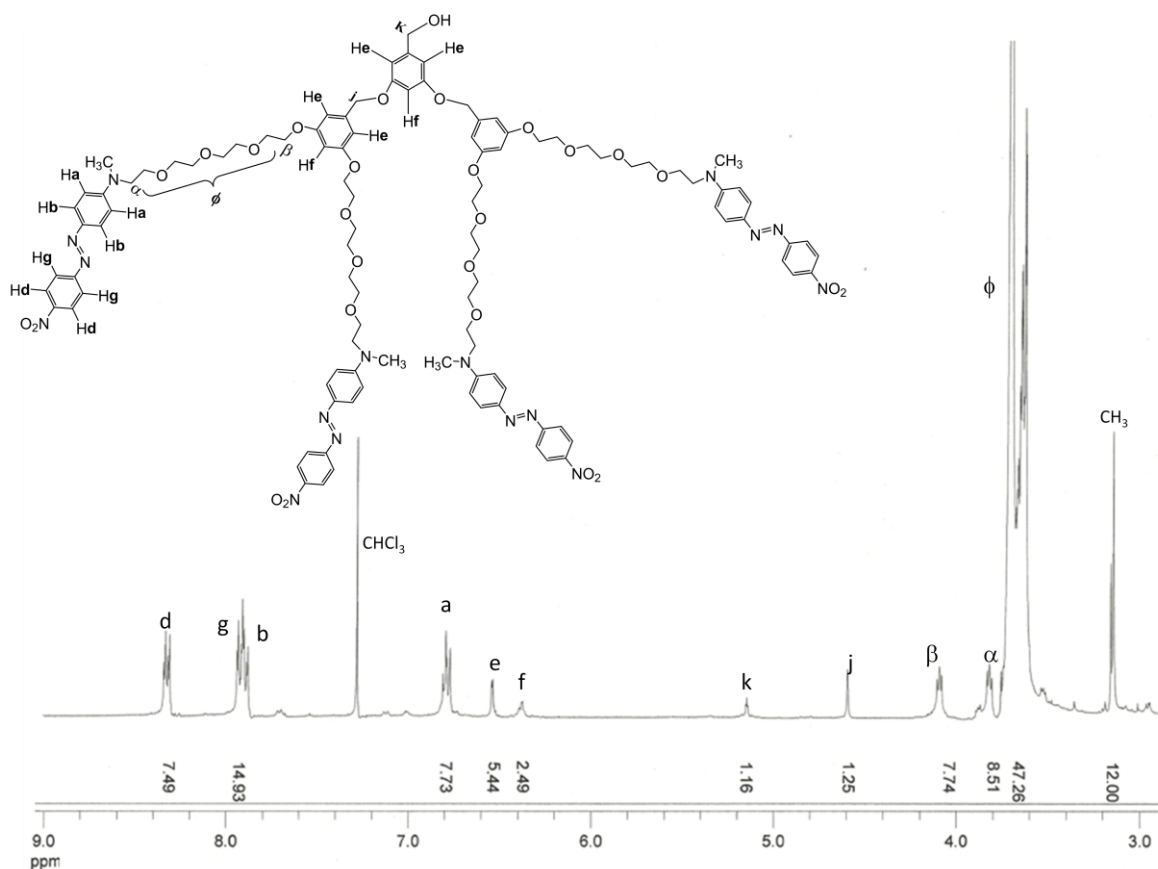


Figura 8. Espectro ¹H-RMN del dendrón DN2-RED-PEG-4 (compuesto 4H)

En el espectro ¹³C-RMN de este dendrón (**Figura 9**) se observan 16 señales en la zona aromática en 160.15, 160.12, 156.89, 152.63, 147.48, 143.95, 143.46, 143.43, 126.05, 124.89, 122.79, 111.98, 105.98, 105.90, 101.11, 100.02 ppm, debidas a los 16 tipos de átomos de carbono aromáticos presentes en la estructura del dendrón. Además, en la zona alifática observamos varias señales alrededor de 71.01 ppm correspondientes a los

DISCUSION DE RESULTADOS

átomos de carbono del grupo (CH₂-OR), en 70.99, 69.98, 68.82 y 67.87 ppm debidas a los átomos de carbono OCH₂ y finalmente tres señales en 65.98 ppm (CH₂-OH), 52.18 ppm (CH₂-N), y 39.98 ppm (CH₃-N).

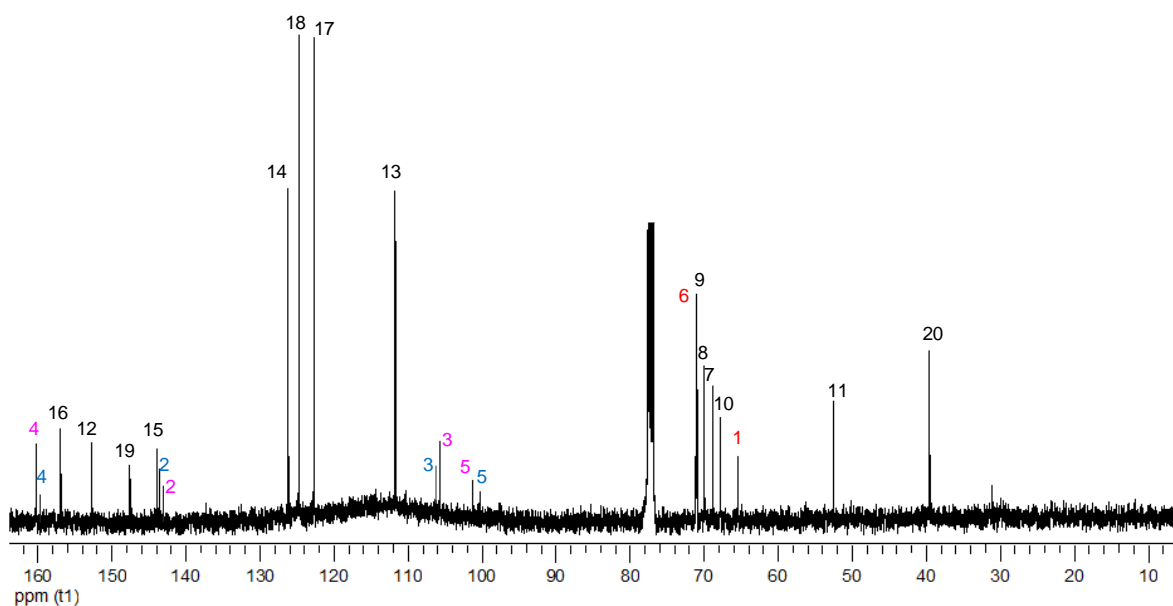


Figura 9. Espectro ¹³C-RMN del dendrón DN2-RED-PEG-4 (compuesto 4H)

En el espectro de masas obtenido mediante la técnica de MALDI-TOF de este azodendrón de segunda generación (**Figura 10**) se observa en $m/z = 2042.2$ el pico correspondiente al ión molecular. También se observa a $m/z = 968.5$ el pico base correspondiente, al fragmento , confirmando así la obtención del dendrón DN2-RED-PEG-4 (compuesto 4H).

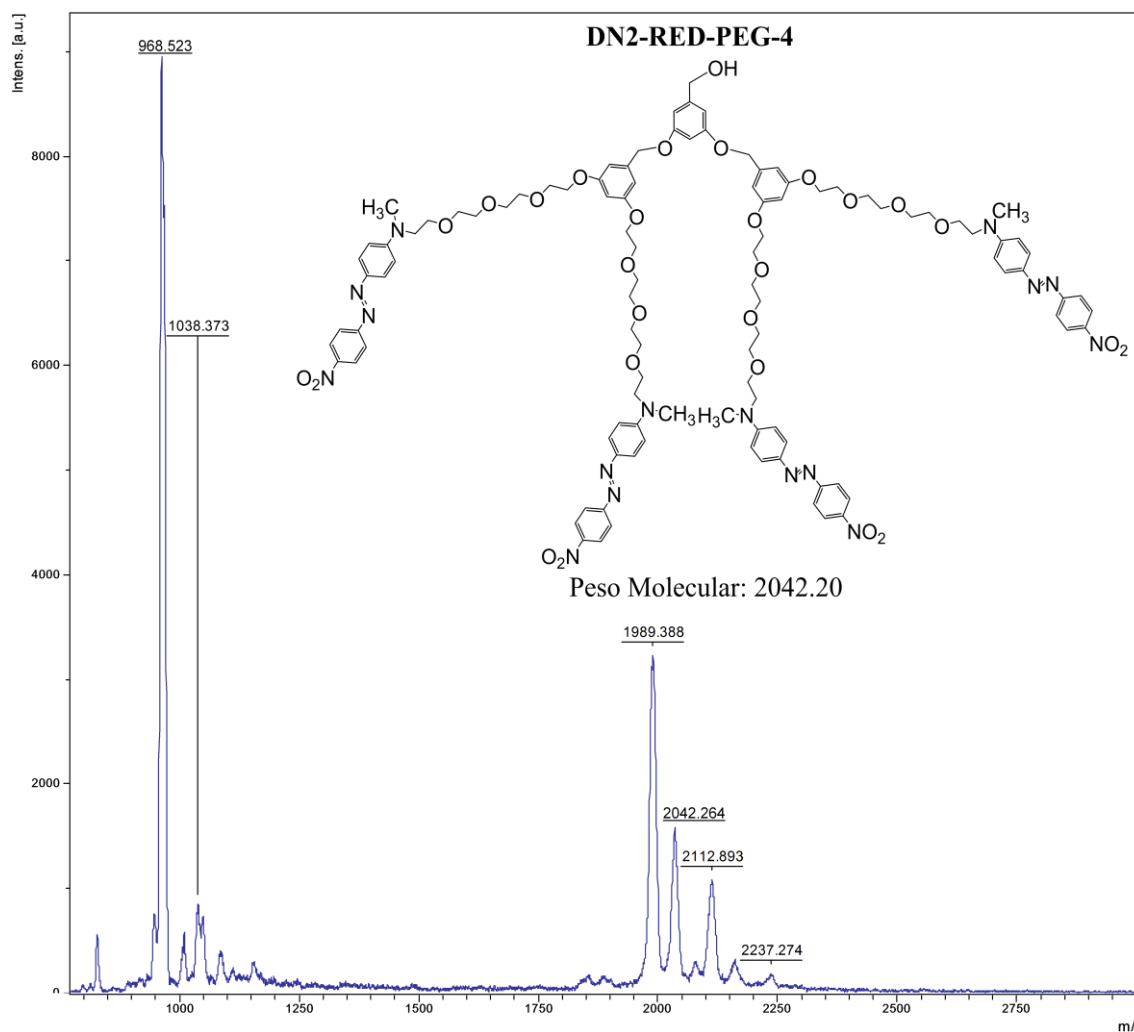


Figura 10. Espectro de masas del dendrón DN2-RED-PEG-4 (compuesto 4H)

4.2.2 CARACTERIZACION DEL DENDRON DN2-RED-PEG-6

En el espectro de $^1\text{H-RMN}$ del DN2-RED-PEG-6 **compuesto 6H** (Figura 11), se observan 6 señales en la región aromática, correspondientes a los átomos de hidrógeno de la unidad de azobenceno y el grupo fenilo; en 8.31 ppm (8H orto al grupo NO_2), 7.92 ppm (8H orto al grupo $\text{N}=\text{N}$), 7.88 ppm (8H orto al grupo $\text{N}=\text{N}$), 6.77 ppm (8H orto al grupo NH_2), 6.53 ppm (4H orto al grupo $\text{CH}_2\text{-OH}$), 6.40 ppm (2H meta al $\text{CH}_2\text{-OH}$). Por otro lado, en la zona alifática se observan 6 señales: se observa una señal simple en 5.19 ppm (2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$) esta señal nos indica que se obtuvo el dendrón de 2^a generación ya que la misma señal no aparece en el espectro del dendrón de 1^a generación (Figura 4), además se aprecia una señal simple en 4.59 ppm (4H, $\text{CH}_2\text{-OR}$),

DISCUSION DE RESULTADOS

dos señales triples en 4.08 y 3.81 ppm correspondientes a los átomos de hidrógeno β (8H) y α (8H), una señal múltiple en 3.68 ppm correspondientes a (80H, ϕ), finalmente se observa una señal simple en 3.13 ppm correspondiente a 12H de los grupos metilo.

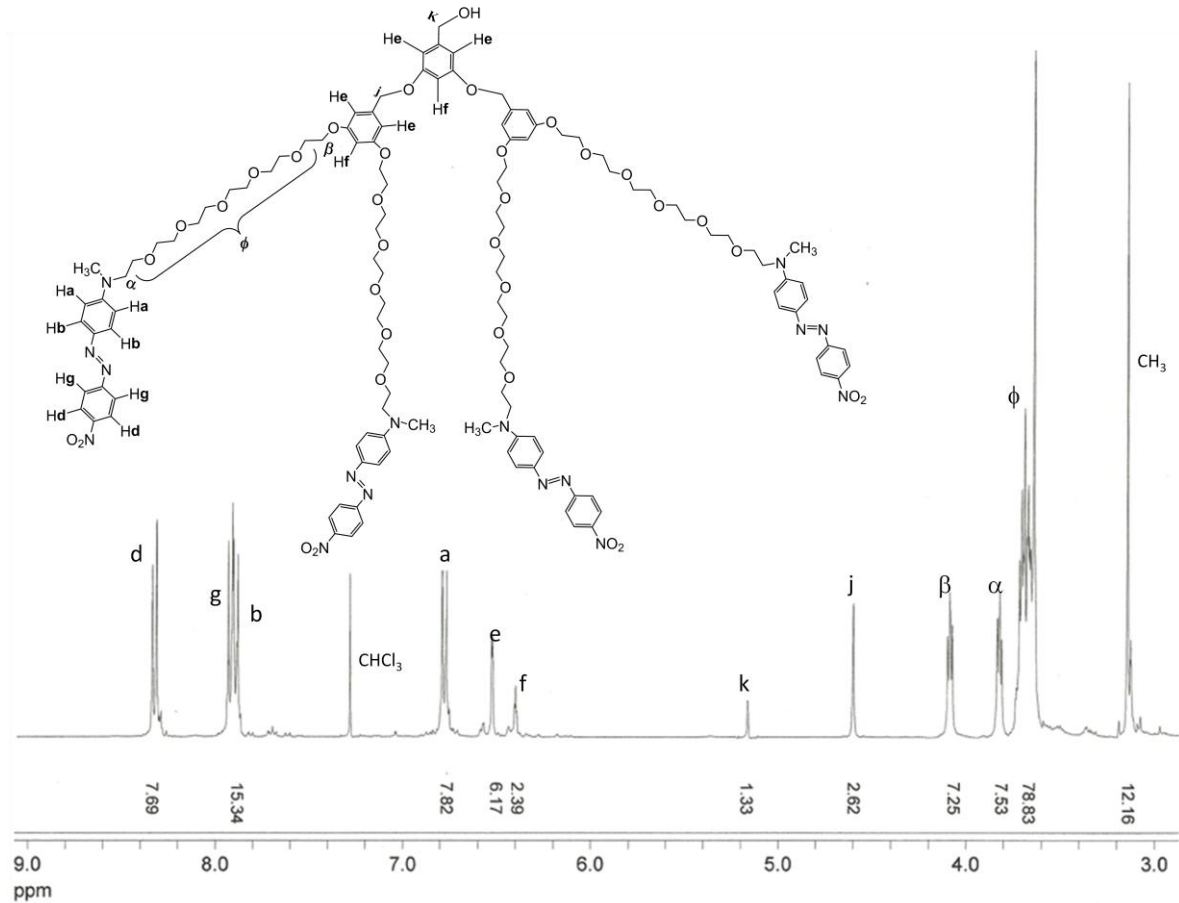


Figura 11 .Espectro ^1H -RMN del dendrón DN2-RED-PEG-6 (compuesto 6H)

En el espectro de ^{13}C -RMN de DN2-RED-PEG-6 (**Figura 12**) se observan 12 señales en la zona aromática 158.03, 158.00, 155.12, 150.21, 145.76, 142.11, 141.98, 141.76, 124.05, 122.31, 120.46, 109.98, 103.98, 103.96, 99.51, 99.01 ppm debidas a los 12 tipos de átomos de carbono aromáticos presentes en la estructura del dendrón. Además, en la zona alifática observamos varias señales alrededor de 69.46 ppm correspondientes a los átomos de carbono ($\text{CH}_2\text{-OR}$), a 69.32, 68.02, 67.01 y 65.98 ppm correspondientes a los átomos de carbonos del grupo OCH_2 , en 63.12 ppm ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 50.18 ppm ($\text{CH}_2\text{-N}$), y 37.98 ppm ($\text{CH}_3\text{-N}$).

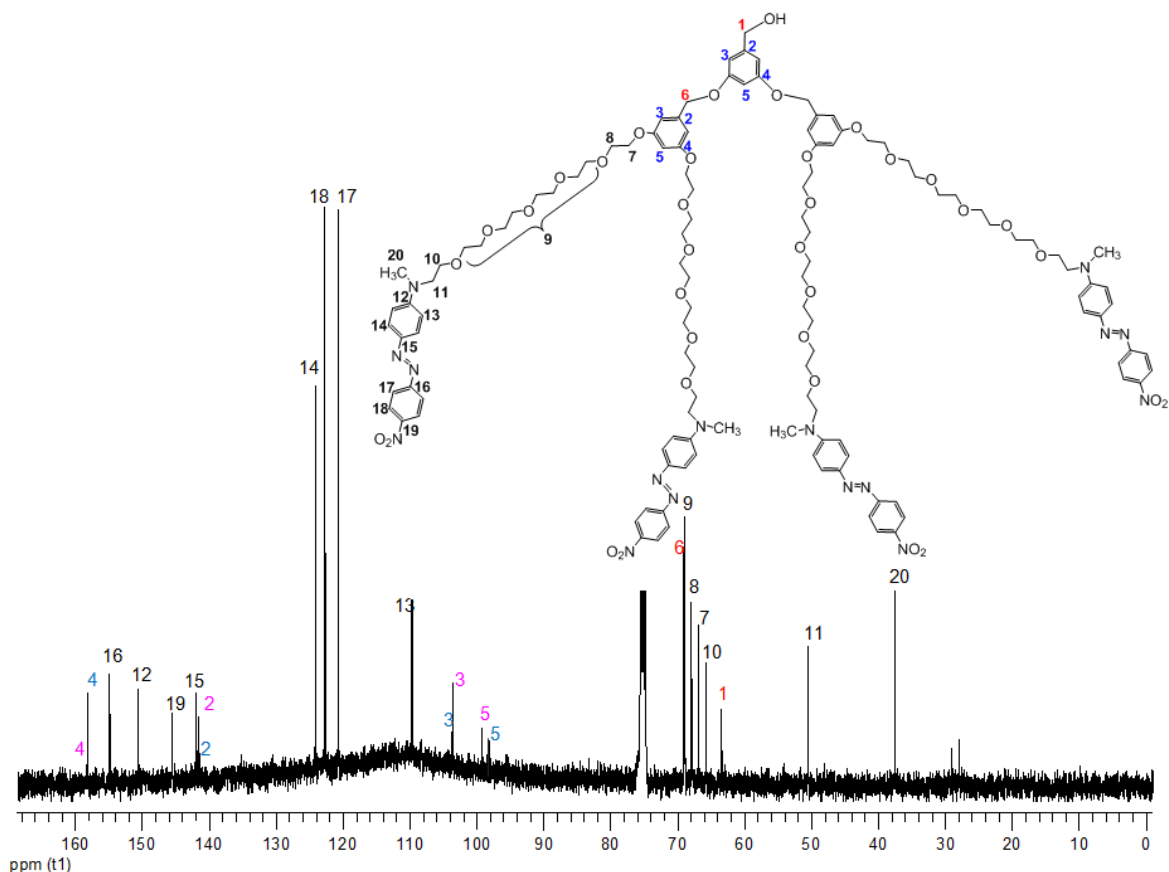


Figura 12. Espectro ^{13}C -RMN del dendrón DN2-RED-PEG-6 (compuesto 6H)

En el espectro de masas obtenido mediante la técnica de MALDI-TOF de este azodendrón de segunda generación (**Figura 13**) se observa en $m/z = 2394.62$ el pico correspondiente al ión molecular. También se observa en $m/z = 1266.38$ el pico del fragmento que se obtiene de la ruptura del enlace C-O en posición bencílica.

Además el pico base se observa en $m/z = 1144.26$ correspondiente al fragmento:

De esta manera se confirma la obtención del dendrón DN2-RED-PEG-4 (**compuesto 4H**).

DISCUSION DE RESULTADOS

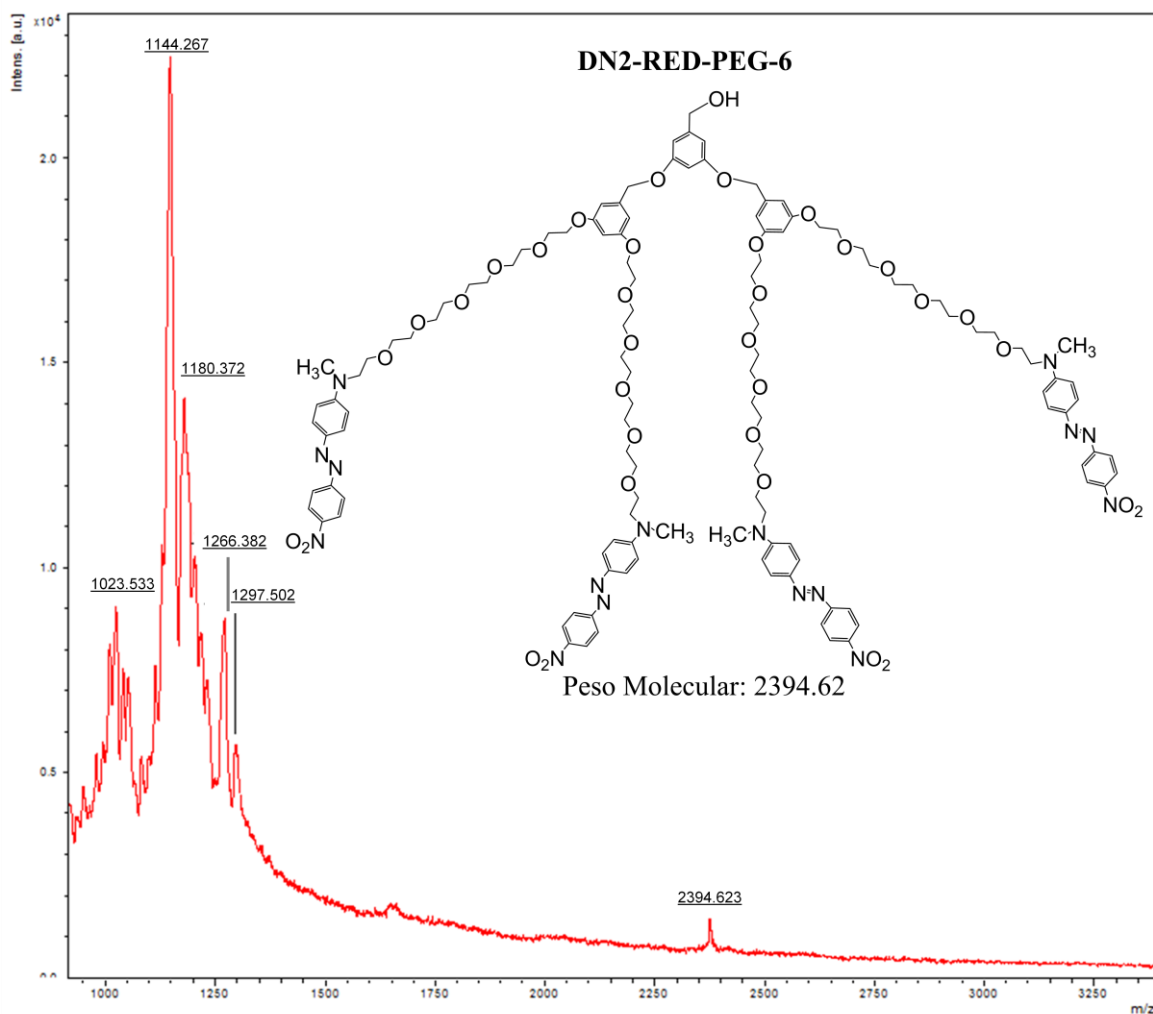


Figura 13. Espectro de masas del dendrón DN2-RED-PEG-6 (compuesto 6H)

Una vez confirmadas las estructuras de los dendrones de primera y segunda generación mediante espectroscopia RMN de ^1H y ^{13}C así como por espectrometría de masas, se procedió a realizar el estudio de sus propiedades ópticas mediante espectroscopia de absorción en el intervalo del UV-vis.

4.3 PROPIEDADES OPTICAS DE LOS AZODENDRONES

Las propiedades ópticas de los azo-dendrones de primera generación DN-RED-PEG-4 y DN-RED-PEG-6 (**compuestos 4G y 6G** respectivamente) y de segunda generación, DN2-RED-PEG-4, y DN2-RED-PEG-6 (**compuestos 4H y 6H** respectivamente), se determinaron mediante espectroscopia de absorción en disolución, en la región del UV-visible comprendida entre 350 y 800 nm.

El espectro de absorción en disolución de CH_2Cl_2 de los azo-colorantes RED-PEG-4 y RED-PEG-6 (**compuestos 4D y 6D** correspondientemente) así como el de los correspondientes azo-dendrones de primera y segunda generación se muestran en la Figura 14. Puede apreciarse que los colorantes RED-PEG-4 y RED-PEG-6 presentan una banda máxima de absorción en $\lambda = 479$ nm. Ya que estos colorantes son amino-nitro sustituidos que pertenecen al grupo de los “pseudoestilbenos”; presentan una sobreposición total de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. Debido a su alto momento dipolar, estos colorantes presentan un elevado carácter de transferencia de carga y son muy sensibles a la polaridad del disolvente, es decir, en disolventes polares la banda de absorción máxima se verá más desplazada hacia el rojo (desplazamiento batocrómico), mientras que en disolventes poco polares, ésta se verá desplazada hacia el azul (desplazamiento hipsocrómico).

Los espectros de absorción de los azo-dendrones DN-RED-PEG-4, DN-RED-PEG-6, DN2-RED-PEG-4 y DN2-RED-PEG-6 se registraron en CH_2Cl_2 y se muestran en la Figura 14. Como se puede observar, tanto los azodendrones de primera como los de segunda generación, presentan un máximo de absorción localizada a $\lambda_{\text{max}} = 481$ nm, es decir, la banda de absorción presenta un ligero desplazamiento a una longitud de onda mayor de más baja energía es decir desplazamiento hacia el rojo o batocrómico, con respecto a los colorantes precursores RED-PEG-4 y RED-PEG-6 los cuales tienen un máximo de absorción a $\lambda_{\text{max}} = 479$ nm; este desplazamiento batocrómico de λ_{max} puede deberse a la influencia del disolvente y

DISCUSION DE RESULTADOS

sustituyentes ya que cuando se tienen disolventes polares se produce un desplazamiento hipsocrómico de las bandas $n-\pi^*$ y $n-\sigma^*$, y un desplazamiento batocrómico de las bandas $\pi-\pi^*$ esto ya que en las transiciones $\pi-\pi^*$ el estado excitado es más polar que el estado fundamental y por lo tanto las interacciones dipolo-dipolo con disolventes polares disminuyen más la energía del estado excitado que la del estado fundamental. Por otro lado al aumentar las unidades de cromóforo en los compuestos iniciales RED-PEG-4 y RED-PEG-6 para obtener una primera y segunda generación esperaríamos que aumente la absorción, sin embargo observamos en el espectro de absorción que esto no se cumple en cuanto a la absorción de los dendrones de primera generación respecto a los de segunda; no obstante esto también depende de la conformación estructural que tengan las moléculas ya que como podemos observar se esperaría que la absorción de los dendrones de segunda generación fuera mayor que la de los dendrones de primera generación debido a que en una segunda generación hay más unidades de cromóforo presentes, pero no ocurre así esto puede deberse a que los dendrones de segunda generación pudieran tener una conformación que les impida tener las unidades de cromóforo visibles, impidiendo que estas unidades de cromóforo absorban la radiación.

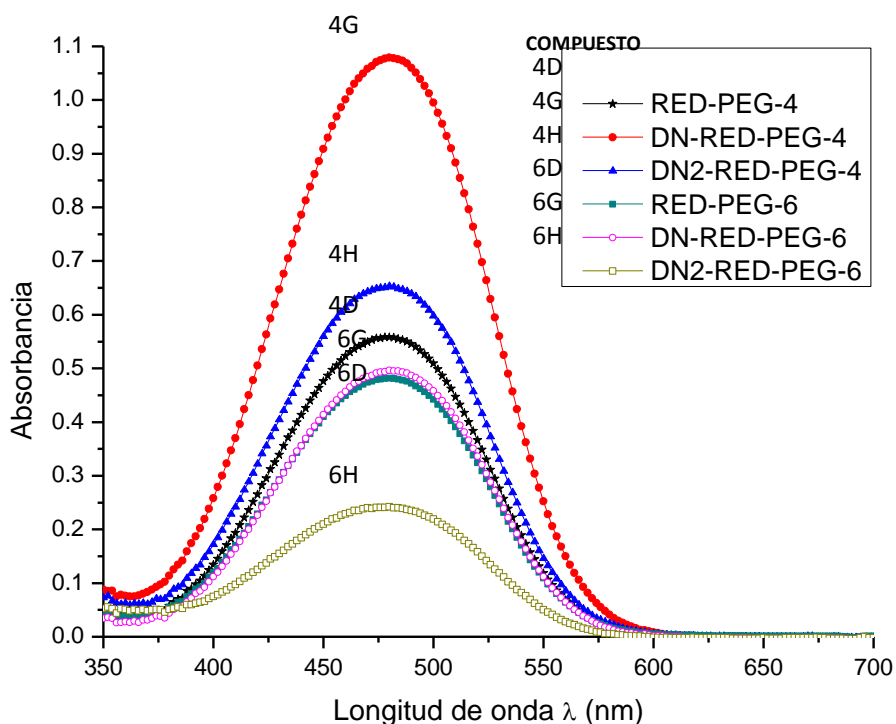


Figura 14. Espectros UV-vis de los colorantes RED-PEG y los azodendrones DN-RED-PEG y DN2-RED-PEG en CH_2Cl_2

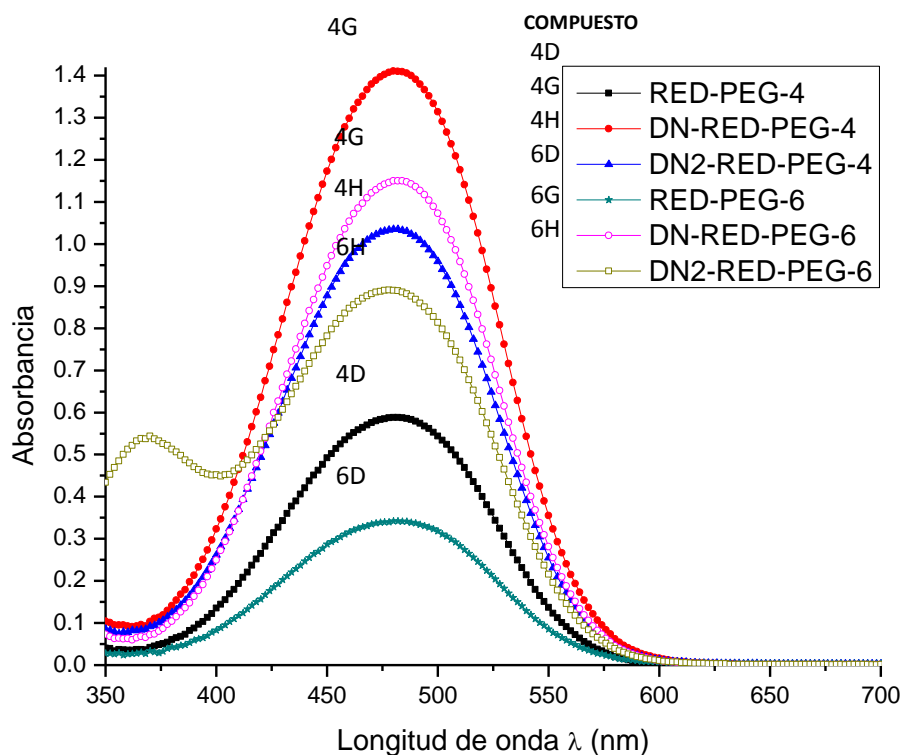
De manera similar, los espectros de absorción de los azo-colorantes RED-PEG-4, y RED-PEG-6 así como el de los correspondientes azodendrones DN-RED-PEG-4, DN-RED-PEG-6, DN2-RED-PEG-4 y DN2-RED-PEG-6 se registraron en **THF** y se muestran en la Figura 15. Como se puede apreciar, los colorantes RED-PEG-4, y RED-PEG-6 presentan un máximo de absorción a $\lambda = 480$ nm, mientras que los espectros de sus respectivos azodendrones de primera y segunda generación, DN-RED-PEG-4, DN-RED-PEG-6, DN2-RED-PEG-4 y DN2-RED-PEG-6, presentan un máximo de absorción localizado en $\lambda = 481$ nm. También en este caso, tanto los azodendrones como los colorantes precursores absorben a la misma longitud de onda, por lo que el entorno no modifica significativamente las propiedades ópticas del cromóforo azobenceno esto puede deberse a la conformación que pudieran tener los dendrones espacialmente.

Por otro lado cabe remarcar que tanto los dendrones de primera generación, DN-RED-PEG-4 y DN-RED-PEG-6) como los de segunda generación (DN2-RED-PEG-4, y DN2-RED-PEG-6) son más solubles en CH_2Cl_2 que en

DISCUSION DE RESULTADOS

THF, por lo que en este segundo disolvente pueden formarse agregados o trazas de éstos. De hecho, en el espectro de absorción de DN2-RED-PEG-6 se observa la presencia de una banda adicional desplazada hacia el azul a 368 nm, que claramente indica la presencia de agregados H* entre los grupos azobenceno en el interior de este dendrón; decimos que esto se debe a la presencia de agregados H ya que según la literatura las asociaciones intermoleculares presentan diferentes propiedades ópticas que una molécula sin asociar, entre estas diferencias esta la aparición o desplazamiento de una banda de absorción hacia el azul o desplazamiento hipsocrómico esto cuando se modifica el disolvente o concentración del mismo, este tipo de desplazamiento es debido a que se beneficia la formación de agregados de este tipo.

* Ver agregados H en anexo 1



DISCUSION DE RESULTADOS

Los dendrones obtenidos en el presente trabajo son excelentes prospectos para la preparación de compuestos fotoactivos. Se podrían emplear para la elaboración de dendrímeros con diferentes núcleos, así como para incorporarlos a diversos sistemas poliméricos y sintetizar polímeros tipo cepillo.

CAPITULO V
CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron exitosamente 4 dendrones tipo Frechet a partir del alcohol 3,5-dihidroxibencilico y los colorantes azoicos RED-PEG-4 y RED-PEG-6; aunque parece haber sido una síntesis sencilla se tuvieron complicaciones como en la síntesis de cualquier nuevo compuesto teniendo que haber buscado las condiciones y reactivos adecuados para la obtención de los 4 dendrones. Dos dendrones fueron de primera generación [(3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-iloxi)fenil)metanol **DN-RED-PEG-4**] y [(3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azanonadecan-19-iloxi)fenil)metanol **DN-RED-PEG-6**] y dos de segunda generación [(3,5-bis(3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-iloxi)benciloxi)fenil)metanol **DN2-RED-PEG-4**], y [(3,5-bis(3,5-bis(2-(4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5,8,11,14,17-pentaoxa-2-azanonadecan-19-iloxi)benciloxi)fenil)metanol **DN2-RED-PEG-6**] estos dendrones fueron obtenidos con rendimientos 45 y 15% para la 1ª y 2ª generación respectivamente. Cabe mencionar que aunque estos rendimientos son muy bajos en la síntesis de dendrímeros estos son los valores que se obtienen generalmente ya que en la síntesis de dendrímeros conforme se hace crecer la generación el rendimiento tiende a ser cada vez más bajo variando entre 10 y 50%.
- La estructura de los intermediarios para la obtención de los derivados RED-PEG-n se confirmó mediante espectroscopia de ^1H y ^{13}C -RMN la cual ésta reportada²⁵. Por otra parte la estructura de los dendrones obtenidos de 1ª y 2ª generación fue verificada también mediante espectroscopias de ^1H y ^{13}C -RMN, y confirmadas mediante espectrometría de masas.
- Se estudiaron las propiedades ópticas de los dendrones obtenidos mediante espectroscopia de absorción en disolución, en el intervalo del UV-vis de 350 a 800 nm. Todos los dendrones obtenidos presentaron

una banda de absorción alrededor de 480 nm, lo cual nos indica que las bandas π - π^* y n - π^* están sobrepuestas mostrando el comportamiento típico de los azobencenos del tipo “pseudoestilbena”.

- En disolución de THF, el dendrón de segunda generación DN2-RED-PEG-6 mostró una banda adicional a 379 nm debida a la formación de agregados H entre los grupos azobenceno en este dendrón, dicha formación de agregados H puede ser afirmada mediante la elaboración de películas Langmuir Blodgett con las cuales podríamos conocer el área que ocupan la o las moléculas presentes.
- Estos dendrones son excelentes prospectos para la preparación de compuestos fotoactivos y se pueden incorporar a diversos sistemas poliméricos para conferir propiedades optoelectrónicas y servir como dispositivos de memoria basados en dendrímeros, activadores basados en sistemas dendríticos, sensores basados en unidades receptoras, así como catalizadores activados o desactivados por la luz.

ANEXO 1

EL FENOMENO DE AGREGACION

La agregación tiene un gran potencial en aplicaciones tecnológicas; por ejemplo, los agregados formados por moléculas de colorantes se usan como fotoconductores, sondas ópticas en membranas, iniciadores en fotopolimerizaciones, materiales ópticos no lineales y más recientemente para almacenaje óptico. El conocimiento que se tiene en estas áreas es de gran ayuda en el desarrollo, diseño y explotación de sistemas artificiales de agregados para el impulso de futuras aplicaciones tanto en la superconductividad como en la conversión de frecuencias ópticas además del procesamiento, transmisión y almacenamiento de información.¹

Un agregado puede definirse como la reunión de dos o más moléculas en un cuerpo formando una segunda especie, pero a falta de una definición adecuada del concepto, éstos pueden considerarse como un “complejo” que presenta espectros de absorción diferentes a los del cromóforo en estado no asociado debido a los nuevos niveles de energía involucrados, la variabilidad de sus geometrías y las manifestaciones que exhiben en sus interacciones con los alrededores. Los colorantes azoicos son moléculas que forman agregados y frecuentemente son utilizados como sondas ópticas.^{2,40}

Los agregados moleculares se clasifican de acuerdo a la orientación relativa de las transiciones dipolares de las moléculas que los constituyen, y pueden ser de tres tipos: tipo H, tipo J u oblicuos (**Figura 1**).³

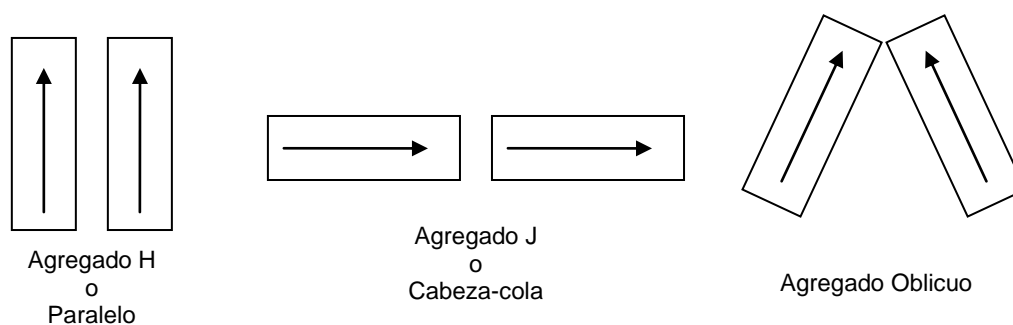


Figura 1. Estructuras geométricas para arreglos de transiciones dipolares

| **Agregación tipo H.** Se presenta cuando los cromóforos están alineados en un arreglo paralelo, el cual al pasar al estado excitado da una transición permitida, mientras que el arreglo antiparalelo presenta una transición prohibida por lo que sólo el primer arreglo es factible. Estos dímeros intermoleculares presentan mayor energía en el estado excitado que el cromóforo no asociado, lo cual produce un desplazamiento de λ_{\max} hacia el azul o efecto hipsocrómico.

Agregación tipo J. Es en la cual los cromóforos están alineados en un arreglo cabeza-cola, el cual al pasar al estado excitado da una transición permitida, mientras que la opción cabeza-cabeza para pasar al estado excitado presenta una transición prohibida, por lo que no es factible. Estos dímeros intermoleculares presentan menor energía en el estado excitado que el cromóforo no asociado, lo cual produce un desplazamiento de λ_{\max} hacia el rojo o efecto batocrómico.

Agregación oblicua. Se presenta cuando los cromóforos se asocian de forma oblicua ya sea de manera cabeza-cabeza o cabeza-cola. Dado que al excitar ambas transiciones están permitidas esto da origen a una división de banda.

GLOSARIO

- Birrefringencia.** Propiedad de ciertos cuerpos, de desdoblar un rayo de luz incidente en dos rayos linealmente polarizados de manera perpendicular entre sí, como si el material tuviera dos índices de refracción distintos.
- Dicroísmo** Tiene dos significados relacionados en el campo de la óptica pero diferentes. La primera es que tiene la capacidad de dividir un haz de luz policromática en diversos haces monocromáticos con distintas longitudes de onda (no confundir con el fenómeno óptico de dispersión refractiva). La segunda se refiere a materiales que al recibir un rayo luminoso con diferentes planos de polarización, absorben en distinta proporción cada uno de ellos tras la reflexión.
- Dispersidad** Es la cifra significativa de la distribución de pesos moleculares en los polímeros y se define como el peso de la muestra deseada entre el promedio de pesos moleculares de las especies presentes.
- Esméctico** Es la estructura en que los grupos *mesogénicos o rígidos* de un compuesto líquido-cristalino se ordenan en dos dimensiones con orientaciones diferentes en dos planos.
- Isotrópico** Es el estado ordenado de las moléculas y se refiere generalmente al estado líquido.
- PAMAM** Dendrímeros PAMAM Poli(amidoamina). Son dendrímeros que se sintetizan con diferentes generaciones desde G0 hasta G10. La mayoría de los dendrímeros PAMAM se suministran como soluciones en metanol para mejorar la estabilidad de almacenamiento de fármacos a largo plazo.
- EOSIN Y** El EOSIN es un compuesto ácido cuya propiedad está basada en su polaridad negativa, lo que le permite enlazarse con constituyentes celulares de carga positiva. Éste colorea componentes y orgánulos celulares pero no los núcleos (que son básicamente ácidos nucleicos

cargados negativamente). Aquellos componentes que se tiñen con eosina son conocidos como ácidofilos o eosinofilos.

AM1

Austin Model 1

La química computacional se emplea para caracterizar y predecir la estructura de los sistemas químicos, estudiando las diferencias de energía entre diferentes estados para explicar propiedades espectroscópicas y mecanismos de reacción a nivel atómico. Los principales métodos utilizados en dichos cálculos son mecánica molecular y mecánica cuántica, el cual incluye métodos semi-empíricos y métodos ab initio. Cada uno de estos métodos optimiza la geometría de los sistemas químicos y proporciona sus mínimos niveles energéticos.

El método AM1 fue desarrollado en la Universidad de Austin Texas por el grupo del Dr. Dejar y es uno de los métodos semi-empíricos más exactos gracias a su parametrización.

PM3

Parametric Method Number 3

Método semi-empírico desarrollado por el Dr. James J.P. Stewart, el cual es una reparametrización del método AM1, la diferencia con este es en cuanto a los valores de los parámetros, ya que estos fueron desarrollados tomando un número más grande de propiedades experimentales de las moléculas. Este método se usa principalmente para moléculas orgánicas.

Cromóforo

Es una sustancia que tiene electrones capaces de absorber energía o luz visible, y excitarse para así emitir color.

¹ J. Schmelzer, G. Ropke, R. Manhnke, *Aggregation Phenomena in Complex Systems*, 1^a Ed. Weinheim FRG 1999.

² T. Kobayashi, *J-Aggregates*, 1^a Ed. Worl Scientific, Singapore 1996.

³ M. Kasha, *Radiation Research*, 1963, 20, 55.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ Vögtle, F. Gestermann, S. Hesse, R. Schwieters, H. Windisch, B. *Prog. Polym. Sc.* **2000**, 25, 987-1041
- ¹ E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle. *Synthesis*. **1978**, 155-158.
- ¹ a) D.A. Tomalia, J. Dewald, M. Hall, S. Martín, P. Smith. *Polym. Sci. Jap. (Kioto)* **1984**, 65., b) D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martín, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117-132.
- ¹ G.R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003-2004.
- ¹ a) C. Wörner, R. Mülhaupt. *Angew. Chem., Int Ed. Engl.* **1998**, 32, 1306-1308.; b) E. M. Brabander Van den Berg, E. W. Meijer. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, 32, 1308-1310.
- ¹ Bosman A.W. Janssen H. M., Meijer E. W. , *Chem Rev.* **1999**, 1665-1688.
- ¹ Grayson S. M., Fréchet J. M. J., *Chem Rev.* **2001**, 1010, 3819-3867.
- ¹ F. Zang, S. C. Zimmerman. *J. A. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5326.
- ¹ T. Kawaguchi, L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. A. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2159-2165
- ¹ J. M. J. Frechet et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4252-4261.
- ¹ E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle. *Synthesis*. **1978**, 155-158.
- ¹ a) D.A. Tomalia, J. Dewald, M. Hall, S. Martín, P. Smith. *Polym. Sci. Jap. (Kioto)* **1984**, 65., b) D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martín, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117-132.
- ¹ G.R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003-2004.

- ¹ A) J. M. J. Fréchet, Y. Jiang, C. J. Hawker, A. E. Philippides. Proc. IUPAC Int. Symp. Macromol. (Seoul). 1989, 19-20.; b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638-7647.
- ¹ Rochon, P.; Gosselin, J.; Natansohn, A.; Xie, S. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 4.
- ¹ Natansohn, A.; Rochon, P.; Gosselin, J.; Xie, S. *Macromolecules.* **1992**, 25, 2268.
- ¹ C.Sánchez, B. Villacampa, R. Cases, R. Alcalá, C. Martínez, L. Oriol, M. Piño. *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 274.
- ¹ S. Freiberg, F. Lagugné-Labarthe, P. Rochon, A. Natansohn. *Macromolecules.* 2003, 36, 2680
- ¹ H. Rau, *Photochemistry and photophysics*, por J. K. Rabek, Ed; CRC Press: Boca Raton, FL, **1990**, 2,119.
- ¹ E. Rivera. *Materiales Avanzados*, **2004**, 2, 23-30.
- ¹ A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139-75.
- ¹ E. Rivera, M. Belletête, A. Natansohn, G. Durocher. *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1076.
- ¹ C. Sourisseau. *Chem Rev.* **2004**, 104, 3851.
- ¹ E. Rivera, M.P. Carreón-Castro, I. Buendía, and G. Cedillo. *Dyes and Pigments.* **2006**, 68, 217.
- ¹ E. Rivera, M.P. Carreón-Castro, R. Salazar R, G. Huerta, C. Becerril, L. Rivera. *Polymer.* **2007**, 48, 3420.
- ¹ E. Rivera, M.P. Carreón-Castro, L. Rodríguez, G. Cedillo, S. Fomine, O.G. Morales-Saavedra. *Dyes and Pigments.* **2007**, 74, 396.
- ¹ J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. *Polymer Handbook*. 4th Ed. New York: John Wiley and Sons; **1999**.
- ¹ G. Iftime G, F. Lagugné-Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**,122, 12646.
- ¹ Momotake, A.; Arai, T. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* **2005**, 5, 1.
- ¹ Bobrovsky, A.; Ponomarenko, S.; Boiko, N.; Shibaev, V.; Rebrov, E.; Muzafarov, A.; Stumpe, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1539.
- ¹ Junge, D. M.; McGrath, D. V. *Chem. Commun.* **1997**, 857.

- ¹ Junge, D. M.; McGrath, D. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4912.
- ¹ Archut, A.; Vögtle, F.; De Cola, L.; Azzellini, G. C.; Balzani, V.; Ramanujam P. S.; Berg, R. H. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 699.
- ¹ Archut, A.; Azzellini, G. C.; Balzani, V.; De Cola, L.; Vögtle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12187.
- ¹ Puntoriero, F.; Ceroni, P.; Balzani, V.; Bergamini, G.; Vögtle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10714.
- ¹ Wang, S.; Advincula, R. C. *Org. Lett.* **2001**, 24, 3831.
- ¹ Wang, S.; Wang, X.; Li, L.; Advincula, R. C. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 9073.
- ¹ J. Schmelzer, G. Ropke, R. Manhnke, *Aggregation Phenomena in Complex Systems*, 1^a Ed. Weinheim FRG 1999.
- ¹ T. Kobayashi, *J-Aggregates*, 1^a Ed. Worl Scientific, Singapore 1996.
- ¹ M. Kasha, *Radiation Research*, 1963, 20, 55.